

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., доцент.

_____ Т.В. Мосунова
« ___ » _____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина
« ___ » _____ 2018 г.

Дикарбоксилаты, диоксиматы и диароксиды триарилсурьмы
с электронодонорными и электроноакцепторными группами
в ароматических лигандах

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.04.01. 2018. 306-03-086. ВКР

Руководитель, д.х.н., проф.

_____ /О.К. Шарутина/
« ___ » _____ 2018 г.

Автор

студент группы ЕТ-241

_____ /А.Н. Ефремов/
« ___ » _____ 2018 г.

Нормоконтролер, д.х.н., проф.

_____ /Д.Г. Ким/
« ___ » _____ 2018 г.

Челябинск 2018

РЕФЕРАТ

Ефремов А.Н. Дикарбоксилаты, диоксиматы и диароксиды триарилсурьмы с электронодонорными и электроноакцепторными группами в ароматических лигандах – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2018. – 107 с., 64 ил., 6 табл., библиогр. список – 107 наим., 3 прил.

Трис(4-метилфенил)сурьма, *трис*(4-фторфенил)сурьма, *трис*(3-фторфенил)сурьма, оксимы, фенолы, карбоновые кислоты, диароксиды триарилсурьмы, диоксиматы триарилсурьмы, дикарбоксилаты триарилсурьмы, *трет*-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются реакции *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы с карбоновыми кислотами, фенолами и оксимами в присутствии органического окислителя.

Цель работы – синтез и изучение строения дикарбоксилатов, диоксиматов и диароксидов триарилсурьмы с электронодонорными и электроноакцепторными группами в ароматических лигандах.

Для достижения цели решены следующие задачи:

- проведен поиск, обобщение и анализ литературных источников, посвященных синтезу и строению органических соединений пятивалентной сурьмы;
- синтезированы исходные триарильные соединения сурьмы;
- изучены реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с карбоновыми кислотами, оксимами и фенолами в диэтиловом эфире в присутствии органического окислителя – *трет*-бутилгидропероксида;
- идентифицированы полученные соединения ;
- установлена структура 38 соединений методом рентгеноструктурного анализа, выявлено влияние различных заместителей в ароматических лигандах на строение координационного узла атома сурьмы.

Для идентификации синтезированных соединений использованы метод ИК-спектроскопии и рентгеноструктурный анализ.

Область применения: отработанные методики позволяют использовать реакции окислительного присоединения как эффективный метод синтеза дикарбоксилатов, диоксиматов и диароксидов *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы в лабораторной практике.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 СТРОЕНИЕ И СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	10
1.1 Строение органических соединений сурьмы(V).....	10
1.2 Методы синтеза диароксидов триорганилсурьмы.....	21
1.3 Методы синтеза диоксиматов триорганилсурьмы.....	26
1.4 Методы синтеза дикарбоксилатов триорганилсурьмы.....	29
2 ДИКАРБОКСИЛАТЫ, ДИОКСИМАТЫ И ДИАРОКСИДЫ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ В АРОМАТИЧЕСКИХ ЛИГАНДАХ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ).....	33
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	51
3.1 Синтез <i>трис</i> (4-метилфенил)сурьмы.....	51
3.2 Синтез <i>трис</i> (4-фторфенил)- и <i>трис</i> (3-фторфенил)сурьмы.....	52
3.3 Синтез диароксидов <i>трис</i> (4-метилфенил)-, <i>трис</i> (4-фторфенил)- и <i>трис</i> (3- фторфенил)сурьмы.....	52
3.4 Синтез диоксиматов <i>трис</i> (4-метилфенил)-, <i>трис</i> (4-фторфенил)- и <i>трис</i> (3- фторфенил)сурьмы.....	54
3.5 Синтез дикарбоксилатов <i>трис</i> (4-метилфенил)-, <i>трис</i> (4-фторфенил)- и <i>трис</i> (3-фторфенил)сурьмы.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	60
ABSTRACT.....	69
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	86
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	96

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее внимание к химии органических соединений сурьмы связано с тем, что они находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, компонентов катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Например, некоторые органические производные сурьмы (V), а именно дикарбоксилаты и диоксиматы трифенилсурьмы, проявляют биологическую активность, в частности обладают противоопухолевым действием. Весьма эффективны сурьмаорганические соединения в качестве катализаторов тонкого органического синтеза. Так иодид тетрафенилсурьмы является катализатором в реакциях конденсации оксиранов с изоцианатами или карбодиимидами.

В последние годы особое внимание уделяется разработке методов синтеза органических соединений сурьмы(V) общей формулы Ar_3SbX_2 . Такие производные можно получать по реакциям замещения. Этот метод синтеза предусматривает получение прекурсоров, которые затем используются для синтеза целевого продукта. Недостатками такого метода являются многостадийность, последующее выделение целевого продукта и его очистка от примесей, в результате чего выход продукта снижается. Более привлекательным методом синтеза соединений общей формулы Ar_3SbX_2 является реакция окислительного присоединения. Этот метод имеет ряд преимуществ: одностадийность, мягкие условия проведения реакции, высокий выход и чистота целевого продукта. Именно по этим причинам реакции окислительного присоединения являются перспективными в синтезе органических соединений сурьмы(V).

Соединения пятивалентной сурьмы представляют особый интерес и с точки зрения строения. Молекулы соединений типа Ar_3SbX_2 имеют, как правило, тригонально-бипирамидальную координацию центрального атома. Однако встречаются соединения с более сложным строением координационного полиэдра. При этом координационное число атома сурьмы может достигать 9.

Целью данной работы является синтез и изучение строения дикарбоксилатов, диоксиматов и диароксидов триарилсурьмы с электронодонорными и электроноакцепторными группами в ароматических лигандах..

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- 1) синтезировать *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьму;
- 2) изучить реакции триарилсурьмы с фенолами, оксимами и карбоновыми кислотами;
- 3) идентифицировать полученные соединения: определить температуру плавления, записать ИК-спектры;
- 4) используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить структуру полученных соединений;

5) установить влияние заместителей в арильных лигандах на координационный полиэдр атома сурьмы.

Новизна данной работы заключается в том, что в отличие от фенильных производные, имеющие заместители в ароматических кольцах, являются мало изученными соединениями. Выбор объектов исследования был обусловлен наличием заместителей в арильных лигандах при атоме сурьмы, имеющих противоположные индуктивные эффекты. Особый интерес представляет выявление особенностей строения этих соединений и установление влияния различных заместителей в арильных лигандах на строение координационного узла атома сурьмы.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, библиографического списка и приложений.

Во введении формулируется цель и задачи исследования, обосновываются актуальность и новизна выбранной темы.

Литературный обзор посвящен анализу структурного разнообразия соединений пятивалентной сурьмы и методам синтеза диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов триарилсурьмы.

В экспериментальной части приводятся подробные методики синтеза триарилсурьмы, диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов триарилсурьмы, их характеристики.

Обсуждение результатов включает в себя анализ результатов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований, обсуждение синтеза триарилсурьмы и целевых соединений, сравнительную характеристику основных геометрических параметров полученных структур.

Материалы выпускной квалификационной работы опубликованы в следующих научных статьях и тезисах докладов научных конференций:

1 Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of Tri(*p*-tolyl)antimony Diaroxides / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Vol. 86, No. 5. – P. 1212–1214. doi: 10.1134/S107036321605042X.

2 Шарутин, В.В. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[ON=CHC₆H₄(Br-2)]₂ и *p*-Tol₃Sb(ON=CHC₄H₃O)₂ • PhH / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.47. №8. – С. 145–149.

3 Sharutin, V.V. Benzene Solvates of Tris(4-Fluorophenyl)antimony Diaryloxides (4-FC₆H₄)₃Sb(OAr)₂ • 1/2PhH (Ar = C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4, C₆H₃Br₂-2,4). Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2016. – Vol. 42, No. 11. – P. 737–741. doi:10.1134/S1070328416110087.

4 Sharutin, V.V. Syntheses and Structures of Tris(*para*-Tolyl)-, Tris(3-Fluorophenyl)-, and Tris(4-Fluorophenyl)antimony Dioximates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – Vol. 43, No. 8. – P. 526–534. doi: 10.1134/S1070328417080073.

5 Sharutin, V.V. Tris(*para*-Tolyl)- and Tris(4-Fluorophenyl)antimony Diaroxides: Syntheses and Structures / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – Vol. 43, No. 9. – P. 565–572. doi: 10.1134/S1070328417090081.

6 Sharutin, V.V. Tris(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, R.V. Reshetnikova, E.V. Lobanova, A.N. Efremov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62, No. 11. – P. 1450–1457. doi: 10.1134/S003602361711016X.

7 Sharutin, V.V. Tris(3-Fluorophenyl)antimony Derivatives (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆H₃Br₂-2,4)₂, (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆Cl₅-2,3,4,5,6)₂ and (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₄(NO₂-2)]₂: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov, P.V. Andreev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 63, No. 2. – P. 164–169. doi: 10.1134/S0036023618020195.

8 Sharutin, V.V. μ_2 -Oxobis[(aroxo)tris(*para*-tolyl)antimony]: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 63, No. 3. – P. 343–348. doi: 10.1134/S0036023618030208.

9 XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т.: сборник тезисов докладов. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – Т.1. – 544 с.

10 X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017»: сборник тезисов докладов. – СПб.: СПбГУ. Институт химии, 2017. – 586 с.

11 XX Молодежная школа-конференция по органической химии: сборник тезисов докладов. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2017. – 269 с.

12 Sviridov Readings 2018: 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 10–13 April, 2018: Bool of Abstracts. – Minsk: Krasiko-Print, 2018. - 220 p.

13 Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В.А. Кузнецова, Екатеринбург, 25–27 апр. 2018 г. – Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та, 2018. – 458 с.

1 СТРОЕНИЕ И СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Благодаря совершенствованию метода и техники рентгеноструктурного анализа, а также других физических методов исследования, было установлено, что структуры органических производных сурьмы(V) удивительно разнообразны. Наряду с соединениями, в которых атом сурьмы имеет координацию тригональной бипирамиды, встречаются соединения с тетраэдрической, квадратно-пирамидальной, октаэдрической, пентагонально-бипирамидальной координацией [1].

Сурьма является элементом 15 группы 5 периода Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. На внешнем электронном слое атома сурьмы находится пять валентных электронов ($5s^2p^3$), что обуславливает характерную валентность III и V. Вакантные $5d$ -орбитали с невысокой энергией, которые способны участвовать в образовании дативных связей, а также относительно большой размер атома расширяют возможности для образования химических связей. Исходя из строения валентной оболочки, атом сурьмы может иметь координационные числа 3, 4, 5 или 6. Известны также соединения с координационными числами 7 и 9 [1].

Согласно модели ОЭПВО координация ковалентных связей вокруг атома зависит от полного числа электронных пар в валентной оболочке атома, включая также неподеленные пары. Их координация определяется максимальным взаимным удалением друг от друга [2].

1.1 Структура органических соединений сурьмы(V)

В органических соединениях пентавалентной сурьмы координация электронных пар вокруг центрального атома может быть как тригонально-бипирамидальной, что идеально согласуется с теорией ОЭПВО, так и тетраэдрической, тетрагонально-пирамидальной, пентагонально-бипирамидальной [1].

Тетраэдрическое строение имеют соединения сурьмы (V), содержащие кратные связи типа $Sb=Y$ ($Y - C, O, S, N$) (рисунок 1.1). Тетраэдр имеет, как правило, искаженное строение, так как две электронные пары двойной связи занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи. [3, 4, 5].

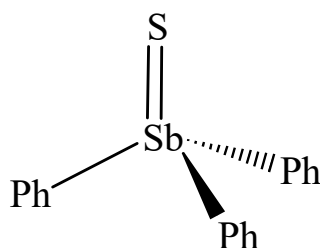


Рисунок 1.1 – Структура сульфида трифенилсурьмы

Строение тетраэдра присуще не только молекулам типа $X_3Sb=Y$ (см. рисунок 1.1), но и катионам, например $[Ph_4Sb]^+$ (рисунок 1.2), и цвиттер-ионам (рисунок 1.3) [5, 6].

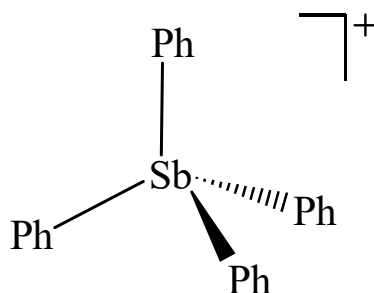


Рисунок 1.2 – Строение катиона $[Ph_4Sb]^+$

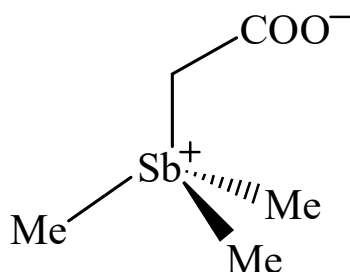


Рисунок 1.3 – Строение бетаина $Me_3Sb^+CH_2C(O)O^-$

Пять электронных пар вокруг атома пентавалентной сурьмы имеют координацию тригональной бипирамиды, экваториальные и аксиальные положения в которой неэквивалентны (рисунок 1.4). Аксиальные вершины имеют три ближайших соседа, расположенных под углами 90° , а экваториальные вершины – только два ближайших соседа, расположенных под углом 90° , и еще два под углом 120° . Вследствие этого в аксиальных положениях имеется меньше свободного пространства, чем в экваториальных. Чтобы свести к минимуму перекрывание соседних электронных пар, домены аксиальных связей удаляются от центрального остова атома сурьмы по сравнению с доменами экваториальных связей в равновесной структуре. Поэтому аксиальные связи длиннее экваториальных [3].

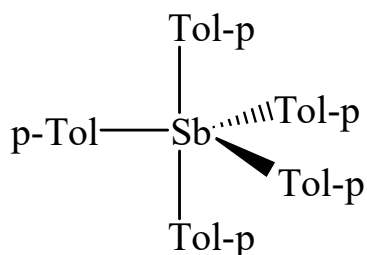


Рисунок 1.4 – Строение молекулы $p-Tol_5Sb$

Как правило, все пентаорганические соединения сурьмы(V) имеют тригонально-бипирамидальную координацию центрального атома. В том случае, когда лиганды имеют различную электроотрицательность, менее электроотрицательные лиганды с более объемистыми доменами предпочитают находиться в экваториальных положениях, а более электроотрицательные лиганды направляются в более «тесные» аксиальные положения. В качестве примера можно привести триметил-бис(1-пропинил)сурьму, где в аксиальных положениях находятся более электроотрицательные пропинильные группы, что идеально согласуется с теорией ОЭПВО (рисунок 1.5). С данной теорией согласуется и строение молекулы диметилтрифенилсурьмы, где нарушается симметричное расположение лигандов (рисунок 1.6). Аксиальные положения в данной молекуле занимают два фенильных лиганда, а метильные группы, как менее электроотрицательные, располагаются в экваториальной плоскости [7, 8].

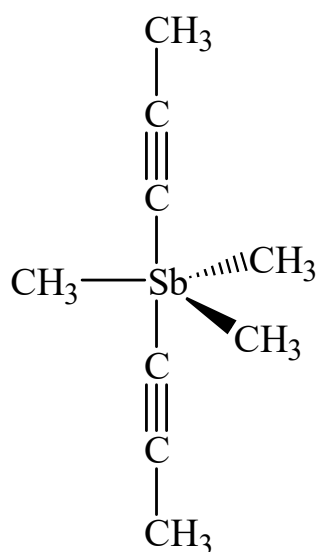


Рисунок 1.5 – Строение триметил-бис(1-пропинил)сурьмы

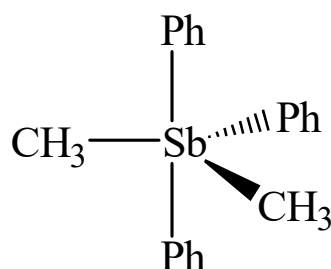


Рисунок 1.6 – Строение диметилтрифенилсурьмы

Соединения сурьмы с пятью ковалентными связями обычно существуют в форме тригональной бипирамиды, но для координационного числа пять характерно также геометрическое окружение тетрагональной пирамиды [9, 10].

Такую геометрию могут иметь пентаарильные производные сурьмы в твердой фазе. Ярким примером служит пентафенилсурьма Ph_5Sb (рисунок 1.7), хотя даже и в этом случае заметно искажение в сторону тригонально-бипирамидальной координации. Валентные углы CSbC , равные 147° и 163° , сравнимы с углами 120° и 180° тригональной бипирамиды. Это означает, что энергии двух структур – тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды – очень близки. Обмен между аксиальными и экваториальными заместителями, для которого требуется только изменение валентных углов (псевдовращение Берри), имеет низкий барьер активации. Однако конфигурация приближенно квадратной пирамиды получает преимущество в кристалле из-за межмолекулярных взаимодействий и, возможно, кулоновского отталкивания лигандов, в частности фенильных групп. Интересно отметить, что молекула пентафенилсурьмы в кристаллосольвате с циклогексаном имеет тригонально-бипирамидальную структуру. При этом не наблюдается контактов между молекулами циклогексана и пентафенилсурьмы, способных изменить координацию центрального атома [2, 4, 11].

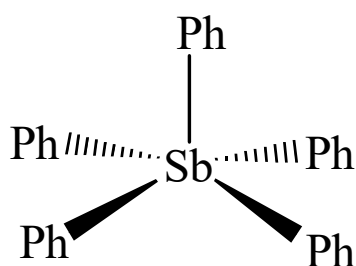


Рисунок 1.7 – Структура молекулы пентафенилсурьмы

Производные сурьмы общей формулы R_4SbX (X – электроотрицательный лиганд, R – органический радикал) имеют тригонально-бипирамидальное строение с различной степенью искажения в том случае, когда связь Sb-X ковалентная полярная. Лиганд X всегда находится в аксиальном положении. В случае соединений с ионной связью, катион $[\text{R}_4\text{Sb}]^+$ представляет собой тетраэдр (см. рисунок 1.2). Наиболее отчетливо прослеживается переход от тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы к тетраэдрической в ряду галогенидов тетраарилсурьмы, например, таких как Ph_4SbCl , Ph_4SbBr , Ph_4SbI . Прочность связи Sb-X в данном ряду уменьшается, следовательно, структура соединений Ph_4SbHal приближается к ионной [5, 12, 13, 14].

Влияние природы галогена на тип связывания в полной мере проявляется в иодиде $[(\mu\text{-фторо})\text{гексафенил-бис}(n\text{-толил})\text{дисурьмы}]$ (рисунок 1.13). Соединение построено из иодид-анионов и комплексных димерных катионов с мостиковым атомом фтора $[\text{Ph}_3(p\text{-Tol})\text{SbFSb}(p\text{-Tol})\text{Ph}_3]^+$. Несмотря на то, что соединение имеет ионный характер, атомы сурьмы имеют координацию тригональной бипирамиды, в аксиальных положениях которой находятся атом фтора и фенильные группы [15].

Установлено, что строение галогенидов тетраарилсурьмы определяется также природой органических лигандов при центральном атоме сурьмы.

Примером может служить фторид тетраметилсурьмы, который в отличие от галогенидов тетраарилсурьмы, имеет полимерное строение $(Me_4SbF)_n$ с фторидными мостиками. Атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую конфигурацию. Влияние органических радикалов также влияет на склонность фрагмента SbC_4 переходить из одной конфигурации в другую. Так, переход в конфигурацию тетраэдра в большей степени проявляется в галогенидах тетраалкилсурьмы, чем тетраарилсурьмы. Это связано с тем, что катион $[Alk_4Sb]^+$ более устойчив по сравнению с катионом $[Ar_4Sb]^+$ [5,16].

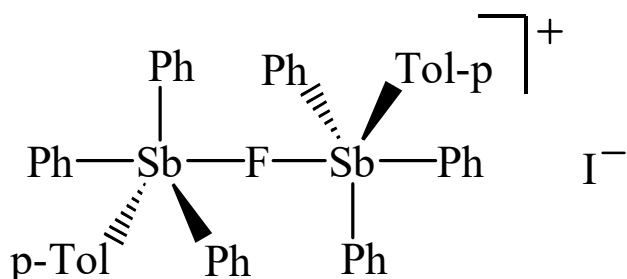


Рисунок 1.13 – Строение иодида $[(\mu\text{-фторо})\text{гексафенил-бис}(n\text{-толил})\text{дисурьмы}]$

К соединениям типа R_4SbX относятся также гидроксиды, пероксиды, алкоксиды, ароксиды, оксиматы, карбоксилаты, фосфинаты, сульфонаты, α -цианамиды, O,O -диалкилдитиофосфаты тетраорганилсурьмы. Данные соединения имеют строение искаженной тригональной бипирамиды. Однако, например, в ферроценилкарбоксилате тетрафенилсурьмы $Ph_4SbOC(O)Fc$ карбоксилатный лиганд является хелатирующим и симметрично координируется на атом сурьмы атомами кислорода, вследствие чего атом сурьмы приобретает координацию искаженного октаэдра (рисунок 1.14) [5, 17].

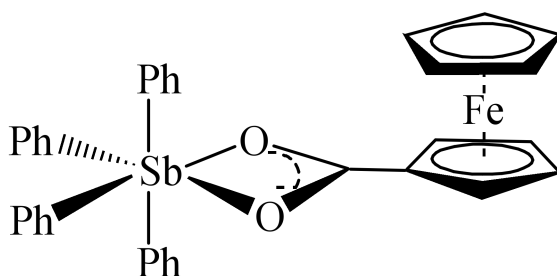


Рисунок 1.14 – Строение ферроценилкарбоксилата тетрафенилсурьмы

Сильно искаженную тригонально-бипирамидальную координацию имеют сульфонаты, например, молекула $Ph_4SbOSO_2C_{10}H_7-2$, в которой суммы углов экваториальной плоскости не превышают 350° , средние значения валентных углов $C_{акс}SbC_{экр}$ немногим больше 100° , а углов $OSbC_{акс}$ – меньше 80° (рисунок 1.15). Поэтому можно полагать, что в кристалле данного соединения присутствуют катионы $[Ph_4Sb]^+$ и сульфонатные анионы [5, 18].

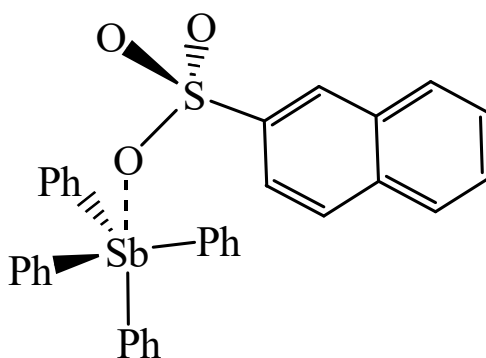


Рисунок 1.15 – Строение $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7-2$

Тригонально-бипирамидальную координацию атома сурьмы имеют производные общей формулы R_3SbX_2 , где X – монодентатный лиганд. Лиганды X в соединениях такого строения занимают аксиальные положения. Искажение координационного полиэдра значительно меньше, чем в производных R_4SbX с таким же лигандом. Наиболее подробно структурно охарактеризованы дигалогениды триорганилсурьмы – одни из первых соединений сурьмы, которые исследовались методом рентгеноструктурного анализа. Молекулы этих соединений имеют мало искаженную конфигурацию тригональной бипирамиды с атомами галогена в аксиальных положениях. Однако существуют случаи, когда в зависимости от строения органического заместителя координация атома сурьмы в дигалогенидах может быть квадратно-пирамидальной или октаэдрической. Например, наличие в экваториальной плоскости молекулы дихлорида бифенил-2,2'-диил-фенилсурьмы $\text{Ph}(\text{C}_{12}\text{H}_8-2,2')\text{SbCl}_2$ хелатирующего бифенильного лиганда определяет искаженное квадратно-пирамидальное расположение лигандов вокруг центрального атома (рисунок 1.16). Вклад квадратной пирамиды в данную структуру составляет 92 %. Примером молекулы с искажением тригонально-бипирамидальной геометрии в сторону октаэдрической может служить дихлорид [(2-N,N-диметиламинометил)фенил]бис(*n*-толил)сурьмы, в котором наблюдается сокращение расстояний между атомом сурьмы и азота за счет внутримолекулярных взаимодействий (рисунок 1.17) [5, 19, 20, 21].

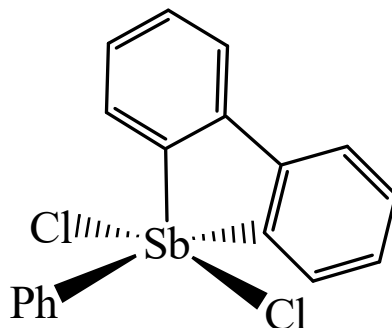


Рисунок 1.16 – Строение дихлорида бифенил-2,2'-диил-фенилсурьмы

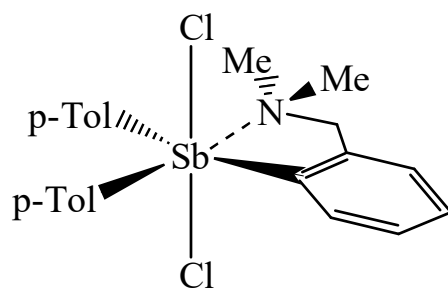


Рисунок 1.17 – Строение дихлорида [(2-N,N-диметиламиноэтил)фенил]бис(*n*-толил)сурьмы

Геометрию тригональной бипирамиды имеют, помимо дигалогенидов, и молекулы других дипроизводных триорганилсурьмы. К таким соединениям относятся дигидроксиды, диалкоксиды, диароксиды, диоксиматы, дикарбоксилаты, дисульфонаты, диизоцианаты, диизотиоцианаты триорганилсурьмы. Одними из наименее структурно охарактеризованных соединений данного ряда являются диароксиды триорганилсурьмы. Координационный полиэдр атомов сурьмы в диароксидах триарилсурьмы искажен в незначительной степени, а изменение углов и длин связей не имеет закономерного характера. Однако, например, наличие внутримолекулярных взаимодействий между атомами сурьмы и карбонильными атомами кислорода окси-*n*-хиноновых лигандов в молекуле бис[(2,4,5-триизопропил-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)окси](трифенил)стиборана приводит к значительному искажению геометрии полиэдра, повышая формально координационное число атома сурьмы до 7 (рисунок 1.18). Диоксиматы триорганилсурьмы представлены более широким рядом соединений, чем диароксиды. Характерной особенностью диоксиматов является то, что аксиальные заместители располагаются ближе к центральному атому сурьмы, а экваториальные дальше [5, 22].

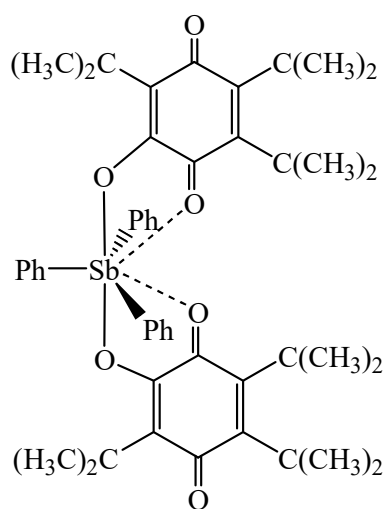


Рисунок 1.18 – Строение бис[(2,4,5-триизопропил-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)окси](трифенил)стиборана

Наиболее хорошо изученными с точки зрения строения являются дикарбоксилаты триорганилсурьмы. Искажение тригонально-бипирамидальной координации центрального атома во многом определяется природой кислотного остатка. В основном наблюдается отклонение экваториальных углов от идеального значения (120°), другие же углы при центральном атоме практически не отличаются от теоретических. Известно, что карбоксилатные лиганды в данных соединениях могут проявлять бидентатные свойства, повышая координационное число атома сурьмы до 6. Однако такое наблюдается не всегда. Примером может служить молекула диферроценилкарбоксилата трифенилсурьмы, в которой ферроценилкарбоксилатные лиганды не проявляют бидентатных свойств, в отличие от аналогичного лиганда в ферроценилкарбоксилате тетрафенилсурьмы [5, 17].

Помимо органических производных пятивалентной сурьмы общей формулы R_3SbX_2 существуют также производные типа R_3SbXY , в которых присутствуют различные электроотрицательные заместители (X и Y). Геометрическое строение данных соединений аналогично вышеописанным производным, в которых лиганды X располагаются симметрично относительно экваториальной плоскости. В зависимости от природы заместителей X и Y наблюдается искажение координационного полиэдра атома сурьмы в большую или меньшую сторону. Так в иодиде *трис*(2,6-диметилфенил)гидроксисурьмы катион $[(2,6-Me_2C_6H_3)_3Sb(OH)]^+$ имеет искаженную тетраэдрическую координацию центрального атома (рисунок 1.19). За счет гидроксильной группы такой катион является более устойчивым, чем в иодидах тетраалкилсурьмы [5, 23].

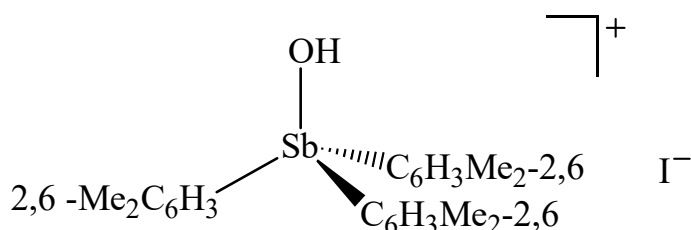


Рисунок 1.19 – Строение иодида *трис*(2,6-диметилфенил)гидроксисурьмы

Наличие потенциальных координирующих центров в лигандах иногда приводит к образованию внутримолекулярных контактов с атомом сурьмы. Например, в молекуле хлоротрифенил(хинолин-2-карбоксилато-N,O)сурьмы карбоксилатный лиганд координируется на атом сурьмы не карбонильным атомом кислорода, а посредством атома азота арильного радикала (рисунок 1.20) [5, 24].

Из соединений общей формулы R_2SbX_3 , структурно охарактеризованы только галогениды. Атомы галогена располагаются в аксиальных положениях тригональной бипирамиды, а экваториальные позиции занимают атомы углерода и атом галогена, что согласуется с теорией ОЭПВО. Экваториальные связи в соединениях данного типа короче аксиальных, а углы $C_{эКВ}SbC_{эКВ}$ превышают идеальный угол 120° , что также не противоречит теории ОЭПВО [5].

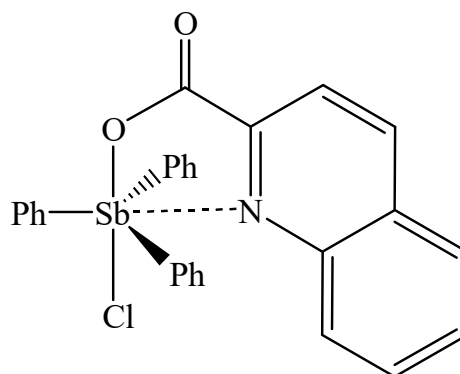


Рисунок 1.20 – Строение хлоротрифенил(хинолин-2-карбоксилато-N,O)сурьмы

Выше рассматривались соединения пятивалентной сурьмы, где лиганд X являлся монодентатным. Однако координационному числу 5 соответствуют также производные общей формулы R_3SbL и $RSbL_2$, где L – бидентатный лиганд, а также соединения типа R_2SbL , где лиганд L тридентатный [5].

Координация атома сурьмы в комплексах типа R_3SbL , где L – O,O'-, S,S'-, N,S- или N,O-бидентатные лиганды, является промежуточной между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой со значительным вкладом последней. Хелатные лиганды как правило занимают экваториальные положения квадратной пирамиды или экваториальную и аксиальную позиции тригональной бипирамиды. Примером может служить трифенилкатехолатосурьма, в которой O,O'-бидентатный лиганд располагается в экваториальной плоскости искаженной квадратной пирамиды (рисунок 1.21) [5, 25].

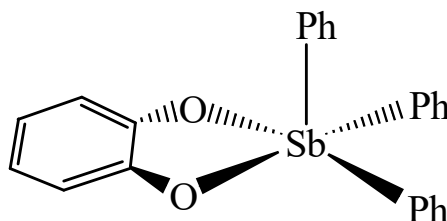


Рисунок 1.21 – Строение трифенилкатехолатосурьмы

К производным пятивалентной сурьмы типа $RSbL_2$ относятся несколько структурно охарактеризованных комплексов с O,O'- и C,O-бидентатными лигандами L. Данные комплексы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию центрального атома с органическим заместителем R в экваториальном положении. Например, в молекуле бис(пинаколато-O,O')-пара-толилсурьмы $p\text{-TolSb}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$, бидентатные лиганды, атомы кислорода которых расположены в аксиальных и экваториальных плоскостях, являются структурно эквивалентными и имеют одинаковые геометрические параметры. Комплексы типа R_2SbL с тридентатным лигандом L аналогичны по строению комплексам общей формулы $RSbL_2$.

Триденатный лиганд при этом занимает аксиальную и две экваториальные позиции тригональной бипирамиды [5, 26].

Атом пятивалентной сурьмы с координационным числом 6 будет иметь окружение электронных пар в форме октаэдра. В правильных октаэдрических комплексах все шесть лигандов и все шесть связей эквивалентны. Однако полная симметрия правильно октаэдра наблюдается не всегда. Даже в тех случаях, когда все лиганды являются химически эквивалентными, часто наблюдается искажение октаэдра либо за счет электронных эффектов центрального атома, либо за счет сил окружения. В случае растяжения или сжатия одной оси X–Sb–X по сравнению с двумя другими наблюдается тетрагональное искажение. Результатом полного нарушения эквивалентности всех трех осей является ромбическое искажение. Если же октаэдр сдавлен или растянут вдоль оси, соединяющей центры двух противоположных треугольных граней, то имеет место тригональное искажение [10].

К соединениям с таким строением относятся многие анионы, например, анион $[\text{SbMe}_6]^-$ в комплексе гексаметилантимоната лития с практически идеальной формой октаэдра (*цис*-углы равны $90,0 - 90,5^\circ$) (рисунок 1.22) [5, 8].

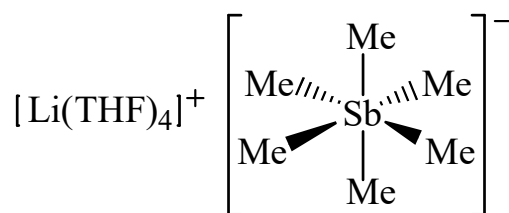


Рисунок 1.22 – Строение аниона $[\text{SbMe}_6]^-$

В молекулах общей формулы Ar_4SbL и Ar_3SbL с би- и триденатным лигандом L соответственно атом сурьмы гексакоординирован. Примерами комплексов с биденатными лигандами могут служить N,N-диалкилдитиокарбаматы, 8-оксихинолинаты, β -дикетонаты тетраарилсурьмы (рисунок 1.23). Хелатирующие лиганды располагаются в экваториальной плоскости искаженного октаэдра. К комплексам типа Ar_3SbL относятся, например, диолаты триарилсурьмы, в которых аксиальные положения занимают атом углерода арильного радикала и атом кислорода карбонильной группы, а в экваториальных позициях располагаются два атома углерода и два атома кислорода диолатного цикла [5, 8, 27].

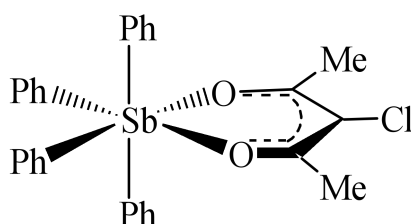


Рисунок 1.23 – Строение $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CClC}(\text{Me})\text{O}]$

К соединениям сурьмы (V) с КЧ = 6 относятся донорно-акцепторные комплексы. Такие комплексы представляют собой соединения, имеющие либо четыре лиганда, один из которых бидентатный, либо пять монодентатных, два или три из которых являются галогенами. В качестве донорных молекул в таких комплексах могут выступать OSMe_2 , ONC_5H_5 , NC_5H_5 , OPPh_3 , H_2O , NCCH_3 , располагающиеся чаще всего в аксиальном положении, как, например, в комплексе $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 \cdots \text{OH}_2$ (рисунок 1.24) [2, 5, 9, 28, 29].

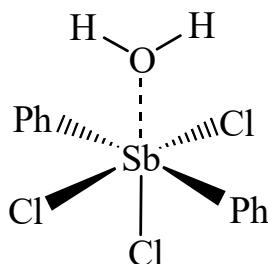


Рисунок 1.24 – Строение $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 \cdots \text{OH}_2$

Комплексы с высокими координационными числами часто являются стереохимически нежесткими. Для атомов с координационным числом 7 существуют три правильные геометрические формы: пентагональная бипирамида, конфигурация, получаемая из октаэдра, в котором одна из граней растянута для расположения на ней седьмого лиганда, и конфигурация, получаемая по тому же принципу из тригональной призмы. В таких структурах не все длины связей одинаковы. В качестве примера соединения гептакоординированной сурьмы(V) можно привести хлоридифенил-бис(2-метилбензоато-О,О')сурьму $\text{Ph}_2\text{SbCl}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2})_2$ (рисунок 1.25). Конфигурация этой молекулы представляет собой немного искаженную пентагональную пирамиду, в аксиальных положениях которой располагаются атомы углерода двух фенильных групп, а экваториальные позиции занимают четыре атома кислорода двух карбоксилатных лигандов и атом хлора. Значения экваториальных углов сильно отличаются от идеального значения 72° [5, 10, 30].

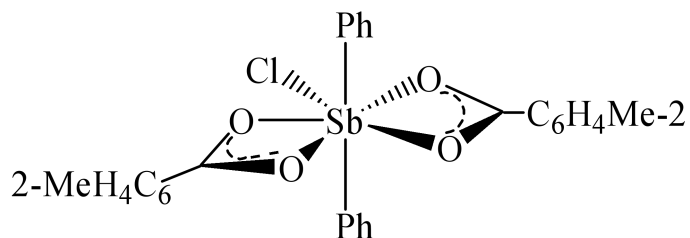


Рисунок 1.25 – Строение $\text{Ph}_2\text{SbCl}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2})_2$

Координационное число 9 характеризуется лишь одной симметричной геометрией: трехшапочная тригональная призма. К соединениям с данным типом

координации лигандов относится единственный комплекс сурьмы (V) $\text{PhSb}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_4$ (рисунок 1.26). Четыре ацетатных лиганда проявляют бидентатные свойства, координируясь на атом сурьмы [10, 31].

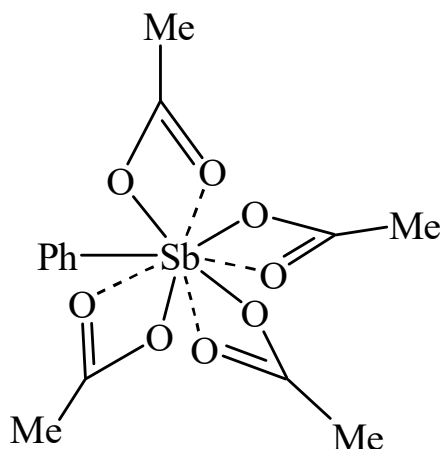


Рисунок 1.26 – Строение $\text{PhSb}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_4$

Таким образом, повышение координационного числа атома сурьмы достигается за счет внутримолекулярной координации с гетероатомами или за счет полидентатности лигандов.

1.2 Методы синтеза диароксидов триорганилсурьмы

К основным методам синтеза диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов триорганилсурьмы относятся методы, основанные на реакциях замещения лигандов в соединениях пентавалентной сурьмы, и методы, в основе которых лежит реакция окислительного присоединения.

Синтез диароксидов триорганилсурьмы по реакции замещения из дигалогенидов триорганилсурьмы приведен в работе [32]. Синтез проводится в несколько стадий. Первая стадия предполагает получение прекурсора, в качестве которого чаще всего выступает дихлорид или дибромид триорганилсурьмы. В большинстве случаев дигалогениды триорганилсурьмы синтезируют обработкой триорганилсурьмы галогенами (схема 1.1) [32–35].

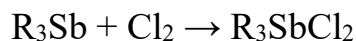


Схема 1.1

Однако существуют и другие способы. Например, дихлорид триарилсурьмы можно получить взаимодействием триарилсурьмы с хлоридами таллия(III) и меди(II) (схема 1.2) [36–38]:

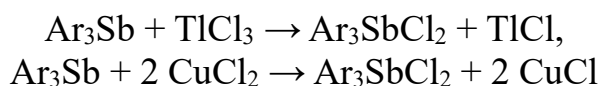


Схема 1.2

Получение дибромида триарилсурьмы аналогичными методами требует охлаждения реакционной смеси, так как данное соединение не устойчиво при комнатной температуре [36].

Дихлорид триорганилсурьмы также получается окислением триарилсурьмы 1,4-бензохиноном, *n*-толуолохиноном и 1,4-нафтохиноном в эфире с последующей обработкой соляной кислотой. Так данный способ использовался, например, при синтезе дихлорида трифенилсурьмы (схема 1.3) [39]:

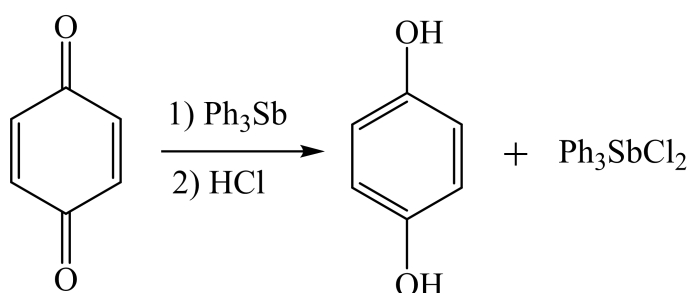


Схема 1.3

Получение прекурсоров возможно также при окислении триарилсурьмы дигалогенидами ртути [40], трихлоридом железа [41] и хлоридом сурьмы(V) [42].

Вторая стадия синтеза диароксидов триорганилсурьмы включает в себя взаимодействие полученного дигалогенида триорганилсурьмы с ароксидом натрия, выделение целевого продукта и его очистку от примесей (схема 1.4) [32]:

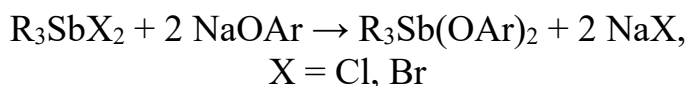


Схема 1.4

Диалкоксиды триорганилсурьмы получают в растворе соответствующего спирта [43, 44]. Модификацией метода является взаимодействие дигалогенида триорганилсурьмы со спиртом в бензоле при пропускании через раствор сухого аммиака, метиламина или триметиламина, как это приведено на схеме 1.5 [45]:

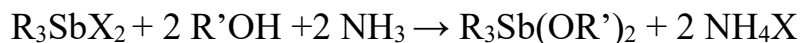


Схема 1.5

В качестве прекурсоров для синтеза диалкоксидов триорганилсурьмы также могут быть использованы алкоксиды тетраорганилсурьмы. Так, метоксид тетрафенилсурьмы получают взаимодействием пентафенилсурьмы и безводного метанола при кипячении в течение нескольких часов в приборе, защищенном от влаги воздуха. Дальнейшее кипячение спиртового раствора метокситетрафенилсурьмы в течение 5 недель приводит к образованию соответствующего алкоксида трифенилсурьмы (схема 1.6) [46, 47]:

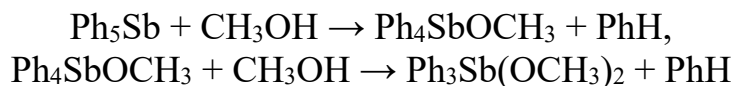


Схема 1.6

Для того чтобы увеличить скорость деарилрования в реакционную смесь добавляют соответствующий алкоксид натрия. Данный метод использовался для изучения направления и скорости деарилрования соединений общей формулы (*p*-XC₆H₄)Ph₃SbOR (X = H, CH₃, OCH₃, Br, NO₂; R = CH₃, *n*-C₄H₉). При этом реакция протекает по двум направлениям и с различными скоростями в зависимости от природы заместителя X (схема 1.7) [32]:

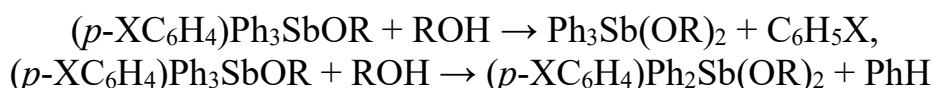


Схема 1.7

Окисление триорганилсурьмы пероксидом водорода по схеме 1.8 приводит к образованию, в зависимости от объема органического радикала при атоме сурьмы, оксидов или дигидроксидов – еще одних прекурсоров [48, 49]:



Схема 1.8

Дальнейшее взаимодействие оксида или дигидроксида с фенолом или спиртом в соотношении 1 : 2 приводит соответственно к образованию диароксидов или диалкоксидов триорганилсурьмы (схема 1.9) [50, 51]:

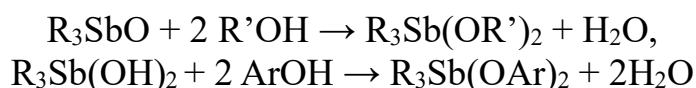


Схема 1.9

Получение оксида триарилсурьмы возможно также при окислении

триорганилсурьмы кислородом воздуха [32], пероксидом третичного бутила [52, 53], пероксодисульфатом калия [54], π -комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу [55].

Для целенаправленного получения дигидроксида триарилсурьмы окисление триарилсурьмы пероксидом водорода проводят в присутствии щелочи по схеме 1.10 [32]:



Схема 1.10

Метод окислительного присоединения, разработанный позднее, основан на реакции триорганилсурьмы с окислителем в присутствии кислоты НХ [56, 57]. В качестве кислоты НХ в синтезе диароксидов триорганилсурьмы выступают соответственно фенолы. Данный метод синтеза реализуется в одну стадию, не требует жестких условий протекания реакции, характеризуется чаще всего высоким выходом и чистотой целевого продукта. В качестве окислителя могут выступать, например, пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид. Реакции проводят преимущественно в среде диэтилового эфира или ароматических углеводородов, при этом мольное соотношение реагентов триорганилсурьма : окислитель : фенол должно быть 1:2:1 (схема 1.11) [58–61]:

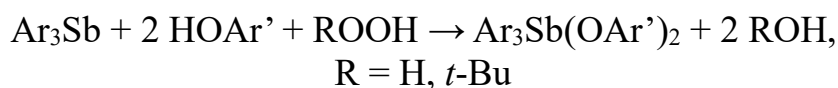


Схема 1.11

Ключевой особенностью данного метода синтеза диароксидов триарилсурьмы является то, что строение целевого продукта зависит от мольного соотношения реагентов и природы заместителей в феноле. Так взаимодействие триарилсурьмы, фенола и окислителя при мольном соотношении 1:1:1 протекает по схеме 1.12 и приводит к образованию биядерного комплекса сурьмы общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbOAr}')_2\text{O}$, содержащим мостиковый атом кислорода. Образование данного продукта зачастую объясняется гидролизом диароксида триарилсурьмы [62].

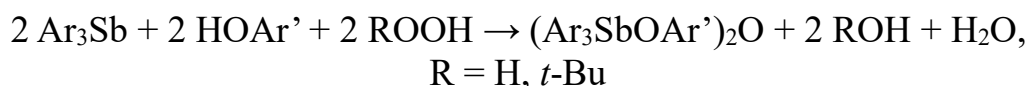


Схема 1.12

Нарушение мольного соотношения в данном случае приводит к образованию смеси продуктов, состоящей из диароксида триарилсурьмы и μ -оксобис(ароксо)триарилсурьмы (схема 1.13) [63, 64]:

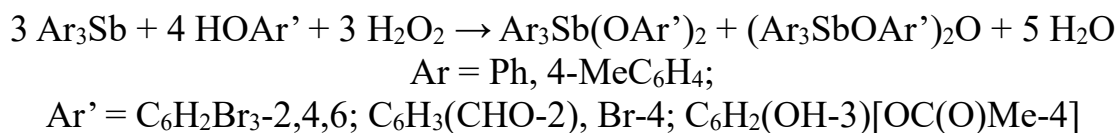


Схема 1.13

Взаимодействие триорганилсурьмы с диоксибензолами приводит к тому, что в реакцию вступают обе гидроксигруппы с образованием соединений более сложного строения, чем диароксиды триорганилсурьмы (схема 1.14) [65]:

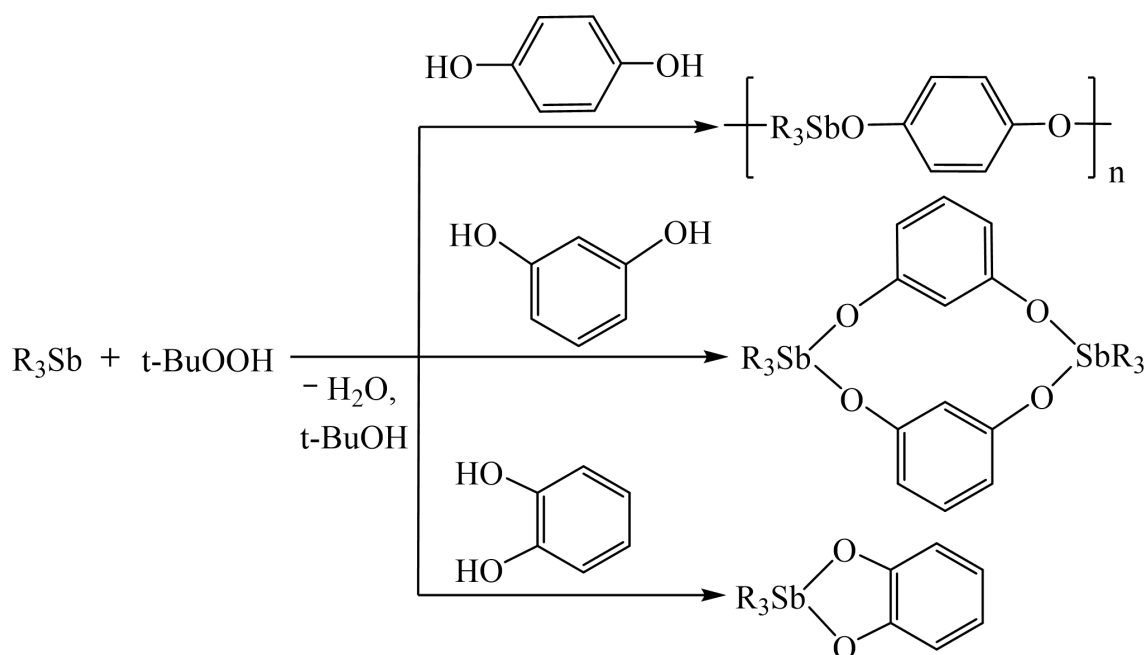


Схема 1.14

При использовании в качестве НХ кислоты фенолов, содержащих объемные электроноакцепторные группы в *орто*- и *пара*-положениях, при мольном соотношении реагентов 1:1:1, наблюдается образование только лишь μ -оксобис(ароксо)триарилсурьмы, как это видно на схеме 1.15. В качестве таких групп могут выступать, например, бром в 2,4,6-трибромфеноле, нитрогруппа в 2,4-динитрофеноле и другие [66, 67].

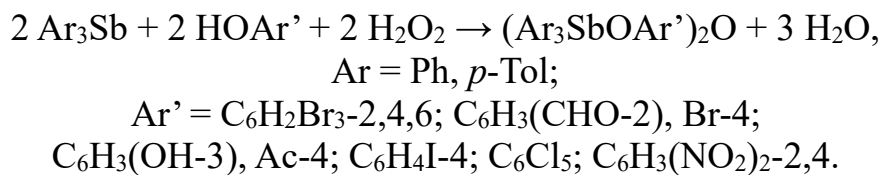


Схема 1.15

Если в реакционную смесь изначально ввести избыток окислителя, например, пероксида водорода, как это было сделано авторами работы [68], то в качестве продукта реакции получают тетраядерный сурьмаорганический пероксид $(Ar_2SbO)_4(O_2)_2$, в состав которого феноксидные группы не входят (схема 1.16). Предположительно, это происходит в результате деструкции и окисления соединения с мостиковым атомом кислорода.

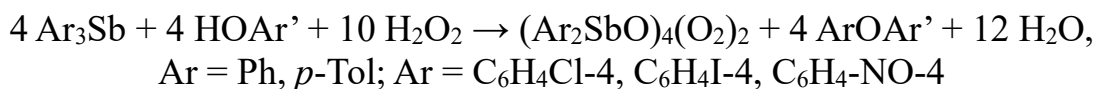


Схема 1.16

1.3 Методы синтеза диоксиматов триорганилсурьмы

Методика синтеза диоксиматов триорганилсурьмы по реакции замещения дигалогенидов была предложена авторами работ [69, 70]. Синтез прекурсоров проводился посредством взаимодействия триорганилсурьмы и галогена в растворе [32–35]. Завершающей стадией синтеза является взаимодействие дигалогенида триорганилсурьмы с оксиматом натрия или с самим оксимом в присутствии триэтиламина. Реакции проводились в среде бензола по схеме 1.17:

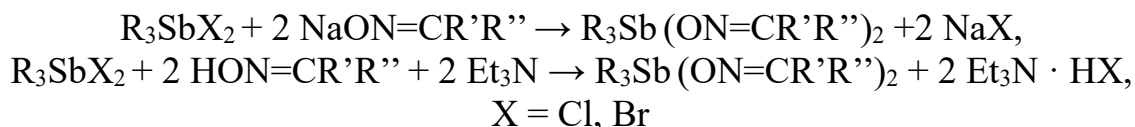


Схема 1.17

Использование оксимата натрия или триэтиламина приводит к выпадению осадка галогенида натрия или образованию соли третичного амина из бензольного раствора, что в дальнейшем способствует более простому выделению целевого продукта [71, 72]. Синтез диоксиматов триорганилсурьмы также может быть осуществлен в три стадии. Первая стадия – синтез дигалогенида триорганилсурьмы по вышеприведенной методике, вторая – получение диметоксида триорганилсурьмы, третья – взаимодействие второго промежуточного продукта с оксимом (схема 1.18) [70]:

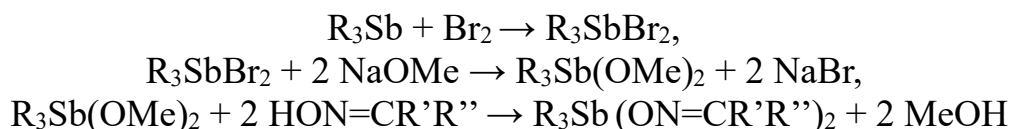


Схема 1.18

Диоксиматы триарилсурьмы могут быть непосредственно получены в одну

стадию из пентаарилсурьмы и оксима при мольном соотношении 1:2 в ароматическом растворителе в жестких условиях (90–100 °С, 1–5 ч) (схема 1.19) [73, 74]:

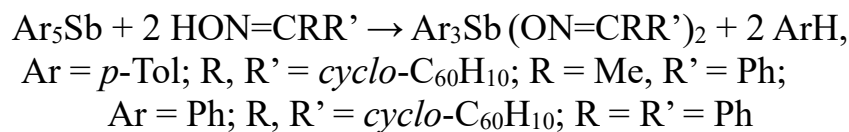


Схема 1.19

Пентаарилсурьма даже в жестких условиях полностью не реагирует по схеме 1.19, о чем свидетельствует наличие примесей оксимата тетраарилсурьмы в продуктах реакции. Действительно, если реакцию проводить при комнатной температуре или сократить время нагревания, то в качестве продукта реакции будет выступать оксимат тетраарилсурьмы, как это было установлено в работе [73]. Из этого следует, что оксиматы тетраарилсурьмы также могут применяться для синтеза диоксиматов триарилсурьмы, что и было представлено в работе [74] (схема 1.20):

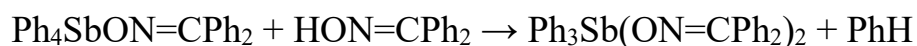


Схема 1.20

Вторым важным методом синтеза диоксиматов триорганилсурьмы является метод, в основе которого лежит реакция окислительного присоединения. Данный метод впервые был применен в работах [75, 76]. Реакции протекают при комнатной температуре в растворе диэтилового эфира при мольном соотношении триарилсурьмы, оксима и окислителя 1:2:1 (схема 1.21):

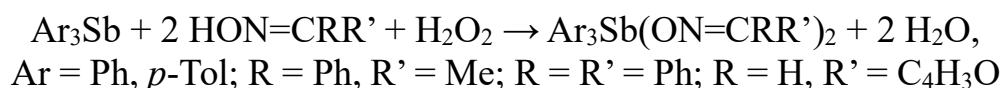


Схема 1.21

В работах [57, 77] синтез диоксиматов триорганилсурьмы проводился в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в растворе сухого диэтилового эфира. Выходы целевых продуктов достигали 95 %. Взаимодействие триорганилсурьмы, оксима и *трет*-бутилгидропероксида приведено на схеме 1.22:

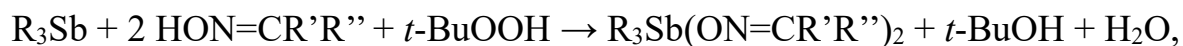


Схема 1.22

Однако при соблюдении мольного соотношения реагентов есть случаи, когда образуется два сурьмаорганических продукта. Так, при взаимодействии трифенилсурьмы или три(*n*-толил)сурьмы с оксимом бензофенона в присутствии пероксида водорода наряду с *бис*(бензофеноноксиматом) трифенилсурьмы или *бис*(бензофеноноксиматом) три(*n*-толил)сурьмы, образуются соединения ангидридного строения: μ -оксо-*бис*[(бензофеноноксимато)трифенилсурьма] или μ -оксо-*бис*[(бензофеноноксимато)три(*n*-толил)сурьма] (схема 1.23) [73]:

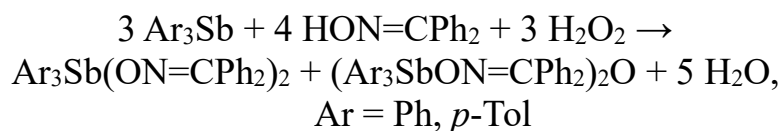


Схема 1.23

Взаимодействие триарилсурьмы, оксима и окислителя в соотношении 1:1:1 приводит к образованию продукта μ -оксо*бис*(оксимато)триарилсурьмы, в котором оксиматные лиганды и мостиковый атом кислорода занимают аксиальные положения тригональной бипирамиды атома сурьмы (схема 1.24) [78]:

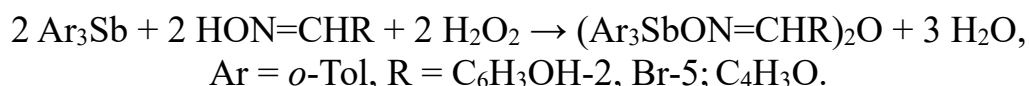


Схема 1.24

Однако в реакции трифенилсурьмы с фурфуральдоксимом получается μ -оксо-*бис*[(фурфуральдоксимато)трифенилсурьма], в которой оксиматные лиганды проявляют бидентатные свойства, координируясь на атомы сурьмы кислородом и азотом оксимной группы с образованием бицикло[2.2.1]гептанового фрагмента [79].

В отличие от диароксидов диоксиматы триарилсурьмы являются гидролитически устойчивыми соединениями, и получение продукта мостикового строения обуславливается образованием промежуточного соединения несимметричного строения $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})\text{ON}=\text{CR}'\text{R}''$, которое является неустойчивым и подвергается межмолекулярной дегидратации [32, 73].

Независимо от соотношения реагентов (1:1:1 или 1:2:1) взаимодействие *трис*(5-бром-2-метоксифенил)- или три(*мета*-толил)сурьмы с 2-гидроксибензальдоксимом в присутствии H_2O_2 приводит к образованию *бис*(μ_3 -2-оксисбензальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-*бис*(диарил сурьмы) (схема 1.25).

2-Гидроксибензальдоксим в данной реакции проявляет себя как бифункциональное соединение, дополнительно координируясь атомом азота на атом сурьмы. Наряду с окислением триарилсурьмы также происходит ее деарилирование, приводя, в конечном счете, к соединению сурьмы с координационным числом 6 [77, 80]:

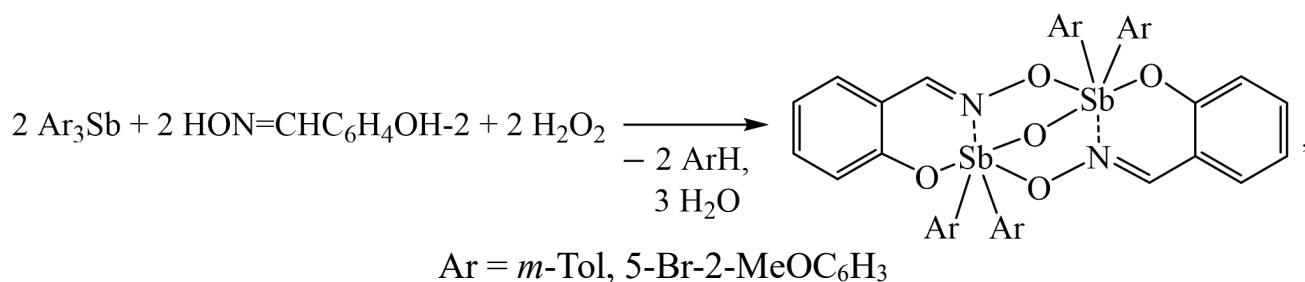


Схема 1.25

1.4 Методы синтеза дикарбоксилатов триорганилсурьмы

Синтез дикарбоксилатов триорганилсурьмы по реакциям замещения из дигалогенидов триорганилсурьмы приведен в работах [81–84], однако в каждой из них имеются свои особенности. Так, авторы работы [81] предлагают два метода синтеза. Первый метод заключался во взаимодействии дихлорида триорганилсурьмы с калиевой солью карбоновой кислоты в бензольном растворе в присутствии краун-эфира (схема 1.26). Аналогичный метод приведен в работе [83], однако синтез проводился в толуоле в атмосфере азота. Второй метод синтеза заключался в кипячении бензольного раствора дихлорида триорганилсурьмы с карбоновой кислотой в присутствии акцептора хлороводорода – Et_3N (схема 1.27):

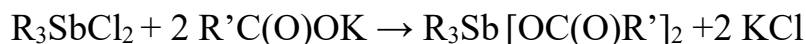


Схема 1.26

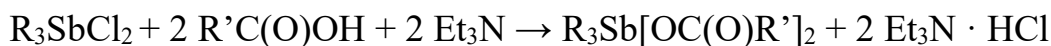


Схема 1.27

Авторами работы [84] в качестве дигалогенида триорганилсурьмы был взят дибромид тририлсурьмы, а реакция проведена с кислотой в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина при комнатной температуре.

Бис(2-феноксипропионаты) триарилсурьмы были получены по реакции замещения дихлорида триарилсурьмы с 2-феноксипропионовой кислотой в щелочном растворе метанола при нагревании с последующей очисткой фильтрованием (схеме 1.28). Полученные соединения были перекристаллизованы из смеси растворителей дихлорметан – петролейный эфир (объемн. 3:1) [82].

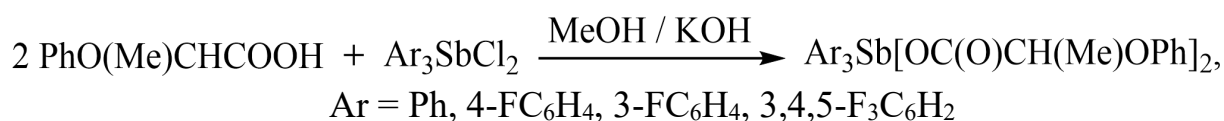


Схема 1.28

Дикарбоксилаты триорганилсурьмы также могут быть получены взаимодействием оксида (схема 1.29) или дигидроксида триорганилсурьмы (схема 1.30) с избытком кислоты при нагревании и последующей перекристаллизацией из бензина, лигроина или петролейного эфира [85, 86]:

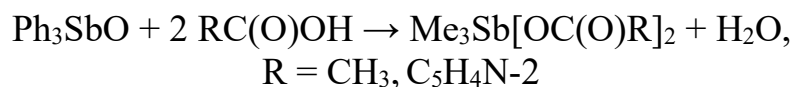


Схема 1.29

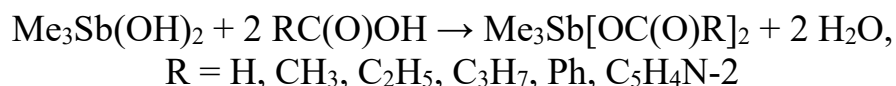


Схема 1.30

Наиболее широкое распространение среди методов синтеза дикарбоксилатов триорганилсурьмы получил метод, основанный на реакции окислительного присоединения. Данный метод был предложен в 1976 году Тепе с сотрудниками и заключался в реакции трифенилсурьмы со смесью, состоящей из уксусной кислоты и ее ангидрида (2:1), в присутствии пероксида водорода. Выход диацетата трифенилсурьмы составил 85 % (схема 1.31) [87]:

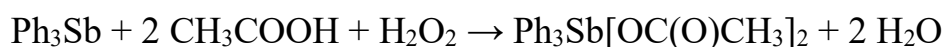


Схема 1.31

Авторам работ [88, 89] установлено, что взаимодействие триорганилсурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в бензоле или диэтиловом эфире так же приводит к образованию дикарбоксилатов триорганилсурьмы с высоким выходом. Мольное соотношение реагентов 1:2:1 соответственно (схема 1.32):

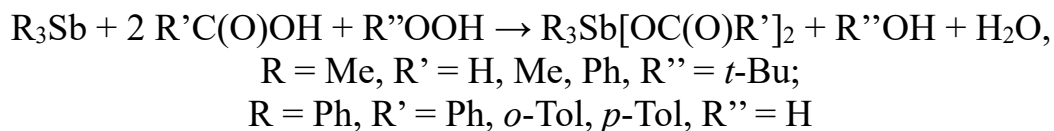


Схема 1.32

Образование соединений ангидридного строения с карбоксилатными лигандами по реакции окислительного присоединения не характерно, однако существование таких соединений доказано методом рентгеноструктурного анализа в работах [90, 91]. По мнению авторов, образование соединений с мостиковым атомом кислорода определяется стерическими факторами: объемом

арильных лигандов при атоме сурьмы и радикала R карбоновой кислоты (схема 1.33):

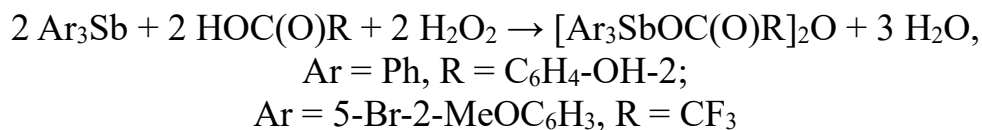


Схема 1.33

В качестве окислителя в реакциях окислительного присоединения могут выступать и сами карбоновые кислоты, содержащие атомы галогена в α-положении (схема 1.34) [40], кислород воздуха (схема 1.35) [92], пероксид бензоила (схема 1.36) [2]:

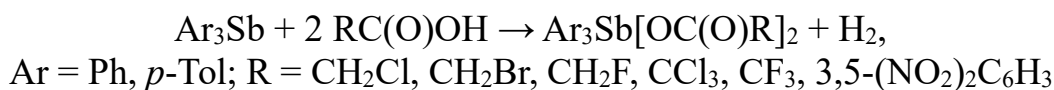


Схема 1.34

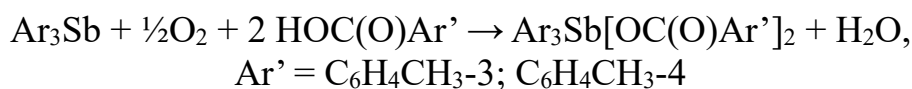


Схема 1.35



Схема 1.36

Использование карбоксилатов свинца(IV) в качестве окислителей, приводит к образованию смеси карбоксилатов свинца(II), свинца(IV) и дикарбоксилата трифенилсурьмы. Реакции проводят в хлороформе при комнатной температуре по схемам 1.37 и 1.38. По данной методике получены диацетат трифенилсурьмы с выходом 83 %, дипропионат трифенилсурьмы (56 %) и диизобутират трифенилсурьмы (49 %) [93]:



Схема 1.37

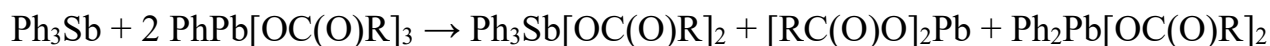


Схема 1.38

Авторы работы [94] получали диацетат три(*o*-толил)сурьмы встряхиванием бензольного раствора триарилсурьмы с эквимолярным количеством ацетата ртути, что приводило к быстрому окислению соединения сурьмы(III) и выпадению ртути (схема 1.39):

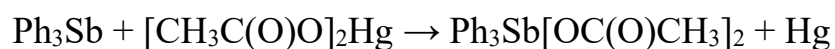


Схема 1.39

Оригинальный метод синтеза диацетатов триарилсурьмы приведен в работе [2]. Метод заключался в арилировании ацетата триарилсурьмы действием на него арилдиазоацетата в среде ацетона при кратковременном нагревании. По данной методике возможно получение диацетатов триарилсурьмы, содержащих различные арильные лиганды при центральном атоме (схема 1.40):



Схема 1.40

Таким образом, можно утверждать, что наиболее универсальным и перспективным методом синтеза диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов триорганилсурьмы является метод, основанный на реакции окислительного присоединения, позволяющий получать целевой продукт в одну стадию. Реакции проводятся в мягких условиях, приводят к высоким выходам и чистоте целевых продуктов, часто минуя стадию очистки от примесей.

2 ДИКАРБОКСИЛАТЫ, ДИОКСИМАТЫ И ДИАРОКСИДЫ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ В АРОМАТИЧЕСКИХ ЛИГАНДАХ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

Анализ литературных данных, касающихся методов синтеза диоксиматов, диароксидов и дикарбоксилатов триарилсурьмы, показал, что наиболее привлекательным и перспективным является метод, в основе которого лежит реакция окислительного присоединения. Он обладает рядом преимуществ: одностадийность, мягкие условия проведения реакции, высокий выход и чистота целевого продукта. Именно по этим причинам для синтеза неизвестных ранее диоксиматов, диароксидов и дикарбоксилатов триарилсурьмы нами был выбран окислительный метод синтеза.

В настоящей работе нами были выбраны в качестве триарильных соединений сурьмы *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьма. Данный выбор был обусловлен тем, что заместители в арильных лигандах при атоме сурьмы (F- и CH₃-группа) в этих соединениях имеют противоположные индуктивные эффекты и, предположительно, будут по-разному влиять на координационный узел центрального атома сурьмы.

В роли НХ-кислот выступали фенолы: 4-хлорфенол, 4-бромфенол, 2,4-дибромфенол, 2,4,6-трибромфенол, 4-нитрофенол, 2,3,4,5,6-пентафторфенол и 2,3,4,5,6-пентахлорфенол; оксимы: 2-нитробензальдоксим, 2-бромбензальдоксим, салицилальдоксим, фурфуральдоксим, 5-нитрофурфуральдоксим; карбоновые кислоты: монохлоруксусная, монобромуксусная, коричная, пентафторпропионовая, гептафтормасляная, 3-нитробензойная, 3,5-динитробензойная, 2,3,4,5,6-пентафторбензойная, 2,3,4,5-тетрафторбензойная, фенилантраниловая. Окислителем выбран 70%-ый водный раствор *трет*-бутилгидропероксида.

Синтез *трис*(4-метилфенил)сурьмы осуществляли через литийорганическое соединение, которое получали по реакции *пара*-бромтолуола с 15%-ым избытком металлического лития в сухом диэтиловом эфире. Полученный *пара*-толиллитий, не выделяя из реакционной смеси, запускали в дальнейшую реакцию с хлоридом сурьмы(III) в среде абсолютного эфира [95, 96]. Синтез *трис*(4-метилфенил)сурьмы протекает по схеме 2.1:

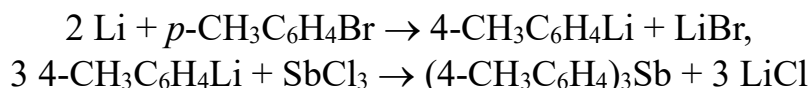


Схема 2.1

Взаимодействием *пара*-фторфенил- и *мета*-фторфенилмагнийбромида с трихлоридом сурьмы в сухом диэтиловом эфире были получены *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьма соответственно. Реактив Гриньяра

получали реакцией соответствующего бромфторбензола с 20%-ым избытком магниевой стружки в сухом эфире в присутствии кристаллов йода, добавленных для инициирования реакции. Полученное смешанное магнийорганическое соединение без выделения добавляли в реакционную колбу с трихлоридом сурьмы в диэтиловом эфире [96, 97]. При этом протекают реакции согласно схеме 2.2:

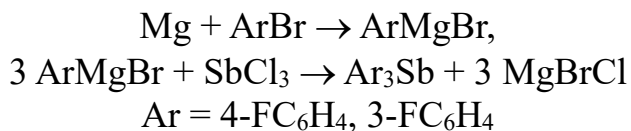


Схема 2.2

По завершении синтезов избыток эфира отгоняли на водяной бане, а триарилсурьму экстрагировали толуолом для удаления хлоридов и бромидов. Избыток экстрагента отделяли перегонкой. Полученную триарилсурьму сушили на воздухе на листе фильтровальной бумаги. Выход *трис*(4-метилфенил)сурьмы составил 82 %, выход *трис*(4-фторфенил)сурьмы – 88 %, *трис*(3-фторфенил)сурьмы – 80 %. *Трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьма представляют собой твердые вещества бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, ароматических и алифатических углеводородах. Температура плавления *p*-Tol₃Sb – 126 °С (литературные данные: 127 °С [95]), (4-FC₆H₄)₃Sb – 89 °С (литературные данные: 91,8 °С [98]), (3-FC₆H₄)₃Sb – 33 °С (литературные данные 34,3 °С [98]).

Методика синтеза диароксидов трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, фенола и пероксида водорода приведена в работах [56, 57], диоксиматов триарилсурьмы из триарилсурьмы, оксима и пероксида водорода – в работах [75, 76], дикарбоксилатов триарилсурьмы из триарилсурьмы, карбоновой кислоты и пероксида водорода – в работах [87, 88]. Нами были использованы аналогичные методики.

Для того, чтобы избежать гидролиза целевого продукта до соединения ангидридного строения общей формулы (Ar₃SbX)₂O, вместо неорганического оксилителя – пероксида водорода – был выбран органический – *трет*-бутилгидропероксид. Он содержит меньшее количество воды и обладает хорошей растворимостью в органических растворителях. С этой же целью растворители, используемые для синтеза и перекристаллизации, были высушены над хлористым кальцием или над металлическим натрием. При необходимости проводили перегонку.

Реакции триарилсурьмы с НХ-кислотами проводили в сухом диэтиловом эфире при соотношении реагентов 1:2:1 (мольн.). При этом реакции протекают в гомогенном растворе, так как триарилсурьма, фенолы, оксимы и карбоновые кислоты обладают хорошей растворимостью в используемом растворителе.

Триарилсурьма реагирует с фенолами по схеме 2.3:

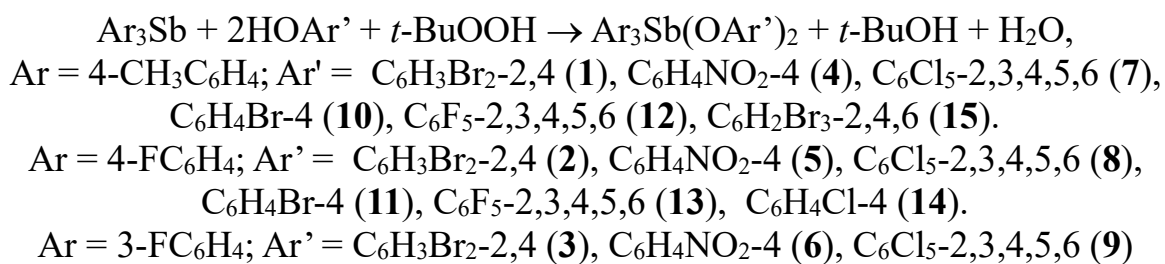


Схема 2.3

Взаимодействие триарилсурьмы с оксимами протекает по схеме 2.4:

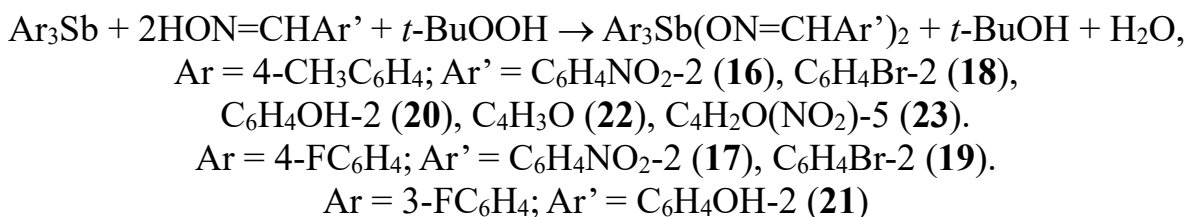


Схема 2.4

Реакция окислительного присоединения триарилсурьмы и карбоновых кислот протекает согласно схеме 2.5:

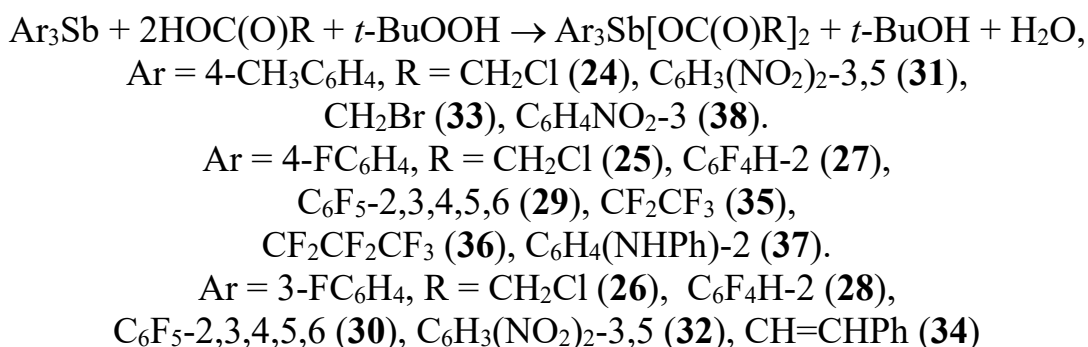


Схема 2.5

Главными характеристиками проведенных реакций являются высокий выход и чистота целевого продукта. Диароксиды, диоксиматы и дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют собой кристаллические устойчивые на воздухе вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле и толуоле.

Большинство соединений кристаллизовались в виде монокристаллов непосредственно из диэтилового эфира. Если этого не наблюдалось, то для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проводили перекристаллизацию твердого продукта из смеси растворителей бензол (толуол)–гептан (октан) (2:1 объемн.).

Диароксиды, диоксиматы и дикарбоксилаты триарилсурьмы были идентифицированы методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Одним из основных методов идентификации и установления строения органических и элементоорганических соединений является ИК-спектроскопия. С ее помощью можно идентифицировать большинство функциональных групп, например, метильную, карбонильную, гидроксильную, нитро-группу, а также различные непредельные фрагменты, например, двойные и тройные углерод-углеродные, азот-углеродные связи, ароматические кольца. ИК-спектроскопия позволяет определить наличие либо отсутствие связей углерод-металл, углерод-гетероатом, гетероатом-металл, гетероатом-гетероатом [99].

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах диароксидов триарилсурьмы приведены в таблице 2.1, диоксиматов триарилсурьмы – в таблице 2.2, дикарбоксилатов триарилсурьмы – в таблице 2.3.

Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектрах исследуемых соединений в области $543 - 476 \text{ см}^{-1}$, согласно литературным данным, относится к валентным колебаниям фрагмента SbC_3 [100, 101]. Полосы поглощения при $447 - 408 \text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей Sb-O [71].

Таблица 2.1 – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах диароксидов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')_2$

№	Ar, Ar'	νSbC_3 , см^{-1}	$\nu\text{Sb-O}$, см^{-1}	$\nu\text{C-O}$, см^{-1}	$\nu\text{C}_{\text{Ar-F}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, см^{-1}	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$, см^{-1}
1	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4	486	441	1282	–	2918	2862
2	4- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4	511	418	1236	1161	–	–
3	3- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4	542	437	1267	1219	–	–
4	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4	478	418	1257	–	2918	2864
5	4- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4	511	418	1232	1161	–	–
6	3- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4	489	441	1255	1215	–	–
7	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6Cl_5 -2,3,4,5,6	487	412	1222	–	2920	2854
8	4- FC_6H_4 , C_6Cl_5 -2,3,4,5,6	511	418	1230	1163	–	–
9	3- FC_6H_4 , C_6Cl_5 -2,3,4,5,6	522	418	1265	1211	–	–
10	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -4	488	418	1247	–	2918	2862

Окончание таблицы 2.1

№	Ar, Ar'	ν_{SbC_3} , cm^{-1}	$\nu_{\text{Sb-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar-F}}}$, cm^{-1}	ν_{asCH_3} , cm^{-1}	ν_{sCH_3} , cm^{-1}
11	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-4	511	418	1242	1160	–	–
12	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	484	422	1246	1305 – 997	2929	2870
13	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	509	420	1244	1307 – 991	–	–
14	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Cl-4	513	418	1242	1161	–	–
15	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	484	408	1261	–	2920	2864

Таблица 2.2 – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах диоксиматов триарилсурьмы Ar₃Sb(ON=CHAr')₂

№	Ar, Ar'	ν_{SbC_3} , cm^{-1}	$\nu_{\text{Sb-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{N-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C=N}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar-F}}}$, cm^{-1}	ν_{asCH_3} , cm^{-1}	ν_{sCH_3} , cm^{-1}
16	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -2	486	443	947	1558	–	2920	2862
17	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -2	511	418	941	1558	1226	–	–
18	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-2	484	447	954	1552	–	2916	2862
19	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-2	509	418	948	1558	1236	–	–
20	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ OH-2	489	422	981	1564	–	2918	2864
21	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ OH-2	476	424	974	1585	1220	–	–
22	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₄ H ₃ O	486	418	954	1558	–	2922	2856
23	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₄ H ₂ O(NO ₂)-5	486	441	910	1591	–	2922	2856

Таблица 2.3 – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы Ar₃Sb[OC(O)R]₂

№	Ar, R	ν_{SbC_3} , cm^{-1}	$\nu_{\text{Sb-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar-F}}}$, cm^{-1}	ν_{asCH_3} , cm^{-1}	ν_{sCH_3} , cm^{-1}
24	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , CH ₂ Cl	486	443	1683	–	2920	2866
25	4-FC ₆ H ₄ , CH ₂ Cl	511	418	1670	1222	–	–

Окончание таблицы 2.3

№	Ar, R	ν_{SbC_3} , cm^{-1}	$\nu_{\text{Sb-O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}}$, cm^{-1}	ν_{asCH_3} , cm^{-1}	ν_{sCH_3} , cm^{-1}
26	3-FC ₆ H ₄ , CH ₂ Cl	522	439	1672	1217	–	–
27	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₄ H-2	511	418	1653	1305– 1033	–	–
28	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₄ H-2	530	439	1651	1311– 1033	–	–
29	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	511	418	1703	1334– 991	–	–
30	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	524	430	1699	1332– 995	–	–
31	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂ -3,5	486	424	1664	–	2924	2858
32	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂ -3,5	542	430	1656	1217	–	–
33	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , CH ₂ Br	482	426	1681	–	2918	2864
34	3-FC ₆ H ₄ , CH=CHPh	543	432	1639	1217	–	–
35	4-FC ₆ H ₄ , CF ₂ CF ₃	509	418	1716	1313– 1028	–	–
36	4-FC ₆ H ₄ , CF ₂ CF ₂ CF ₃	509	418	1716	1321– 1068	–	–
37	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ (NHPh)-2	509	416	1618	1232	–	–
38	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -3	486	430	1654	–	2920	2864

В ИК-спектрах диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов *трис*(4-метилфенил)сурьмы наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний метильных групп, асимметричные колебания которых находятся в интервале 2929 – 2916 cm^{-1} , симметричные колебания – 2870 – 2854 cm^{-1} . Валентным колебаниям связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$ в ИК-спектрах производных *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы соответствует интенсивная полоса поглощения в области 1236 – 1160 cm^{-1} [102]. В ИК-спектрах молекул **12**, **13**, **27**, **28**, **29**, **30**, **35** и **36**, содержащих полифторзамещенные ароксидные или карбоксилатные лиганды, наблюдается ряд интенсивных полос в области 1334 – 991 cm^{-1} , которые также характеризуют валентные колебания $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$.

Полоса поглощения валентных колебаний C-O в ИК-спектрах диароксидов триарилсурьмы находятся в интервале 1282 – 1222 cm^{-1} . По сравнению с колебаниями аналогичной связи C-O в фенолах, полоса поглощения в диароксидах триарилсурьмы смещена в область более высоких частот [103]. Область валентных колебаний связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$ и интервал колебаний C-O в диароксидах *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы практически

совпадают, что делает затруднительным отнесение данных полос поглощения к определенным колебаниям.

Наличие трех арильных заместителей в диоксиматах триарилсурьмы усложняет определение полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям C=N и N-O, которые в оксимах обнаруживаются в интервалах 1690 – 1635 и 960 – 930 см⁻¹ соответственно, так как именно в этой области находятся полосы колебаний арильных групп [101, 102].

Валентные колебания связей C=N в диоксиматах триарилсурьмы проявляются при 1558 см⁻¹ (**16**), 1558 см⁻¹ (**17**), 1552 см⁻¹ (**18**), 1558 см⁻¹ (**19**), 1564 см⁻¹ (**20**), 1585 см⁻¹ (**21**), 1558 см⁻¹ (**22**) и 1591 см⁻¹ (**23**) при этом наблюдается сдвиг полос поглощения в область низких частот ИК-диапазона по сравнению с полосой поглощения в оксимах (для 2-нитробензальдоксима – 1614 см⁻¹, для 2-бромбензальдоксима – 1655 см⁻¹, для салицилальдоксима – 1618 см⁻¹, для фурфуральдоксима – 1568 см⁻¹, для 5-нитрофурфуральдоксима – 1635 см⁻¹). Полоса поглощения, характеризующая колебания связей N-O, наблюдается в области 947, 941, 954, 948, 981, 974, 954 и 910 см⁻¹ для соединений **16**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22** и **23** соответственно и сдвигается в область низких частот по сравнению с этой же полосой поглощения в оксимах (для 2-нитробензальдоксима – 960 см⁻¹, для 2-бромбензальдоксима – 973 см⁻¹, для салицилальдоксима – 961 см⁻¹, для фурфуральдоксима – 968 см⁻¹, для 5-нитрофурфуральдоксима – 961 см⁻¹).

В ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствует интенсивная полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связи C=O, которая находится в интервале 1716 – 1651 см⁻¹. По сравнению с колебаниями связи C=O в карбоновых кислотах, полоса поглощения в дикарбоксилатах триарилсурьмы смещена в низкочастотную область [103, 104].

В молекулах соединений **4**, **5**, **6**, **16**, **17**, **23**, **31**, **32** и **38** присутствует нитрогруппа NO₂, наличие которой четко прослеживается в ИК-спектрах данных соединений. Асимметричным колебаниям нитрогруппы соответствует интенсивная полоса поглощения, расположенная в интервале 1544 – 1487 см⁻¹, симметричным колебаниям – в интервале 1350 – 1323 см⁻¹, что согласуется с литературными данными [102, 103]. Полоса поглощения NO₂-группы малочувствительна к природе арильных заместителей при атоме сурьмы и практически не сдвигается.

Наличие атомов хлора в *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксидах) триарилсурьмы **24**, **25**, **26** подтверждается наличием полосы поглощения сильной интенсивности при 772 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C_{Ar}-Cl в полифторзамещенных соединениях. В ИК-спектрах *бис*(монохлорацетатов) триарилсурьмы **24**, **25** и **26** присутствие связи C-Cl характеризуется наличием полосы поглощения валентных колебаний при 798, 790 и 794 см⁻¹ соответственно. Данная полоса поглощения в ИК-спектре хлоруксусной кислоты – 794 см⁻¹ [104].

В диоксиматах триарилсурьмы **22** и **23** присутствует фурановый цикл, наличие которого характеризуется в ИК-спектрах этих соединений полосами поглощения валентных колебаний фуранового кольца. Для связей C=C – при 1591, 1473,

1435 cm^{-1} (**22**) и 1570, 1521, 1479 cm^{-1} (**23**). Для связей С–О – при 1008 и 1016 cm^{-1} для соединений **22** и **23** соответственно [101].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) полученных соединений позволяет определить особенности их строения и установить влияние различных заместителей в арильных лигандах на строение координационного узла центрального атома.

Особый интерес представляет сравнить между собой строение соединений, имеющих одинаковые ароксидные, оксиматные или карбоксилатные лиганды, но разные арильные заместители при атоме сурьмы, которые отличаются функциональной группой в бензольном кольце. Таковыми являются противоположные по свойствам F– и CH₃– группы, обладающие отрицательным и положительным индуктивными эффектами соответственно. Также интересно сравнить влияние на координационный узел положения атома фтора в арильных лигандах производных *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

По данным РСА, соединения **2**, **11**, **14**, **22**, **30** и **31** закристаллизовались в виде сольватов с бензолом, соединение **32** – с толуолом, **37** – с тетрагидрофураном, **6** – с толуолом и одной молекулой 4-нитрофенола. В кристаллах соединений **5**, **7**, **12**, **13** и **16** присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Строение некоторых диароксидов триарилсурьмы приведено на рисунках 2.1, 2.2, диоксиматов триарилсурьмы – на рисунках 2.3, 2.4, дикарбоксилатов триарилсурьмы – на рисунках 2.5, 2.6. Строение остальных производных триарилсурьмы приведено на рисунках в приложении А.

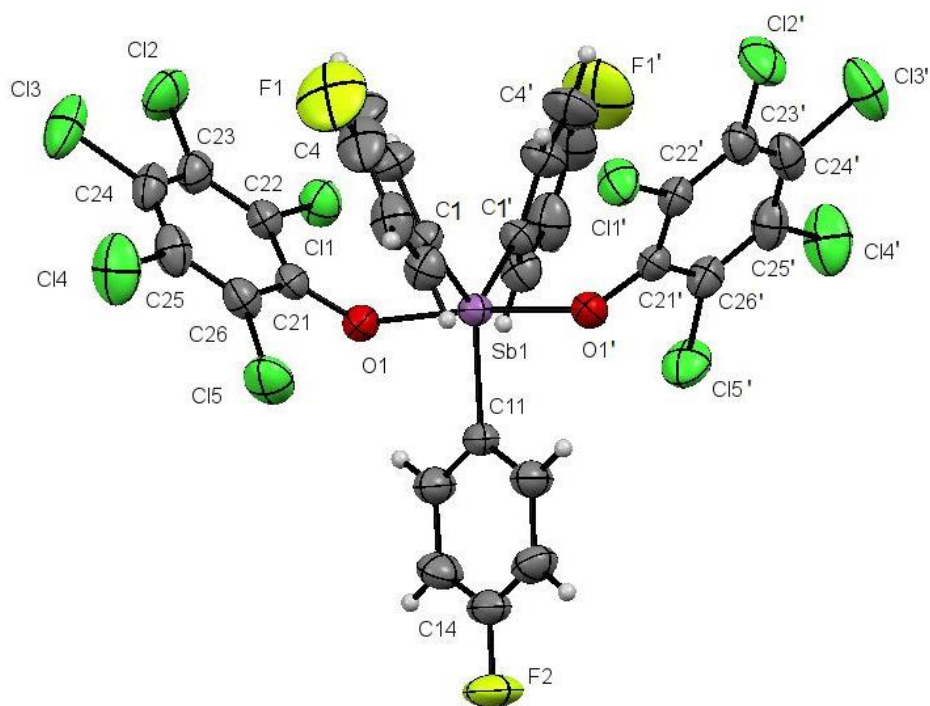


Рисунок 2.1 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**8**)

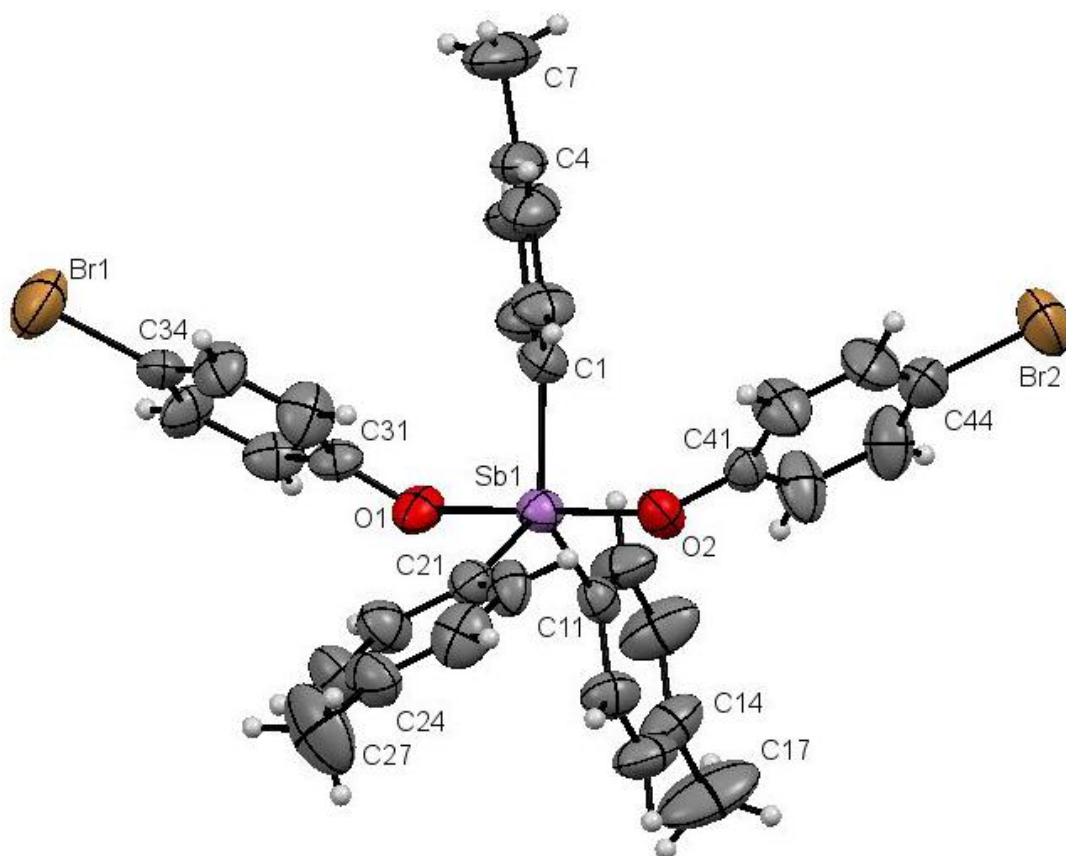


Рисунок 2.2 – Строение *бис(4-бромфеноксида) трис(4-метилфенил)сурьмы* (10)

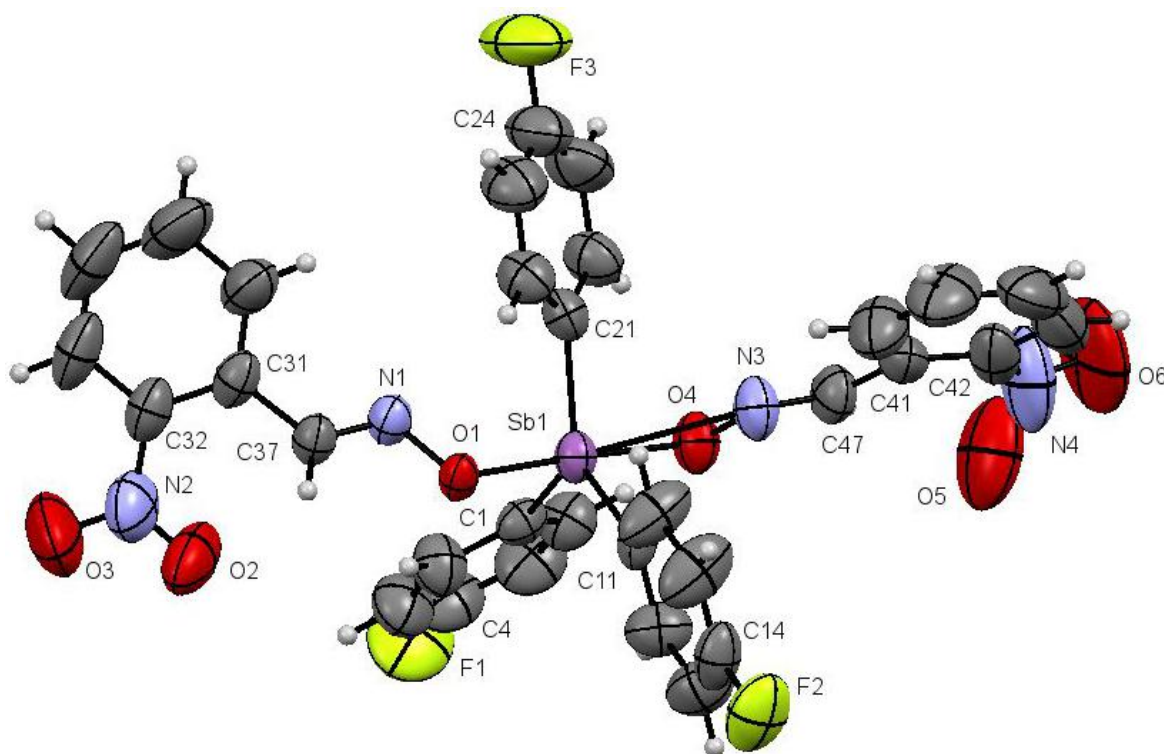


Рисунок 2.3 – Строение *бис(2-нитробензальдоксимата) трис(4-фторфенил)сурьмы* (17)

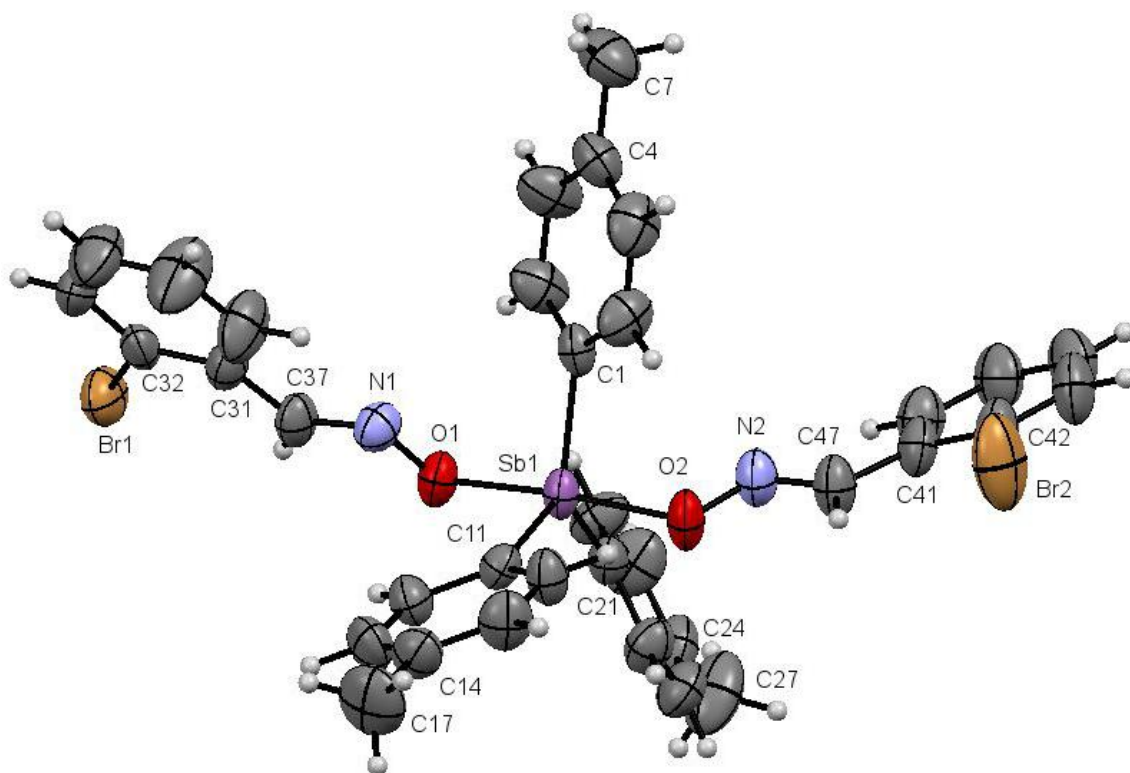


Рисунок 2.4 – Структура *бис*(2-бромбензальдоксимата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**18**)

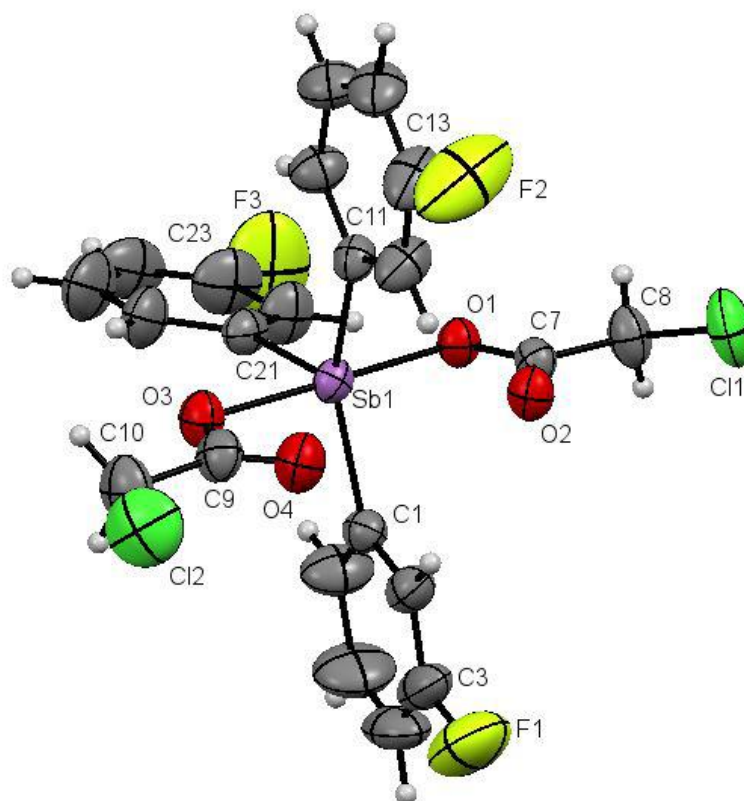


Рисунок 2.5 – Структура *бис*(монохлорацетата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**26**)

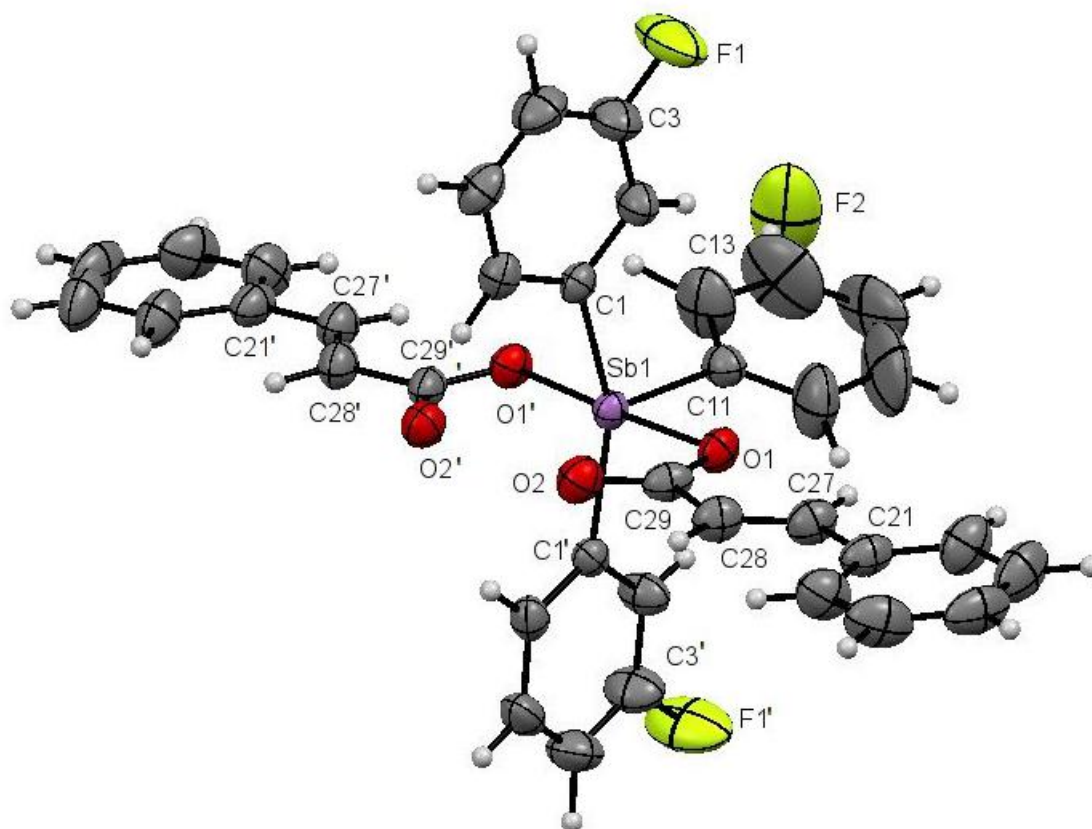


Рисунок 2.6 – Структура бис(циннамата) трис(3-фторфенил)сурьмы (**34**)

В структурах **6**, **9**, **21** и **32** атомы фтора арильных лигандов разупорядочены по двум позициям. В молекуле **23** – два *пара*-толильных лиганда и один оксиматный. Также разупорядочены молекулы толуола в сольватах **6** и **32**.

В молекулах соединений **1** – **38** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода феноксидных, оксиматных или карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях.

Значения аксиальных углов OSbO в диароксидах триарилсурьмы составляют $179,6(3)^\circ$ (**1**), $179,5(2)^\circ$ (**2**), $176,0(2)^\circ$ (**3**), $177,7(1)^\circ$ (**4**), $178,4(5)^\circ$ (**5 a**), $179,4(5)^\circ$ (**5 б**), $178,1(2)^\circ$ (**6**), $174,8(6)^\circ$ (**7 a**), $174,8(5)^\circ$ (**7 б**), $174,1(1)^\circ$ (**8**), $174,9(7)^\circ$ (**9**), $179,2(2)^\circ$ (**10**), $177,3(1)^\circ$ (**11**), $178,8(5)^\circ$ (**12 a**), $179,2(5)^\circ$ (**12 б**), $178,7(1)^\circ$ (**13 a**), $177,0(1)^\circ$ (**13 б**), $177,2(8)^\circ$ (**14**), $178,5(2)^\circ$ (**15**). В молекулах **1** – **7** и **9** – **15** фрагменты SbC₃ практически плоские, атом сурьмы выходит из плоскости [C₃] на 0,005, 0,014, 0,040, 0,003, 0,008 и 0,038, 0,002, 0,005 и 0,048, 0,001, 0,034, 0,014, 0,019 и 0,036, 0,024 и 0,012, 0,014, 0,006 Å соответственно. В молекуле **8** атом сурьмы лежит в плоскости [C₃]. Углы OSbC варьируют в пределах $88,1(3)^\circ$ – $92,2(3)^\circ$ (**1**), $87,1(2)^\circ$ – $93,4(2)^\circ$ (**2**), $86,8(3)^\circ$ – $94,3(3)^\circ$ (**3**), $88,2(1)^\circ$ – $93,7(1)^\circ$ (**4**), $86,3(5)^\circ$ – $93,0(5)^\circ$ (**5 a**), $87,1(5)^\circ$ – $93,4(6)^\circ$ (**5 б**), $86,3(2)^\circ$ – $92,3(3)^\circ$ (**6**), $86,8(6)^\circ$ – $92,7(6)^\circ$ (**7 a**), $85,7(6)^\circ$ – $93,2(6)^\circ$ (**7 б**), $87,0(6)^\circ$ – $93,8(1)^\circ$ (**8**), $87,5(8)^\circ$ – $92,2(9)^\circ$ (**9**), $85,7(2)^\circ$ – $93,9(2)^\circ$ (**10**), $86,6(2)^\circ$ – $93,0(1)^\circ$ (**11**), $87,3(5)^\circ$ – $93,4(6)^\circ$ (**12 a**), $87,8(5)^\circ$ – $92,4(5)^\circ$ (**12 б**), $86,5(2)^\circ$ – $92,8(2)^\circ$ (**13 a**), $87,2(2)^\circ$ – $92,3(2)^\circ$ (**13 б**), $86,4(9)^\circ$ – $93,1(9)^\circ$ (**14**), $86,3(2)^\circ$ – $92,3(2)^\circ$ (**15**).

Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,089(1) – 2,126(1) Å (среднее значение 2,105(7) Å) (**1**), 2,100(6) – 2,107(5) Å (2,104(5) Å) (**2**), 2,087(8) – 2,114(8) Å (2,101(8) Å) (**3**), 2,103(3) – 2,120(4) Å (2,110(4) Å) (**4**), 2,006(2) – 2,047(2) Å (2,023(2) Å) (**5 a**), 2,155(1) – 2,177(1) Å (2,163(1) Å) (**5 б**), 2,109(8) – 2,129(7) Å (2,120(7) Å) (**6**), 2,101(2) – 2,124(2) Å (2,109(1) Å) (**7 a**), 2,100(2) – 2,135(2) Å (2,119(2) Å) (**7 б**), 2,097(4) – 2,099(3) Å (2,098(3) Å) (**8**), 2,113(3) – 2,121(2) Å (2,116(2) Å) (**9**), 2,087(6) – 2,098(7) Å (2,094(7) Å) (**10**), 2,105(4) – 2,126(4) Å (2,118(4) Å) (**11**), 2,027(1) – 2,076(2) Å (2,056(2) Å) (**12 a**), 2,109(1) – 2,137(1) Å (2,120(1) Å) (**12 б**), 2,057(5) – 2,099(6) Å (2,079(5) Å) (**13 a**), 2,091(5) – 2,144(6) Å (2,116(6) Å) (**13 б**), 2,105(2) – 2,121(2) Å (2,113(2) Å) (**14**), 2,084(7) – 2,109(7) Å (2,094(7) Å) (**15**).

Связи Sb–O равны 2,088(7), 2,068(7) Å (**1**); 2,058(3), 2,066(3) Å (**2**); 2,057(5), 2,048(5) Å (**3**); 2,106(3), 2,095(3) Å (**4**); 2,078(9), 2,059(1) Å (**5 a**); 2,077(8), 2,062(1) Å (**5 б**); 2,059(5), 2,065(5) Å (**6**); 2,085(1), 2,122(1) Å (**7 a**); 2,155(1), 2,095(1) Å (**7 б**); 2,101(2), 2,101(2) Å (**8**); 2,098(2), 2,106(2) Å (**9**); 2,064(4), 2,044(4) Å (**10**); 2,045(3), 2,055(3) Å (**11**); 2,103(1), 2,094(1) Å (**12 a**); 2,091(1), 2,057(1) Å (**12 б**); 2,075(4), 2,091(3) Å (**13 a**); 2,092(4), 2,070(3) Å (**13 б**); 2,052(2), 2,051(2) Å (**14**), 2,102(4), 2,104(2) Å (**15**). Связи Sb–C в структурах **1 – 3, 5 б, 6, 9 – 11, 12 б, 13 б** и **14** длиннее расстояний Sb–O. В молекулах **5 a** и **12 a** наблюдается обратная зависимость. Связи Sb–O и Sb–C практически равны в молекулах **4, 7 (a, б), 8, 13 a** и **15**.

Во всех структурах диароксидов *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы атомы фтора арильных лигандов принимают участие в формировании кристаллической структуры, образуя водородные связи. Расстояния F···H–C варьируют в пределах 2,45 – 2,67 Å. Водородная связь также присутствует в соединениях, в ароксидных лигандах которых присутствуют атомы галогена. Так для бромсодержащих соединений **1, 2** и **15** среднее значение расстояния Br···H–C составляет 3,02 Å. Атомы кислорода нитрогрупп молекул **4, 5** и **6** образуют межмолекулярные контакты N–O···H–C, среднее значение которых составляет 2,56, 2,62 и 2,58 Å соответственно. Интересно отметить, что формирование пространственной сетки в кристаллах соединений **10, 12** и **13** обусловлено водородной связью Sb–O···H–C, с аксиальным атомом кислорода ароксидного лиганда. Кристаллографически независимые молекулы в структурах **5, 7, 12** и **13** связаны между собой либо C–H-π-взаимодействиями, либо связями F···F.

В диоксиматах триарилсурьмы суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 360° (в пределах погрешности эксперимента), при этом значения индивидуальных углов отличаются от теоретического не более, чем на 5°.

Аксиальные углы OSbO в диоксиматах триарилсурьмы составляют 177,2(1)° (**16 a**), 177,2(1)° (**16 б**), 177,1(9)° (**17**), 174,7(2)° (**18**), 176,4(2)° (**19**), 178,5(2)° (**20**), 176,1(2)° (**21**), 175,5(2)° (**22**), 170,8(4)° (**23**). Фрагменты SbC₃ в структурах **16 – 20, 22** и **23** практически плоские, поскольку атом сурьмы выходит из плоскости [C₃] на 0,009 и 0,011, 0,007, 0,019, 0,010, 0,001, 0,010, 0,039 Å соответственно.

В молекуле **21** атом сурьмы лежит в плоскости [C₃]. Углы OSbC варьируют в пределах 85,8(1)° – 92,5(2)° (**16 a**), 85,8(1)° – 92,5(2)° (**16 б**), 85,2(9)° – 93,0(1)° (**17**), 85,0(2)° – 93,7(2)° (**18**), 85,9(2)° – 92,6(2)° (**19**), 86,4(2)° – 92,4(2)° (**20**), 86,5(2)° – 91,9(1)° (**21**), 84,8(2)° – 92,8(3)° (**22**), 87,0(5)° – 100,3(5)° (**23**).

Длины связей Sb–C находятся в интервалах 2,106(5) – 2,110(5) Å (2,108(2) Å) (**16 a**), 2,100(5) – 2,105(5) Å (2,103(8) Å) (**16 б**), 2,108(3) – 2,117(3) Å (2,113(3) Å) (**17**), 2,103(5) – 2,111(6) Å (2,108(5) Å) (**18**), 2,108(6) – 2,120(5) Å (2,113(5) Å) (**19**), 2,099(5) – 2,111(7) Å (2,106(6) Å) (**20**), 2,099(4) – 2,125(7) Å (2,108(5) Å) (**21**), 2,109(7) – 2,117(8) Å (2,113(7) Å) (**22**), 2,088(7) – 2,110(7) Å (2,096(7) Å) (**23**).

Связи Sb–O составляют 2,069(3), 2,071(3) Å (**16 a**); 2,067(3), 2,072(3) Å (**16 б**); 2,065(2), 2,084(2) Å (**17**); 2,074(3), 2,071(4) Å (**18**); 2,063(3), 2,074(3) Å (**19**); 2,088(4), 2,070(4) Å (**20**); 2,081(3), 2,081(3) Å (**21**); 2,075(5), 2,076(6) Å (**22**), 2,075(2), 2,082(4) Å (**23**). Длины связей Sb–C в структурах диоксиматов триарилсурьмы **16** – **23** превышают расстояния Sb–O. Из этого следует, что экваториальные лиганды расположены дальше, чем аксиальные в координационном полиэдре атома сурьмы.

Во всех молекулах диоксиматов триарилсурьмы присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и азота оксиматных лигандов. Расстояния Sb···N составляют 2,727(4), 2,851(4) Å (**16 a**); 2,729(4), 2,850(4) Å (**16 б**); 2,764(3), 2,866(2) Å (**17**); 2,844(5), 2,843(4) Å (**18**); 2,884(6), 2,860(5) Å (**19**); 2,844(5), 2,844(5) Å (**20**); 2,900(3), 2,900(3) Å (**21**); 2,850(7), 2,830(7) Å (**22**), 2,840(6), 2,900(1) Å (**23**), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и азота (3,8 Å [105]). Прочность этих контактов не вызывает ожидаемого удлинения связей N–O и не зависит от длин связей Sb–O. Расстояния N–O в молекулах диоксиматов триарилсурьмы составляют 1,381(6), 1,394(5) Å (**16 a**); 1,379(6), 1,389(5) Å (**16 б**); 1,391(3), 1,381(4) Å (**17**); 1,376(6), 1,387(6) Å (**18**); 1,384(6), 1,385(6) Å (**19**); 1,381(6), 1,401(6) Å (**20**); 1,398(5), 1,398(5) Å (**21**); 1,377(8), 1,374(1) Å (**22**), 1,370(7), 1,331(2) Å (**23**). В структурах **16** – **23** валентные углы NOSb близки к идеальному значению [102,6(3)°, 109,2(2)° (**16 a**); 102,9(3)°, 109,3(2)° (**16 б**); 110,5(2)°, 104,0(3)° (**17**); 109,1(3)°, 109,3(3)° (**18**); 112,1(3)°, 110,0(3)° (**19**); 108,5(3)°, 108,4(3)° (**20**); 111,4(3)°, 111,4(3)° (**21**); 109,6(4)°, 108,5(5)° (**22**), 115,7(1)°, 109,0(4)° (**23**)].

Межмолекулярные контакты в диоксиматах *трис*(4-фторфенил)сурьмы **17** и **19** обусловлены водородными связями F···H–C, которые составляют 2,67 и 2,62 Å соответственно и C–F-π-взаимодействиями. В кристалле соединения **21** атомы фтора участвуют только в C–F-π-взаимодействиях, расстояние от плоскости бензольного кольца до атома фтора составляет 3,14 и 3,16 Å. Молекулы соединений **18** и **19** связаны между собой не только водородными связями Hal···H–C, но и межмолекулярными взаимодействиями Hal···Hal. Атомы кислорода нитрогруппы соединений **16**, **17** и **23** так же образуют водородные связи, длина которых варьирует в пределах 2,34 – 2,70 Å. В молекулах *бис*(2-оксибензальдоксиматов) триарилсурьмы наблюдаются межмолекулярные водородные связи N···H–O между атомом азота иминогруппы и протоном

гидроксигруппы оксиматного лиганда, расстояния $N\cdots H$ 1,92 и 1,91 Å для соединений **20** и **21** соответственно.

Суммы углов $CSbC$ в экваториальной плоскости во всех структурах дикарбоксилатов составляют 360° (в пределах погрешности эксперимента). При этом наблюдается значительное увеличение одного из углов, что связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Наибольший угол располагается со стороны внутримолекулярных контактов $Sb\cdots O=C$. Однако это явление не наблюдается в соединениях **29**, **30**, **35** и **36** так как двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп в молекулах составляют 56° , 62° , 58° и 57° соответственно.

Значения аксиальных углов $OSbO$ в дикарбоксилатах триарилсурьмы составляют $174,5(6)^\circ$ (**24**), $177,7(9)^\circ$ (**25**), $176,7(7)^\circ$ (**26**), $176,6(7)^\circ$ (**27**), $175,6(1)^\circ$ (**28**), $177,4(1)^\circ$ (**29**), $175,5(1)^\circ$ (**30**), $173,1(9)^\circ$ (**31**), $176,3(3)^\circ$ (**32**), $173,8(1)^\circ$ (**33**), $175,8(1)^\circ$ (**34**), $179,6(6)^\circ$ (**35**), $179,6(9)^\circ$ (**36**), $175,0(5)^\circ$ (**37**), $171,8(1)^\circ$ (**38**). В молекулах **24** – **33** и **35** – **38** атом сурьмы выходит из плоскости $[C_3]$ на 0,002, 0,018, 0,005, 0,054, 0,027, 0,044, 0,006, 0,008, 0,009, 0,003, 0,012, 0,005, 0,012 и 0,011 Å соответственно. В молекуле **34** атом сурьмы совпадает с плоскостью $[C_3]$. Углы $OSbC$ варьируют в пределах $87,0(8)^\circ$ – $92,2(9)^\circ$ (**24**), $88,6(1)^\circ$ – $91,2(1)^\circ$ (**25**), $87,9(1)^\circ$ – $91,0(1)^\circ$ (**26**), $88,0(1)^\circ$ – $92,8(1)^\circ$ (**27**), $87,8(2)^\circ$ – $92,7(2)^\circ$ (**28**), $85,1(2)^\circ$ – $93,9(2)^\circ$ (**29**), $83,9(1)^\circ$ – $94,6(1)^\circ$ (**30**), $86,5(1)^\circ$ – $92,8(1)^\circ$ (**31**), $88,0(4)^\circ$ – $91,0(4)^\circ$ (**32**), $86,9(1)^\circ$ – $92,7(1)^\circ$ (**33**), $87,9(5)^\circ$ – $91,4(9)^\circ$ (**34**), $85,5(8)^\circ$ – $94,2(8)^\circ$ (**35**), $85,7(2)^\circ$ – $94,7(2)^\circ$ (**36**), $87,5(7)^\circ$ – $93,0(8)^\circ$ (**37**), $85,8(1)^\circ$ – $92,9(2)^\circ$ (**38**).

Интервалы изменения длин связей $Sb-C$ составляют 2,103(2) – 2,109(2) Å (среднее значение 2,107(2) Å) (**24**), 2,101(3) – 2,112(3) Å (2,107(3) Å) (**25**), 2,121(3) – 2,129(3) Å (2,124(3) Å) (**26**), 2,114(3) – 2,122(3) Å (2,118(3) Å) (**27**), 2,104(6) – 2,121(6) Å (2,111(6) Å) (**28**), 2,094(5) – 2,109(5) Å (2,101(5) Å) (**29**), 2,095(4) – 2,111(3) Å (2,104(4) Å) (**30**), 2,095(4) – 2,103(3) Å (2,098(3) Å) (**31**), 2,099(1) – 2,135(1) Å (2,114(1) Å) (**32**), 2,102(3) – 2,115(3) Å (2,110(3) Å) (**33**), 2,115(3) – 2,119(4) Å (2,116(3) Å) (**34**), 2,086(2) – 2,098(2) Å (2,091(2) Å) (**35**), 2,090(4) – 2,093(4) Å (2,092(4) Å) (**36**), 2,111(2) – 2,116(2) Å (2,113(2) Å) (**37**), 2,094(4) – 2,111(5) Å (2,102(5) Å) (**38**).

Связи $Sb-O$ равны 2,145(2), 2,144(2) Å (**24**); 2,136(2), 2,125(2) Å (**25**); 2,118(2), 2,134(2) Å (**26**); 2,137(2), 2,120(3) Å (**27**); 2,143(4), 2,124(4) Å (**28**); 2,118(3), 2,119(3) Å (**29**); 2,108(3), 2,116(3) Å (**30**); 2,133(3), 2,108(2) Å (**31**); 2,142(8), 2,113(8) Å (**32**); 2,133(3), 2,126(3) Å (**33**); 2,143(3), 2,143(3) Å (**34**); 2,153(2), 2,133(2) Å (**35**); 2,164(3), 2,146(3) Å (**36**); 2,127(2), 2,127(2) Å (**37**); 2,123(3), 2,109(3) Å (**38**). Связи $Sb-C$ во всех структурах короче расстояний $Sb-O$, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [5].

В структурах **24** – **38** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния $Sb\cdots O=C$ составляют 3,054(2), 3,080(3) Å (**24**); 2,994(2), 2,857(2) Å (**25**); 2,811(2), 2,932(3) Å (**26**); 2,894(3), 3,066(3) Å (**27**); 2,926(5), 2,831(4) Å (**28**); 3,156(4), 3,326(5) Å (**29**); 3,250(3), 3,048(3) Å (**30**); 3,060(3), 3,096(2) Å (**31**); 2,958(1), 2,959(1) Å (**32**);

3,096(3), 3,100(5) Å (**33**); 2,601(1), 2,601(1) Å (**34**); 3,197(3), 3,215(2) Å (**35**); 3,202(5), 3,181(6) Å (**36**); 2,752(1), 2,842(2) Å (**37**); 3,168(3), 3,105(4) Å (**38**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å) [105].

Во всех структурах дикарбоксилатов триарилсурьмы, кроме структуры **37**, формирование пространственной сетки в кристаллах обусловлено наличием водородных связей с участием атомов кислорода карбонильных групп. Расстояния $C=O \cdots H$ варьируют в пределах 2,41 – 2,64 Å. В соединениях **25**, **26**, **27** и **37**, содержащих атомы фтора в арильных лигандах, наблюдаются межмолекулярные водородные связи $F \cdots H-C$, значения которых составляют 2,51, 2,59 Å (**25**); 2,65, 2,63, 3,13 Å (**26**); 2,51 Å (**27**) и 2,59 Å (**37**). Молекулы соединений **24**, **25**, **33**, **34** и **38** также связаны между собой $C-H \cdots \pi$ -взаимодействиями бензольных колец арильных лигандов, данное значение лежит в пределах 2,67 – 2,98 Å. В кристаллах соединений **31**, **32** и **38**, содержащих нитрогруппу, наблюдаются межмолекулярные водородные связи с участием атомов кислорода NO_2 -группы. Значения водородных связей $N-O \cdots H-C$ варьируют в пределах 2,44 – 2,72 Å. Важно отметить наличие внутримолекулярных водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп и протонами вторичных аминогрупп карбоксилатных лигандов соединения **37**, которые составляют 1,98 и 2,02 Å.

Основные геометрические параметры структур **1** – **38**, имеющих одинаковые ароксидные, оксиматные или карбоксилатные лиганды, но разные арильные заместители при атоме сурьмы, сведены в таблицы 2.4, 2.5 и 2.6.

Таблица 2.4 – Основные геометрические параметры молекул диароксидов $Ar_3Sb(OAr')_2$

№	Ar, Ar'	Отклонение атома Sb от плоскости [C ₃], Å	Аксиаль- ный угол OSbO, град.	Интервал изменения углов OSbC, град.	Длина связи Sb–C (ср. знач.), Å	Длины связей Sb–O, Å
1	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	0,005	179,6(3)	88,1(3) – 92,2(3)	2,105(1)	2,088(7) 2,068(7)
2	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	0,014	179,5(2)	87,1(2) – 93,4(2)	2,104(5)	2,066(3) 2,058(3)
3	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	0,040	176,0(2)	86,8(3) – 94,3(3)	2,101(8)	2,057(5) 2,048(5)
4	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	0,003	177,7(1)	87,6(1) – 93,7(1)	2,110(4)	2,106(3) 2,095(3)
5 a	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	0,008	178,4(5)	86,3(5) – 93,0(5)	2,023(2)	2,078(9) 2,059(1)
5 б	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	0,038	179,4(5)	87,1(5) – 93,4(6)	2,163(1)	2,077(8) 2,062(1)
6	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	0,002	178,1(2)	86,3(2) – 92,3(3)	2,120(7)	2,059(5) 2,065(5)

Окончание таблицы 2.4

№	Ar, Ar'	Отклонение атома Sb от плоскости [C ₃], Å	Аксиальный угол OSbO, град.	Интервал изменения углов OSbC, град.	Длина связи Sb–C (ср. знач.), Å	Длины связей Sb–O, Å
7 а	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅ -2,3,4,5,6	0,005	174,8(6)	86,8(6) – 92,7(6)	2,109(2)	2,085(1) 2,122(1)
7 б	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅ -2,3,4,5,6	0,048	174,8(5)	85,7(6) – 93,2(6)	2,119(2)	2,155(1) 2,095(1)
8	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅ -2,3,4,5,6	0,000	174,1(1)	87,0(6) – 93,8(1)	2,098(3)	2,101(2) 2,101(2)
9	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅ -2,3,4,5,6	0,001	174,9(7)	87,5(8) – 92,2(9)	2,116(2)	2,098(2) 2,106(2)
10	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-4	0,034	179,2(2)	85,7(2) – 93,9(2)	2,094(7)	2,064(4) 2,044(4)
11	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-4	0,014	177,3(1)	86,6(2) – 93,0(1)	2,118(4)	2,045(3) 2,055(3)
12 а	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	0,019	178,8(5)	87,3(5) – 93,4(6)	2,056(2)	2,103(1) 2,094(1)
12 б	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	0,036	179,2(5)	87,8(5) – 92,4(5)	2,120(1)	2,091(1) 2,057(1)
13 а	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	0,024	178,7(1)	86,5(2) – 92,8(2)	2,079(5)	2,075(4) 2,091(3)
13 б	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ -2,3,4,5,6	0,012	177,0(1)	87,2(2) – 92,3(2)	2,116(6)	2,092(4) 2,070(3)

Таблица 2.5 – Основные геометрические параметры молекул диоксиматов Ar₃Sb(ON=CHAr')₂

№	Ar, Ar'	Отклонение атома Sb от плоскости [C ₃], Å	Аксиальный угол OSbO, град.	Интервал изменения углов OSbC, град.	Углы NOSb, град.	Длина связи Sb–C (ср.знач.), Å	Длины связей Sb–O, Å	Длины контактов Sb···N, Å
16 а	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -2	0,009	177,2(1)	85,8(1) – 92,5(2)	102,6(3) 109,2(2)	2,108(2)	2,069(3) 2,071(3)	2,727(4) 2,851(4)
16 б	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -2	0,011	177,2(1)	85,8(1) – 92,5(2)	102,9(3) 109,3(2)	2,103(8)	2,067(3) 2,072(3)	2,729(4) 2,850(4)
17	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -2	0,007	177,1(9)	85,2(9) – 93,0(1)	110,5(2) 104,0(3)	2,113(3)	2,065(2) 2,084(2)	2,764(3) 2,866(2)
18	4-CH ₃ C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-2	0,019	174,7(2)	85,0(2) – 93,7(2)	109,1(3) 109,3(3)	2,108(5)	2,074(3) 2,071(4)	2,844(5) 2,843(4)
19	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-2	0,010	176,4(2)	85,9(2) – 92,6(2)	112,1(3) 110,0(3)	2,113(5)	2,108(6) 2,112(5)	2,884(6) 2,860(5)

Таблица 2.6 – Основные геометрические параметры молекул дикарбоксилатов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

№	Ar, R	Отклонение атома Sb от плоскости $[\text{C}_3]$, Å	Аксиальный угол OSbO, град.	Длина связи Sb–C (ср. знач.), Å	Длины связей Sb–O, Å	Расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$, Å
24	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, CH_2Cl	0,002	174,5(6)	2,107(2)	2,145(2) 2,144(2)	3,054(2) 3,080(3)
25	4- FC_6H_4 , CH_2Cl	0,018	177,7(9)	2,107(3)	2,136(2) 2,125(2)	2,994(2) 2,857(2)
26	3- FC_6H_4 , CH_2Cl	0,005	176,7(7)	2,124(3)	2,118(2) 2,134(2)	2,811(2) 2,932(3)
27	4- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}-2$	0,054	176,6(7)	2,118(3)	2,137(2) 2,120(3)	2,894(3) 3,066(3)
28	3- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}-2$	0,027	175,6(1)	2,111(6)	2,143(4) 2,124(4)	2,926(5) 2,831(4)
29	4- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{F}_5-2,3,4,5,6$	0,044	177,4(1)	2,101(5)	2,118(3) 2,119(3)	3,156(4) 3,326(5)
30	3- FC_6H_4 , $\text{C}_6\text{F}_5-2,3,4,5,6$	0,006	175,5(1)	2,104(4)	2,108(3) 2,116(3)	3,250(3) 3,048(3)

Как следует из таблицы 2.4, искажение координационного полиэдра центрального атома в молекулах соединений, содержащих разные арильные лиганды при атоме сурьмы, незначительно. Основные геометрические параметры молекул диароксидов триарилсурьмы практически не изменяются. Закономерности в изменении длин связей Sb–C не наблюдается. Так, в *бис*(4-бромфеноксиде) триарилсурьмы наблюдается незначительное удлинение связей Sb–C в молекуле **11**, содержащей атом фтора в *пара*-положении арильного лиганда, в молекулах диароксидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы **5 а** и **8** отмечается укорочение связей Sb–C по сравнению с диароксидами *трис*(4-метилфенил)сурьмы. В рядах соединений **1 – 3**, **4 – 6**, **7 – 9** при переходе от CH_3 -группы к атому фтора в *пара*-положении, а затем к атому фтора в *мета*-положении арильных лигандов наблюдается укорочение связей Sb–O, что может быть связано с положительным индуктивным эффектом (+I) метильной группы и усилением отрицательного индуктивного эффекта (–I) при переходе от атома F в *пара*-положении к *мета*-. Разница в значениях аксиальных и экваториальных углов в молекулах диароксидов триарилсурьмы лежит в пределах погрешности эксперимента.

Анализ данных геометрических параметров соединений **16 (а, б) – 19**, приведенных в таблице 2.5, позволяет допустить утверждение о том, что в диоксиматах триарилсурьмы сильного искажения координационного полиэдра атома сурьмы в зависимости от природы арильных лигандов не наблюдается. В структурах с одинаковыми оксиматными лигандами наблюдается незначительное

удлинение внутримолекулярных контактов $Sb \cdots N$ в молекулах **17** и **19**, содержащих 4-фторфенильные лиганды, по сравнению с молекулами **16** (а, б) и **18** соответственно. Значительное различие в длинах связей $Sb-O$ имеет место в молекулах соединений **18** и **19**. В молекуле **17** указанная связь также длиннее, чем в **16** (а, б), однако разница в этом случае менее заметна. Остальные геометрические параметры молекул диоксиматов триарилсурьмы практически одинаковы.

Искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы, так же как и в молекулах диароксидов и диоксиматов триарилсурьмы, не является столь значительным (см. таблицу 2.6). Однако наблюдается закономерное изменение длин аксиальных связей, а также внутримолекулярных контактов $Sb \cdots O=C$, в зависимости от расположения заместителя в арильном лиганде и электронных эффектов, которыми он обладает. В ряду соединений от **24** к **26** происходит укорочение связей $Sb-O$ и расстояний $Sb \cdots O=C$ из-за увеличения акцепторных свойств атома сурьмы, связанное с тем, что CH_3 -группа обладает $+I$ -эффектом, а $-I$ -эффект атома F в *пара*-положении арильных лигандов меньше $-I$ -эффекта атома F в *мета*-положении по отношению к центральному атому. Аналогичную закономерность можно наблюдать и в парах соединений **27**, **28** и **29**, **30**, содержащих только атомы фтора в *мета*- или *пара*-положениях. Закономерного изменения длин связей $Sb-C$ не наблюдается.

Таким образом, наличие арильных лигандов, имеющих заместители с противоположными индуктивными эффектами (F- ($-I$) и CH_3 - ($+I$)), в рассмотренных диароксидах, диоксиматах и дикарбоксилатах *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы оказывает влияние только на длины связей $Sb-O$ в молекулах диароксидов и дикарбоксилатов. Остальные геометрические параметры остаются практически без изменений. Такая закономерность может быть связана с увеличением электроакцепторных свойств атома фтора в *мета*-положении по сравнению с атомом фтора в *пара*-положении. Метильная группа, как правило, проявляет $+I$ -эффект.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений **1** – **38** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **1** – **38** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор).

Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [106]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [107]. Структуры соединений **1** – **38** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в приложении Б, основные длины связей и валентные углы – в приложении В.

3.1 Синтез *трис*(4-метилфенил)сурьмы

В двугорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой, заполненную на 1/3 диэтиловым эфиром, нарезали 2,5 г (15 %-ый избыток) металлического лития, предварительно очищенного от масла и раскатанного на тонкие пластинки. Для начала реакции через капельную воронку добавляли 2 мл раствора *пара*-бромтолуола (25,96 г) в эфире (30 мл), подогревали на теплой водяной бане. После начала реакции медленно по каплям и при периодическом перемешивании прибавляли раствор *пара*-бромтолуола. Смесь должна кипеть равномерно. После прибавления всего раствора реакцию смесь нагревали на водяной бане в течение 20 мин.

Синтез *трис*(4-метилфенил)сурьмы проводили через взаимодействие 4-метилфениллития и трихлорида сурьмы. Для этого, полученный ранее раствор литийорганического соединения в эфире, фильтровали от непрореагировавшего лития и бромида лития через шланг с мотком проволоки в трехгорлую колбу, заполненную на 1/3 диэтиловым эфиром и снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. По каплям и при перемешивании прибавляли раствор 11,54 г трихлорида сурьмы в 50 мл абсолютного эфира. Происходило вскипание смеси и выпадение белого осадка хлорида лития. После прибавления всего раствора хлорида сурьмы(III) реакцию смесь нагревали на водяной бане в течение 30 минут, после чего охлаждали и прибавляли по каплям несколько миллилитров дистиллированной воды для разложения остатков литийорганики. После данной процедуры отгоняли избыток эфира и проводили экстракцию триарилсурьмы толуолом для удаления неорганических примесей. Избыток экстрагента отделяли перегонкой, твердый остаток сушили на воздухе.

Трис(4-метилфенил)сурьма представляет собой твердое вещество бледно-желтого цвета с $T_{пл} = 126$ °С. Вход составил 16,4 г (82 %).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3057, 3005, 2962, 2918, 2862, 1913, 1815, 1651, 1589, 1502, 1489, 1442, 1386, 1332, 1307, 1263, 1244, 1209, 1186, 1112, 1095, 1060, 1037, 1012, 970, 947, 850, 800, 734, 704, 572, 538, 484, 418.

3.2 Синтез *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы

Синтез *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы проводили посредством взаимодействия трихлорида сурьмы с 4-фтор и 3-фторфенилмагнийбромидом соответственно в сухом диэтиловом эфире. Операции получения магнийорганических соединений и триарилсурьмы аналогичны используемым при синтезе *трис*(4-метилфенил)сурьмы через литийорганическое соединение. Магний был взят в виде порошка с избытком 20 %. Реакцию взаимодействия магния и бромфторбензола инициировали добавлением нескольких кристалликов йода. Полученную *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьму экстрагировали толуолом.

Трис(4-фторфенил)сурьма – твердое бледно-желтое вещество с $T_{\text{пл}} = 89$ °С. Выход 88 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3082, 3059, 3037, 3014, 1894, 1782, 1643, 1579, 1487, 1446, 1384, 1330, 1301, 1267, 1230, 1219, 1159, 1087, 1055, 1020, 1010, 958, 937, 817, 806, 694, 570, 509, 414.

Трис(3-фторфенил)сурьма – твердое бледно-желтое вещество с $T_{\text{пл}} = 33$ °С. Выход 80 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 2929, 2852, 2052, 1936, 1863, 1680, 1587, 1579, 1571, 1519, 1469, 1415, 1298, 1261, 1209, 1159, 1087, 1051, 997, 974, 902, 869, 846, 781, 684, 651, 613, 547, 520, 478, 437, 422.

3.3 Синтез диароксидов *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы

Смесь триарилсурьмы (0,150 г), фенола и 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при температуре 20 °С в течение 24 часов. После испарения растворителя целевой продукт, как правило, получали в виде кристаллов. В других случаях твердый остаток перекристаллизовывали из смеси растворителей бензол (толуол) : гептан (октан) (2:1). По данной методике были синтезированы нижеприведенные диароксиды триарилсурьмы.

***Бис*(2,4-дибромфеноксид) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (1):** желтые кристаллы, выход 94 %, $T_{\text{пл}} = 148$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3057, 3022, 2968, 2951, 2918, 2862, 2775, 2729, 2654, 2603, 2588, 2547, 2495, 2420, 2374, 2351, 2310, 2189, 2131, 2079, 2040, 2017, 1967, 1647, 1591, 1570, 1541, 1489, 1460, 1417, 1396, 1377, 1282, 1267, 1246, 1211, 1188, 1147, 1118, 1078, 1066, 1035, 1014, 867, 848, 802, 700, 632, 584, 567, 542, 486, 441, 418.

Сольват бис(2,4-дибромфеноксида) трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (2): бледно-желтые кристаллы, выход 91 %, $T_{пл} = 176$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3034, 2954, 2922, 2887, 2856, 2789, 2731, 2702, 2650, 2546, 2526, 2501, 2465, 2395, 2378, 2351, 2312, 2270, 2212, 2121, 2042, 1716, 1699, 1683, 1653, 1647, 1635, 1583, 1570, 1490, 1462, 1419, 1394, 1377, 1284, 1267, 1236, 1161, 1080, 1037, 1010, 850, 827, 802, 700, 678, 634, 565, 540, 511, 418.

Бис(2,4-дибромфеноксид) трис(3-фторфенил)сурьмы (3): желтые кристаллы, выход 90 %, $T_{пл} = 142$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3089, 3062, 3026, 2922, 2870, 2779, 2636, 2497, 2424, 2310, 1587, 1575, 1462, 1423, 1377, 1284, 1267, 1244, 1219, 1151, 1082, 1037, 979, 875, 848, 785, 704, 677, 634, 576, 565, 542, 486, 437.

Бис(4-нитрофеноксид) трис(4-метилфенил)сурьмы (4): желтые кристаллы, выход 97 %, $T_{пл} = 210$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3059, 3018, 2974, 2918, 2864, 2821, 2771, 2750, 2690, 2636, 2600, 2534, 2439, 2405, 2382, 2308, 2285, 2216, 1647, 1583, 1500, 1487, 1458, 1396, 1334, 1288, 1278, 1257, 1211, 1188, 1170, 1111, 1060, 1037, 1014, 1001, 943, 864, 846, 823, 804, 794, 756, 698, 653, 632, 584, 518, 478, 418.

Бис(4-нитрофеноксид) трис(4-фторфенил)сурьмы (5): желтые кристаллы, выход 61 %, $T_{пл} = 188$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3097, 3070, 3039, 2827, 1581, 1489, 1396, 1338, 1288, 1257, 1232, 1161, 1111, 1062, 1012, 866, 835, 819, 756, 694, 657, 634, 543, 511, 418.

Сольват бис(4-нитрофеноксида) трис(3-фторфенил)сурьмы с бензолом и 4-нитрофенолом (6): желтые кристаллы, выход 80 %, $T_{пл} = 126$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3352, 3097, 3064, 1614, 1585, 1519, 1500, 1487, 1469, 1423, 1336, 1319, 1286, 1255, 1215, 1168, 1109, 1083, 1053, 997, 914, 885, 866, 848, 825, 796, 786, 754, 736, 696, 678, 659, 628, 538, 522, 505, 489, 468, 441.

Бис(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксид) трис(4-метилфенил)сурьмы (7): бесцветные кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 205$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3103, 3066, 3022, 2954, 2920, 2854, 2775, 2725, 2650, 2601, 2586, 2551, 2515, 2443, 2403, 2362, 2341, 2312, 2258, 2225, 2167, 2121, 2094, 2071, 2042, 1967, 1924, 1909, 1843, 1809, 1801, 1751, 1683, 1591, 1531, 1490, 1444, 1388, 1354, 1311, 1274, 1265, 1222, 1188, 1128, 1120, 1062, 1035, 1012, 983, 947, 881, 800, 771, 731, 715, 700, 634, 582, 507, 487, 478, 412.

Бис(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксид) трис(4-фторфенил)сурьмы (8): бесцветные кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 250$ °С. Плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3101, 3068, 3035, 2960, 2908, 2843, 2781, 2727, 2654, 2561, 2517, 2449, 2360, 2331, 2266, 2225, 2177, 2040, 1581, 1531, 1487, 1388, 1355, 1303, 1230, 1222, 1163, 1130, 1068, 987, 935, 823, 773, 731, 715, 586, 511, 418.

Бис(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксид) трис(3-фторфенил)сурьмы (9): бесцветные кристаллы, выход 95 %, $T_{пл} = 196$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3331, 3313, 3292, 3215, 3176, 3103, 3072, 3032, 2995, 2883, 2818, 2733, 2648, 2574, 2515, 2434, 2360, 2324, 2227, 1585, 1521, 1473, 1417, 1386, 1354, 1265, 1211, 1163, 1128, 1085, 983, 873, 850, 773, 717, 678, 522, 507, 435, 412.

Бис(4-бромфеноксид) трис(4-метилфенил)сурьмы (10): бледно-желтые кристаллы, выход 98 %, $T_{пл} = 165$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3064, 3020, 2970, 2951, 2918, 2862, 2810, 2727, 2654, 2642, 2605, 2584, 2555, 2515, 2418, 2384, 2308, 2285, 2254, 2204, 2189, 2144, 2088, 2077, 2042, 2015, 2007, 1992, 1967, 1923, 1903, 1888, 1867, 1828, 1791, 1749, 1716, 1575, 1560, 1479, 1456, 1436, 1419, 1394, 1361, 1338, 1313, 1247, 1211, 1188, 1159, 1118, 1093, 1068, 1037, 1014, 999, 966, 945, 927, 842, 823, 792, 732, 698, 640, 624, 586, 526, 501, 480, 462, 418.

Сольват бис(4-бромфеноксида) трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (11): бесцветные кристаллы, выход 86 %, $T_{пл} = 147$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3088, 3061, 3034, 2576, 2559, 2515, 2455, 2420, 2385, 2310, 1967, 1942, 1919, 1899, 1874, 1843, 1824, 1770, 1749, 1734, 1699, 1635, 1581, 1562, 1481, 1458, 1392, 1361, 1327, 1265, 1242, 1227, 1161, 1116, 1095, 1070, 1053, 1033, 1010, 1001, 948, 927, 823, 808, 773, 682, 644, 626, 584, 511, 482, 418.

Бис(2,3,4,5,6-пентафторфеноксид) трис(4-метилфенил)сурьмы (12): бесцветные кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 138$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3059, 3026, 2972, 2929, 2870, 2733, 2663, 2625, 2463, 2434, 1917, 1651, 1593, 1510, 1504, 1465, 1398, 1373, 1350, 1305, 1246, 1192, 1161, 1072, 1014, 997, 985, 802, 773, 624, 588, 570, 484, 468, 422.

Бис(2,3,4,5,6-пентафторфеноксид) трис(4-фторфенил)сурьмы (13): бесцветные кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 129$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3120, 3068, 2465, 1890, 1653, 1585, 1504, 1490, 1467, 1436, 1396, 1307, 1244, 1163, 1064, 1012, 991, 935, 825, 727, 628, 570, 509, 468, 420.

Сольват бис(4-хлорфеноксида) трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (14): бесцветные кристаллы, выход 88 %, $T_{пл} = 156$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3089, 3068, 3034, 1581, 1566, 1483, 1458, 1392, 1338, 1305, 1282, 1265, 1242, 1230, 1161, 1099, 1080, 1058, 1053, 1010, 1002, 848, 835, 825, 808, 682, 673, 636, 584, 528, 513, 486, 418.

Бис(2,4,6-трибромфеноксид) трис(4-метилфенил)сурьмы (15): бледно-розовые кристаллы, выход 87 %, $T_{пл} = 220$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3091, 3064, 3014, 2972, 2954, 2920, 2864, 1896, 1726, 1631, 1591, 1550, 1523, 1516, 1490, 1431, 1394, 1369, 1311, 1278, 1261, 1240, 1209, 1186, 1116, 1103, 1072, 1058, 1037, 1014, 858, 804, 794, 748, 732, 692, 634, 586, 567, 555, 484, 408.

3.4 Синтез диоксиматов трис(4-метилфенил)-, трис(4-фторфенил)- и трис(3-фторфенил)сурьмы

Синтез диоксиматов триарилсурьмы проводился по аналогичной методике.

Бис(2-нитробензальдоксимат) трис(4-метилфенил)сурьмы (16): оранжевые кристаллы, выход 91 %, $T_{пл} = 202$ °С. Плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3064, 3020, 2970, 2954, 2920, 2862, 2733, 2661, 2607, 2590, 2555, 2492, 2422, 2358, 2310, 2231, 2139, 1608, 1591, 1558, 1525, 1494, 1394, 1346,

1311, 1298, 1211, 1186, 1066, 1041, 1018, 966, 947, 929, 889, 881, 846, 800, 783, 744, 694, 640, 584, 551, 514, 486, 443, 418.

Бис(2-нитробензальдоксимат) трис(4-фторфенил)сурьмы (17): оранжевые кристаллы, выход 95 %, $T_{пл} = 160$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3095, 3062, 3034, 2970, 2858, 2825, 2553, 2505, 2453, 2389, 2382, 2351, 2310, 2233, 2040, 1608, 1581, 1558, 1529, 1489, 1448, 1392, 1346, 1303, 1226, 1163, 1014, 966, 941, 927, 891, 883, 848, 829, 808, 785, 742, 696, 642, 576, 559, 511, 443, 418.

Бис(2-бромбензальдоксимат) трис(4-метилфенил)сурьмы (18): белые кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 184$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3068, 3059, 3024, 2987, 2972, 2951, 2916, 2862, 2731, 2667, 2607, 2540, 2513, 2378, 2351, 2320, 2310, 2146, 2131, 2085, 2017, 1992, 1950, 1899, 1869, 1843, 1830, 1799, 1749, 1716, 1695, 1683, 1627, 1591, 1579, 1552, 1521, 1490, 1465, 1433, 1419, 1394, 1328, 1311, 1276, 1267, 1232, 1203, 1186, 1159, 1114, 1066, 1045, 1016, 954, 943, 923, 894, 871, 837, 796, 750, 694, 640, 584, 547, 528, 484, 474, 447, 418.

Бис(2-бромбензальдоксимат) трис(4-фторфенил)сурьмы (19): бледно-желтые кристаллы, выход 98 %, $T_{пл} = 142$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3095, 2924, 2854, 2555, 2465, 2358, 2322, 2277, 2216, 1633, 1583, 1558, 1489, 1465, 1436, 1392, 1332, 1303, 1271, 1236, 1163, 1114, 1056, 1022, 948, 931, 924, 877, 821, 810, 754, 694, 642, 549, 509, 474, 445, 418.

Бис(2-оксобензальдоксимат) трис(4-метилфенил)сурьмы (20): белые кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 151$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3061, 3046, 3030, 2984, 2949, 2918, 2864, 2357, 2164, 1684, 1674, 1668, 1653, 1645, 1595, 1564, 1493, 1476, 1456, 1418, 1396, 1335, 1310, 1290, 1261, 1211, 1190, 1153, 1113, 1072, 1036, 1018, 982, 953, 901, 800, 789, 756, 743, 725, 700, 679, 660, 552, 490, 480, 422.

Бис(2-оксобензальдоксимат) трис(3-фторфенил)сурьмы (21): бледно-оранжевые кристаллы, выход 99 %, $T_{пл} = 240$ °С. Плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3190, 3128, 3101, 3088, 3066, 3043, 3026, 2978, 2870, 2818, 2752, 2731, 2681, 2646, 2571, 2528, 2503, 2486, 2436, 2399, 2384, 2349, 2322, 2276, 2229, 2166, 2139, 2098, 2069, 2023, 1942, 1909, 1872, 1830, 1811, 1789, 1762, 1716, 1687, 1618, 1585, 1519, 1492, 1471, 1419, 1332, 1300, 1263, 1220, 1192, 1165, 1155, 1118, 1083, 1056, 1035, 974, 954, 900, 883, 854, 792, 781, 758, 717, 678, 661, 559, 543, 520, 476, 439, 424.

Сольват бис(фурфуральдоксимата) трис(4-метилфенил)сурьмы с бензолом (22): бесцветные кристаллы, выход 87 %, $T_{пл} = 88$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3144, 3132, 3109, 3057, 3021, 2951, 2914, 2866, 2843, 2608, 2382, 2307, 2222, 2089, 1993, 1967, 1896, 1825, 1792, 1749, 1684, 1670, 1653, 1647, 1635, 1558, 1481, 1449, 1437, 1395, 1377, 1364, 1301, 1227, 1180, 1144, 1082, 1067, 1009, 955, 910, 885, 847, 804, 793, 750, 700, 681, 617, 584, 482, 469.

Бис(5-нитрофурфуральдоксимат) трис(4-метилфенил)сурьмы (23): бесцветные кристаллы, выход 95 %, $T_{пл} = 146$ °С. Плавится с разложением.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3159, 3140, 3059, 3032, 2922, 2862, 2827, 1815, 1631, 1593, 1570, 1521, 1479, 1381, 1350, 1301, 1244, 1211, 1188, 1163, 1120, 1064, 1035, 1016, 977, 966, 916, 860, 808, 802, 736, 700, 678, 634, 584, 549, 509, 484, 418.

3.5 Синтез дикарбоксилатов *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы

Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы проводился по методике, аналогичной методике синтеза диароксидов. Перекристаллизацию соединения **36** проводили из смеси растворителей бензол : тетрагидрофуран (2:1).

Бис(монохлорацетат) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (24): бесцветные кристаллы, выход 46 %, $T_{\text{пл}} = 148$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 3035, 3018, 2954, 2920, 2866, 1683, 1654, 1591, 1492, 1444, 1408, 1398, 1381, 1328, 1317, 1255, 1219, 1192, 1165, 1118, 1068, 1045, 1014, 933, 837, 798, 698, 677, 632, 586, 574, 514, 486, 443.

Бис(монохлорацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (25): бесцветные кристаллы, выход 97 %, $T_{\text{пл}} = 146$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3113, 3076, 3062, 3012, 2954, 1670, 1656, 1583, 1490, 1456, 1409, 1394, 1344, 1303, 1234, 1222, 1165, 1093, 1064, 1022, 1010, 939, 931, 827, 794, 690, 628, 582, 511, 416.

Бис(монохлорацетат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (26): бесцветные кристаллы, выход 97 %, $T_{\text{пл}} = 140$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3101, 3070, 3010, 2954, 2929, 2854, 1672, 1656, 1589, 1577, 1521, 1471, 1425, 1411, 1344, 1303, 1267, 1217, 1176, 1166, 1089, 1053, 999, 939, 933, 908, 898, 885, 875, 856, 790, 678, 659, 586, 543, 522, 505, 439, 430.

Бис(2,3,4,5-тетрафторбензоат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (27): бесцветные кристаллы, выход 98 %, $T_{\text{пл}} = 198$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3101, 3086, 3068, 1653, 1637, 1608, 1585, 1579, 1529, 1490, 1479, 1396, 1373, 1305, 1255, 1242, 1228, 1193, 1184, 1165, 1116, 1097, 1064, 1033, 1024, 1012, 945, 914, 889, 829, 808, 792, 767, 719, 698, 630, 586, 532, 511, 491, 459, 418.

Бис(2,3,4,5-тетрафторбензоат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (28): бесцветные кристаллы, выход 95 %, $T_{\text{пл}} = 139$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3097, 3068, 2927, 1651, 1637, 1625, 1610, 1587, 1577, 1527, 1483, 1473, 1423, 1411, 1375, 1311, 1301, 1259, 1217, 1165, 1116, 1099, 1033, 997, 918, 891, 879, 856, 792, 779, 769, 723, 717, 698, 677, 657, 630, 542, 530, 520, 484, 439.

Бис(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (29): бесцветные кристаллы, выход 97 %, $T_{\text{пл}} = 182$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3080, 3070, 3051, 1703, 1654, 1587, 1519, 1492, 1419, 1396, 1334, 1240, 1165, 1099, 1062, 991, 927, 831, 754, 698, 628, 584, 526, 418.

Бис(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (30): бесцветные кристаллы, выход 89 %, $T_{\text{пл}} = 138$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3076, 3037, 1699, 1683, 1651, 1608, 1591, 1579, 1521, 1500, 1475, 1427, 1379, 1332, 1271, 1251, 1224, 1219, 1166, 1105, 1060, 995, 927, 881, 869, 856, 821, 796, 786, 777, 756, 750, 698, 677, 659, 623, 582, 524, 493, 441, 430.

Бис(3,5-динитробензоат) трис(4-метилфенил)сурьмы (31): желтые кристаллы, выход 90 %, $T_{\text{пл}} = 246$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3099, 3080, 3030, 2958, 2924, 2858, 1664, 1625, 1593, 1541, 1494, 1458, 1396, 1344, 1330, 1303, 1271, 1211, 1180, 1118, 1089, 1072, 1041, 1014, 921, 819, 798, 785, 723, 686, 586, 551, 486, 424.

Сольват бис(3,5-динитробензоата) трис(3-фторфенил)сурьмы с толуолом (32): бесцветные кристаллы, выход 98 %, $T_{\text{пл}} = 195$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3099, 3070, 2877, 1654, 1625, 1587, 1577, 1544, 1473, 1460, 1423, 1413, 1344, 1332, 1317, 1269, 1217, 1180, 1087, 1074, 997, 920, 873, 856, 786, 729, 678, 659, 617, 555, 542, 522, 462, 430.

Бис(монобромацетат) трис(4-метилфенил)сурьмы (33): бесцветные кристаллы, выход 97 %, $T_{\text{пл}} = 141$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3028, 3010, 2958, 2918, 2864, 1681, 1653, 1589, 1490, 1444, 1398, 1361, 1311, 1273, 1211, 1184, 1130, 1066, 1043, 1014, 927, 896, 808, 796, 721, 682, 586, 565, 489, 482, 472, 426.

Бис(циннамат) трис(3-фторфенил)сурьмы (34): бесцветные кристаллы, выход 98 %, $T_{\text{пл}} = 163$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3099, 3082, 3059, 3024, 3003, 1724, 1689, 1639, 1620, 1577, 1562, 1544, 1519, 1496, 1473, 1450, 1413, 1369, 1303, 1288, 1263, 1217, 1180, 1166, 1089, 1070, 1056, 1029, 999, 975, 871, 850, 794, 773, 748, 717, 680, 657, 621, 590, 543, 522, 484, 445, 432, 416.

Бис(пентафторпропионат) трис(4-фторфенил)сурьмы (35): бесцветные кристаллы, выход 80 %, $T_{\text{пл}} = 91$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3101, 3078, 3062, 1903, 1716, 1678, 1649, 1587, 1494, 1462, 1452, 1398, 1367, 1354, 1313, 1249, 1219, 1207, 1184, 1161, 1107, 1091, 1068, 1028, 1012, 960, 943, 827, 769, 729, 624, 588, 545, 530, 509, 453, 441, 418.

Бис(гептафторбутират) трис(4-фторфенил)сурьмы (36): бесцветные кристаллы, выход 96 %, $T_{\text{пл}} = 99$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3103, 3064, 2931, 2858, 1899, 1716, 1587, 1494, 1450, 1398, 1377, 1321, 1269, 1247, 1234, 1213, 1190, 1163, 1149, 1120, 1083, 1068, 1020, 1008, 966, 933, 825, 759, 742, 717, 642, 601, 590, 555, 526, 509, 476, 418.

Сольват бис(N-фенилантранилата) трис(4-метилфенил)сурьмы с тетрагидрофураном (37): желтые кристаллы, выход 98 %, $T_{\text{пл}} = 175$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3294, 3093, 3070, 3041, 2954, 2927, 2856, 1618, 1591, 1579, 1510, 1490, 1448, 1423, 1392, 1352, 1323, 1276, 1232, 1163, 1149, 1083, 1068, 1041, 1026, 1010, 893, 860, 842, 823, 808, 750, 694, 678, 648, 582, 555, 522, 509, 493, 451, 416.

Бис(3-нитробензоат) трис(4-метилфенил)сурьмы (38): бесцветные кристаллы, выход 98 %, $T_{\text{пл}} = 236$ °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3022, 2974, 2920, 2864, 1654, 1614, 1577, 1525, 1492,

1477, 1446, 1394, 1355, 1323, 1311, 1263, 1209, 1190, 1147, 1120, 1082, 1070, 1037,
1010, 995, 962, 927, 906, 817, 796, 783, 721, 700, 665, 653, 634, 584, 542, 486, 430.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1 Отработана методика синтеза диароксидов, диоксиматов и дикарбоксилатов *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы, позволяющая получать целевой продукт с высоким выходом. Синтез характеризуется одностадийностью, мягкими условиями проведения реакции, чистотой выделяемого продукта.

2 Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 38 соединений. В молекулах всех соединений атом сурьмы имеет мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с практически плоским фрагментом SbC_3 . Отличительной особенностью строения диароксидов и диоксиматов триарилсурьмы от дикарбоксилатов является то, что экваториальные заместители, как правило, находятся дальше от центрального атома, чем аксиальные. Для молекул диоксиматов триарилсурьмы характерно наличие внутримолекулярных контактов $Sb \cdots N$, а для молекул дикарбоксилатов триарилсурьмы – $Sb \cdots O=C$.

3 Сравнение строения идентичных диароксидов и дикарбоксилатов триарилсурьмы с различными арильными лигандами показывает, что природа заместителя и его положение в лиганде, закономерно влияет только на длину связей $Sb-O$.

4 Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений, содержащих атомы фтора в ароматических лигандах, происходит с образованием слабых межмолекулярных связей $F \cdots H$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Cambridge Crystallographic Database. Release 2018. Cambridge.
- 2 Гиллеспи, Р. Геометрия молекул / Роланд Гиллеспи; пер. с англ. Е.З. Засорина, В.С. Мاستрюкова. – М.: Мир, 1975. – 278 с.
- 3 Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Роланд Гиллеспи, Истван Харгиттаи; пер. с англ. В.С. Мастрюкова. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
- 4 Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / Кристоф Эльшенбройх; пер. с нем. Ю.Ф. Опруненко, Д.С. Перекалина. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
- 5 Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
- 6 Balazs, G. Syntheses and Structures of $\text{Me}_3\text{Sb}^+\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, the Monohydrate of the Antimony Analogue of Betaine, and Related Compounds / G. Balazs, L. Balazs, H.J. Breunig, E. Lork // *Appl. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 16, N 3. – P. 155–159.
- 7 Tempel, N. Bimethyltriethylstiboran und Trimethylantimondipropin: Zwei Gemischtepentaalkyle des Antimons / N. Tempel, W. Schwarz, J. Weidlein // *J. Organometal. Chem.* – 1978. – V. 154, N 1. – P. 21–32.
- 8 Wallenhauer S., Antimony (V) and Bismuth (V) Methyl Compounds: A Structural Comparison / S. Wallenhauer, K. Seppelt // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, N 1. – P. 116–119.
- 9 Общая органическая химия. В 12 т. Т. 7: Металлоорганические соединения / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса; пер. с англ. А.И. Дьяченко, Н.К. Кочеткова, Ф.М. Стояновича. – М.: Химия, 1984. – 472 с.
- 10 Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. Ю.А. Устынюка. – М.: Мир, 1979. – 677 с.
- 11 Brabant, C. Structure Cristalline du Pentaphenylantimoine dans le Solvate Cyclohexanique $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Sb} \cdot 0.5\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ / B. Blank, A.L. Beauchamp // *J. Organometal. Chem.* – 1974. – V. 82, N 2. – P. 231–234.
- 12 Шарутин, В.В. Фенилирование органических соединений сурьмы (V) пентафенилсурьмой. Строение хлорида тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, О.П. Задачаина, А.В. Герасименко // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 95–98.
- 13 Ferguson, G. Effect of the Counter-ion on the Structures of Tetraphenylantimony(V)-stibonium Compounds: Crystal and Molecular Structures of Tetraphenylantimony (V) Bromide, Perchlorate, and Tetraphenylborate / G. Ferguson, C. Glidewell, D. Lloyd., S. Metcalfe // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II.* – 1988. – N. 5. – P. 731–735.

14 Baker, L.J. Crystal and Molecular Structures of Iodide Tetraphenylantimony / L.J. Baker, C.E.F. Rickard., M.J. Taylor // J. Chem. Soc. Dalton Trans. Pt. II. – 1995. – N 17. – P. 2895–2899.

15 Cox, P.J. [(mu-Fluoro)bis{(triphenyl)(*p*-tolyl)antimony}] Iodide / P.J. Cox, R.A. Howie, J.N. Low, J.L. Wardell // Inorg. Chem. Commun. – 1998. – V. 1, N 12. – P. 463–465.

16 Schwarz, W. Die Kristall und Molekülstrukturen von Tetramethylantimonfluorid (CH₃)₄SbF und Trimethylantimondifluorid (CH₃)₃SbF₂ / W. Schwarz, H.J. Guder // Ztschr. Anorg. und Allg. Chem. – 1978. – Bd. 444. – S. 105–111.

17 Liu, R.-C. Synthesis, Characterization and in Vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu, J.-S. Li, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, N 9. – P. 662–668.

18 Шарутин, В.В. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Б.В. Буквецкий, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.

19 Домасевич, К.В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафенилсурьмы (V) с 2-изонитрозо-2-(4-метилтиазолил-2)-ацетамидом / К.В. Домасевич, В.В. Скопенко, Р. Кемпе, А.А. Мохир, И. Силер, Э. Хойер // Журн. неорг. химии. – 1998. – Т. 43, № 2. – С. 246–249.

20 Tokunaga, T. Direct Detection of Intramolecular Sb···N Nonbonded Interaction by ¹H–¹³C and ¹H–¹⁵N Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy / T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuie, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, N 7. – P. 1031–1034.

21 Gibbons, M.N. New Square-pyramidal Organoantimony (V) Compounds; Crystal Structures of (Biphenyl-2,2'-diyl)phenylantimony (V) Dibromide, Dichloride and Diisothiocyanate; Sb(2,2'-C₁₂H₈)PhX₂ (X = Br, Cl or NCS), and of octahedral SbPh(o-O₂C₆Cl₄)Cl₂ · Et₂O / M.N. Gibbons, M.J. Begley, A.J. Blake, D.B. Sowerby // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1997. – N 14. – P. 2419–2425.

22 Абакумов, Г.А. Окисление трифенилсурьмы 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилцикло-гекса-2,5-диеноном или 3,4,6-триизопропил-1,2-бензохиноном / Г.А. Абакумов, Н.Н. Вавилина, Л.Г. Абакумова, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, А.С. Шавырин, Е.В. Баранов // Изв. РАН. Серия «Химия». – 2007. – № 9. – С. 1750–1757.

23 Ferguson, G. Tris(2,6-dimethylphenyl)hydroxystibonium Iodide / G. Ferguson, G.S. Harris, A. Khan // Acta Crystallogr. – 1987. – V. 43, N 11. – P. 2078–2081.

24 Quan, L. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony (V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, J.C. Yin, M. Hong // J. Organometal. Chem. – 2009. – V. 694, N. 23. – P. 3708–3717.

25 Hall, M. Synthesis and Crystal Structure of Bis(triphenylantimonycatecholate) Hydrate. A New Square-Pyramidal Antimony (V) Compound / M. Hall, D.B. Sowerby // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – V. 2, N 1. – P. 628–632.

26 Holmes, R.R. Formation and Structure of Cyclic Five-coordinated Antimonyderivatives / R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar, J.M. Holmes // Inorg. Chem. – 1987. – V. 26, N 1. – P. 157–163.

27 Шарутин, В.В. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина, А.Н. Захарова, В.А. Реутов, Н.П. Шапкин, В.К. Бельский // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, вып. 10. – С. 1672–1674.

28 Фукин, Г.К. Синтез и строение шестикоординированных донорноакцепторных комплексов $R_3(C_6H_4O_2)Sb \cdots L$ ($R = Ph$, $L = OSMe_2$, ONC_5H_5 ; $R = Me$, $L = ONC_5H_5$, NC_5H_5) и $R_3(C_2H_4O_2)Sb \cdots L$ ($R = Ph$, $L = ONC_5H_5$; $R = Cl$, C_6F_5 , $L = OPh_3$) / Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров, Г.А. Домрачев, А.Ю. Федоров, С.Н. Забурдяева, В.А. Додонов // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – № 9. – С. 1744–1753.

29 Польшова, Т.Н. Рентгеноструктурное исследование дифенилтрихлорстибина / Т.Н. Польшова, М.А. Порай-Кошиц // Журн. структ. химии. – 1967. – Т. 8, № 1. – С. 112–121.

30 Swamy, K.C. K. A Heptacoordinated Mononuclear Diphenylantimony Carboxylate / K.C. K. Swamy, M.A. Said, M. Netaji // J. Chem. Cryst. – 1999. – V. 29, N 10. – P. 1103–1106.

31 Wieber, M. Synthese und Struktur von Phenyltetra(aacetato)stiboran / M. Wieber, I. Fetzer-Kremling, H. Reith, C. Burschka, Z. Naturforsch. – 1987. – V. 42 b. – P. 815–817.

32 Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.

33 Begley, M.J. Structures of Triphenylantimony(V) Dibromide and Dichloride / M.J. Begley, D.B. Sowerby // Acta Cryst. – 1993. – C49. – P. 1044–1046.

34 Qiao, Y. *trans*-Tris(4-bromophenyl)dichloridoantimony(V) / Y. Qiao, J. Jiang, J. Cui // Acta Cryst. – 2012. – E68. – P. m1552–m1558.

35 Mahalakshmi, H. X-ray Structures of Dichlorotri(pentafluorophenyl)antimony(V) and Dibromotri(pentafluorophenyl)antimony(V) / H. Mahalakshmi, V. K. Jain, E.R.T. Tiekink // Main Group Metal Chemistry. – 2001. – V. 24, N. 6. – P. 391–392.

36 Ray, P. The Preparation of Pentafluorophenyl Antimony (III) and Antimony (V) Halides and Mixed Halides. / P. Ray, A.K. Aggarval, A.K. Saxena // J. Fluorine Chem. – 1989. – V. 42, N. 2. – P. 163–172.

37 Sharutin, V. V. Synthesis and Structure of Tri(*p*-tolyl)antimony Dichloride / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, T.P. Platonova, V.K. Bel'ski // Russian Journal of General Chemistry. – 2002. – V. 72, N. 3. – P. 392–339.

38 Sharutin, V. V. Synthesis and Structure of *tris*(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)antimony(V) Difluoride, Dichloride, and Dibenzoate / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina, E.V. Akulova // Russian Journal of General Chemistry. – 2008. – V. 78, N. 12. – P. 2344–2352.

39 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.

40 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.

41 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. Sect. A. – 1982. – V. 21 A. – P. 619–621.

42 Hall, M. Donor Properties of Triphenylantimony Dihalides: Preparation and Crystal Structures of $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2 \cdot \text{SbCl}_3$, and $[\text{Ph}_3\text{SbCl}][\text{SbCl}_6]$ / M. Hall, D.B. Sowerby // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1983. – P. 1095–1099.

43 Shen, K.W. Crystal and Molecular Structures of Methoxytetraphenylantimony and Dimethoxytriphenylantimony / K.W. Shen, W.E. McEwen, S.J. La Placa, W.C. Hamilton, A.P. Wolf // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, N. 7. – P. 1718–1723.

44 Matsumura, Y. A Redox Reaction Involving $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ Moiety / Y. Matsumura, M. Shindo, R. Okawara // Inorg. Nucl. Chem. Letters. – 1967. – V. 3. – P. 219–222.

45 Rieche, A. Organoperoxy Verbindungen des Arsens und Antimons / A. Rieche, J. Dahlmann, D. List // Europaen J. Org. Chem. – 1964. – V. 678. – P. 167–182.

46 McEwen, W.E. Attack of Alkoxide Ions on Antimony in Tetraarylstibonium Salts / W.E. McEwen, G.H. Briles, B.E. Giddings // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. – P. 7079–7084.

47 Briles, G.H. Substitution Reactions at Antimony in the Tetraphenylstibonium Cation / G.H. Briles, W.E. McEwen // Tetrahedron Letters. – 1966. – V. 7. – P. 5191–5196.

48 Ruther, R. Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekul-Strukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – Bd. 539, N. 8. – S. 110–126.

49 Westhoff, T. Synthesis of *tris*(2,4,6-Trimethylphenyl)hydroxoantimony Carboxylates. Crystall Structure of *tris*(2,4,6-Trimethylphenyl)hydroxoantimony Adamantylcarboxylate / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // J. Organometal. Chem. – 1988. – V. 348, N. 2. – P. 185–191.

50 Chremos, G.N. The Synthesis and Infrared Spectra of Some Group Va Chalcogenides / G.N. Chremos, R.A. Zingaro // J. Organometal. Chem. – 1970. – V. 22. – P. 637–646.

51 Monagle, J.J. Carbodiimides. III. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides. Catalyst Studies / J.J. Monagle // J. Org. Chem. – 1962. – V. 27. – P. 3851–3855.

52 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.

53 Цветков, В.Г. Термохимия реакции трифенилфосфора, -мышьяка и -сурьмы с гидроперекисью третичного бутила / В.Г. Цветков, Ю.А. Александров, В.Н. Глушакова и др. // Журн. общ. химии. – 1980. – Т. 50, Вып. 2. – С. 256–258.

54 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.

55 Faller, J.W. Reactions and Properties of Oxo- and Peroxo- Derivatives of (Pentamethylcyclopentadienyl)-molybdenum and Tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // J. Organomet. Chem. – 1989. – V. 368, N 1. – P. 45–56.

56 Thepe, T.C. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonyacetate 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.

57 Додонов, В.А. Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Д.А. Горькаев, Г.К. Фукин, Т.И. Старостина, Л.Н. Захаров, Ю.А. Курский, А.С. Шавырин // Изв. РАН. Серия «Химия». – 2002. – № 6. – С. 965–971.

58 Sharutin, V.V. New Method for Preparing Aroxytetraaryl Derivatives of Antimony / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, P.E. Osipov, O.V. Subacheva // Russian Journal of General Chemistry. – 2001. – V. 71, N. 6. – P. 983–984.

59 Senchurin, V.S. Bis(4-Nitrophenoxy)triphenylantimony Toluene Solvate and Chloro(4-Nitrophenoxy)triphenylantimony: Synthesis and Structure / V.S. Senchurin, V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.O. Shchelokov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60, N. 10. – P. 1204–1209.

60 Sharutin, V.V. Tris(3-Fluorophenyl)antimony Derivatives (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆H₃Br₂-2,4)₂, (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆Cl₅-2,3,4,5,6)₂, and (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₄(NO₂-2)]₂: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov, P.V. Andreev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 63, N. 2. – P. 174–179.

61 Sharutin, V.V. Tris(*para*-Tolyl)- and Tris(4-Fluorophenyl)antimony Diaroxides: Syntheses and Structures / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – V. 43, No. 9. – P. 565–572.

62 Шарутин, В.В. Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 8, № 13. – С. 10–21.

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

64 Шарутин, В.В. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, М.А. Пушилин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 4. – С. 573–577.

65 Додонов, В.А. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю. Федоров, Р.И. Усятинский, С.Н. Забурдяева, А.В. Гуцин // Изв. АН. Сер. «Химия». – 1995. – № 4. – С. 748–751.

66 Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы (Ar₃SbX)₂O, X = Hal, NO₂, NO₃, OSO₂R, OC(O)R, OAr / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – №11. – С. 13–22.

67 Sharutin, V.V. μ_2 -Oxobis[(aroxo)tris(*para*-tolyl)antimony]: Synthesis and

Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 63, N. 3. – P. 343–348.

68 Шарутин, В.В. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 336–343.

69 Jain, V.K. Synthesis and Spectroscopic Studies of Trialkylbis(iminoxy)stibines / V.K. Jain, R. Bohra, R.C. Mehrotra // Inorg. Chim. Acta. – 1981. – V. 51, N. 2. – P. 191–194.

70 Bajpai, K. Synthesis and Reactions of *o*-Triorganoantimony Dioximates / K. Bajpai, R. C. Srivastava // Synth. react. inorg. met. -org. chem. – 1981. – V. 11, N 1. – P. 7–13.

71 Gupta, A. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony (V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra, V.K. Jain, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 2387–2392.

72 Yin, H. Synthesis, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complex with Internally Functionalized Acetylferroceneoxime: Crystal and Molecular Structures of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}]_2\text{SbPh}_3$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$ / H. Yin, L. Quan, L. Li // Inorganic Chemistry Communications. – 2008. – V. 11. – P. 1121–1124.

73 Молокова, О.В. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук / О.В. Молокова – Благовещенск, 2001. – 118 с.

74 Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of Triarylantimony Dioximates / V.V. Sharutin, O.V. Molokova, O.K. Sharutina, A.V. Gerasimenko, M.A. Pushilin // Russian Journal of General Chemistry. – 2004. – V. 74, N. 10. – P. 1485–1491.

75 Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 7. – С. 497–500.

76 Шарутин, В.В. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 8. – С. 1317–1321.

77 Sharutin, V.V. The peculiarities of Tri(*o*-Tolyl)antimony and Tri(*m*-Tolyl)Antimony Reactions with 2-Hydroxybenzaloxime. The Molecular Structures of Tri(*o*-Tolyl)Antimony bis(2-Hydroxybenzaloximate) and bis(μ_3 -2-Hydroxybenzaloximate-*O,O',N*)-(μ_2 -oxo)-bis[di(*m*-tolyl)antimony] / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Artem'eva, M.S. Makerova // Bulletin of the South Ural State University, Series “Chemistry”. – 2014. – V. 6, N. 2. – P. 5–14.

78 Sharutin, V.V. Oxidative Addition Reactions of Tri(2-Methylphenyl)Antimony / V.V. Sharutin, O.V. Molokova, O.K. Sharutina, S.A. Smirnova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 57, N. 9. – P. 1252–1258.

79 Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of μ -Oxobis [triphenyl(furfuraloximate)antimony(V)] / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, O.V. Molokova, A.P. Pakusina, E.N. Bondar', D.B. Krivolapov,

A.T. Gubaidullin, I.A. Litvinov // Russian Journal of General Chemistry. – 2001. – V. 71, N. 9. – P. 1426–1430.

80 Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксибензальдоксимом. Строение *бис*(μ_3 -2-оксибензальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-*бис*-(5-бром-2-метоксифенил)-сурьмы // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина / Журн. неорг. хим. – 2014. – Т. 59, № 11 – С. 150–151.

81 Saxena, A.K. Perfluorophenylantimony Acetates (I): Synthetic and Spectroscopic Studies (UV, IR Proton and ^{19}F NMR) of Some New *Tris*(Pentafluorophenyl)Antimony (V) Diacetates / A.K. Saxena, A. Ranjan, P.S. Venkaramani // Fluor. Chem. – 1993. – V. 64, N 1–2. – P. 107–115.

82 Geng, H. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in Vitro* Cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Y. Yang, D. Li, X. Li, F. Liu, M. Niu // Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – V. 68, N. 16. – P. 2938–2952.

83 Iftikhar, T. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar, A. Badshah, D. Waseem, M.N. Tahir, A. Khan, K.M. Khan, G.M. Khan // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – V. 851. – P. 89–96.

84 Yu, L. Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Some Triarylantimony Di(N-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang, J.-S. Li // Heteroatom Chemistry. – 2004. – V. 15, N. 1. – P. 32–36.

85 Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsäure und 2-Pyridyllessigsäure Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}-2\text{-C}-\text{H}_4\text{N})_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1990. – N. 582. – P. 37–50.

86 Shindo, M. The Infrared Study of Trimethylantimony(V) Derivatives Containing Sb–O Bonds // R. Okawara, Z Organomet. Chem. – 1966. – N. 5. – P. 537–544.

87 Thepe, T.C. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonydiacetate 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.

88 Dodonov, E.A. A One-step Oxidative Synthesis of Trimethylantimony(v) Diacylates / E.A. Dodonov, A.E. Gushchin, O.G. Vorob'ev, T.L. Zinov'eva // Russian Chemical Bulletin. – 1994. – V. 43, N. 3. – P. 497–498.

89 Sharutin, V.V. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, T.P. Platonova, S.V. Smirnova, M.A. Pushilin, A.V. Gerasimenko // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2003. – V. 29, N. 11. – P. 780–789.

90 Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Hal}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{OAr}$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – №11. – С. 13–22.

- 91 Шарутин, В.В. Синтез и строение μ -оксо[трис(2-метокси,5-бромфенил) трифторацетатосурьмы] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 2. – С. 55–57.
- 92 Пакузина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук / А.П. Пакузина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2006. – 323 с.
- 93 Лодочников, В.И. Изучение реакционной способности соединений ArPbX_3 . Взаимодействие с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // Журн. общ. химии. – 1964. – Т. 34, Вып. 3. – С. 946–949.
- 94 Deganello, G. Adducts of Tertiary Stibines with Mercury(II) Halides / G. Deganello, G. Dolcetti, M. Giustiniani, U. Belluco // J. Chem. Soc., A. – 1969. – V. 0. – P. 2138–2140.
- 95 Сколдинов, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Сколдинов, А.П. Сколдинов, Н.М. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
- 96 Химия элементоорганических соединений: учебное пособие для лабораторных работ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 78 с.
- 97 Иоффе, С.Т. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий / С.Т. Иоффе, А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. – 561 с.
- 98 De Ketelaere, R.F. Organo Group VB Chemistry III. Synthesis and NMR Spectra of Some Tertiary Substituted Arylstibines and Arylbismuthines / R.F. De Ketelaere, F.T. Delbeke, G.P. Van Der Kelen // J. Organomet. Chem. – 1971. – V. 30 – P. 365–368.
- 99 Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулina. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
- 100 Doak, G.O. The Infrared Spectra of Some Phenyl-substituted Pentavalent Antimony Compounds / G.O. Doak, G.G. Long, L.D. Freedman // J. Organometal Chem. – 1965. – N 4. – P. 82–91.
- 101 ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
- 102 Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 437 с.
- 103 Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- 104 Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. – http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- 105 Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, вып. 12. – С. 3015–3037.
- 106 Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

107 Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. *Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.*

ABSTRACT

Efremov A.N. Triarylantimony dicarboxilates, dioximates and diaroxides with electron-donating and electron-withdrawing groups in aromatic ligands – Chelyabinsk: SUSU, NA-241, 2018. – 107 p., 64 fig., 6 tables, 107 references, 3 app.

Tris(4-methylphenyl)antimony, *tris*(4-fluorophenyl)antimony, *tris*(3-fluorophenyl)antimony, oximes, phenols, carboxylic acids, triarylantimony diaroxides, triarylantimony dioximates, triarylantimony dicarboxilates, *tert*-butylhydroperoxide, oxidative addition, X-ray diffraction analysis.

The research object is the reactions of *tris*(4-methylphenyl)-, *tris*(4-fluorophenyl)- and *tris*(3-fluorophenyl)antimony with carboxylic acids, phenols and oximes in the presence of organic oxidizing agent.

The aim of the study is the synthesis and study of the structure of triarylantimony dicarboxilates, dioximates and diaroxides with electron-donating and electron-withdrawing groups in aromatic ligands .

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to realize the search, compilation and analysis of the literature devoted to the synthesis and structure of pentavalent antimony organic compounds;
- to synthesize initial triantimony compounds;
- to study the oxidative addition reactions of triarylantimony with carboxylic acids, phenols and oximes in the presence of *tert*-butylhydroperoxide in diethyl ether;
- to identify the synthesized compounds;
- to identify the structure of 38 compounds and the effect on the structure of the antimony atom coordination site of various substituents in the aromatic ligands

The methods of IR- spectroscopy and X-ray diffraction analysis were used to identify the synthesized compounds.

The field of application includes: the developed techniques allow using the oxidative addition reactions as an effective synthesis method for *tris*(4-methylphenyl)- and *tris*(4-fluorophenyl)antimony dicarboxilates, dioximates and diaroxides in laboratory practice.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

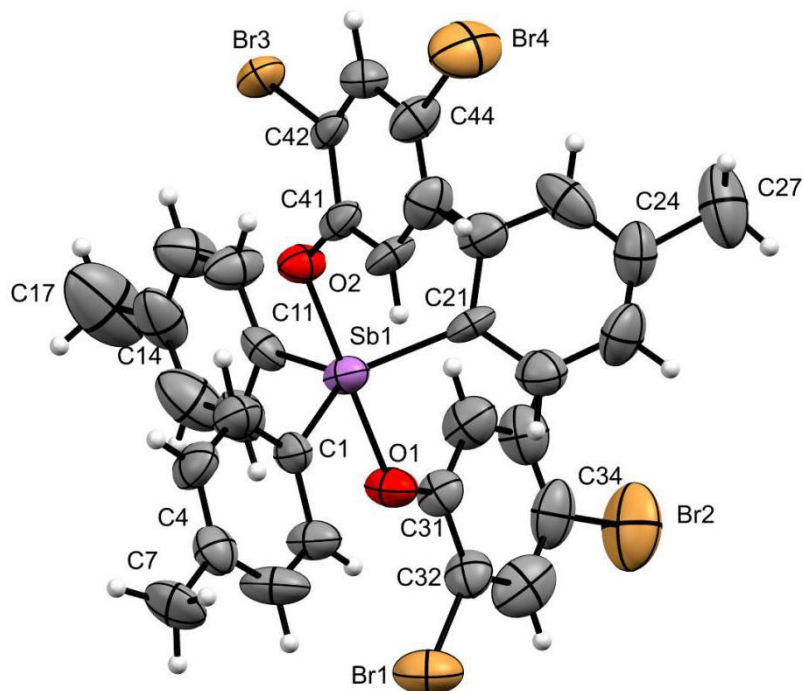


Рисунок А.1 – Строение *бис*(2,4-дибромфеноксида) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**1**)

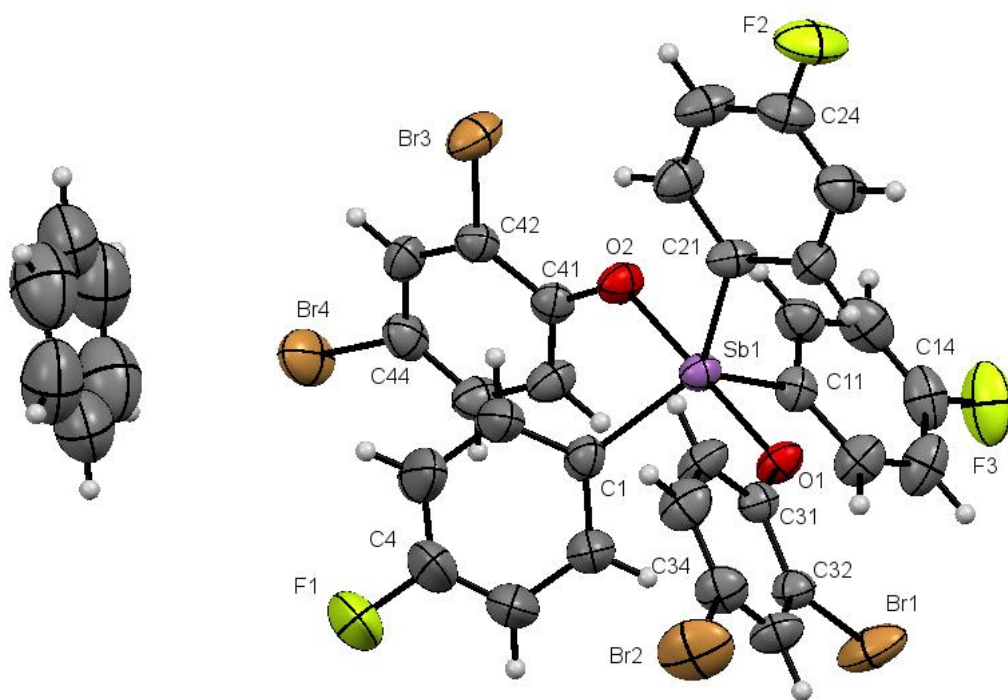


Рисунок А.2 – Строение сольвата *бис*(2,4-дибромфеноксида) *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (**2**)

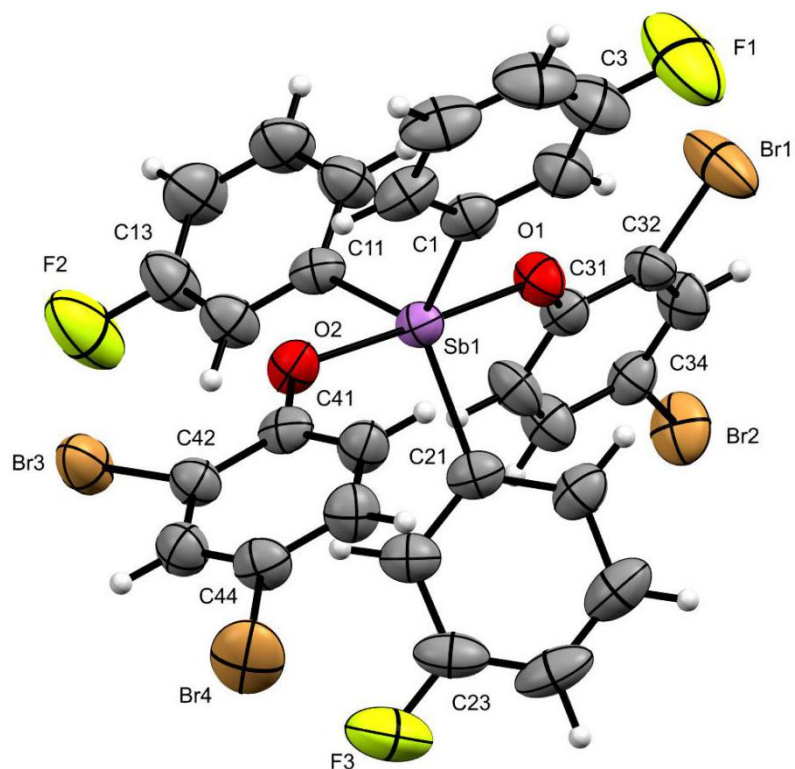


Рисунок А.3 – Бис(2,4-дибромфеноксида) трис(3-фторфенил)сурьмы (3)

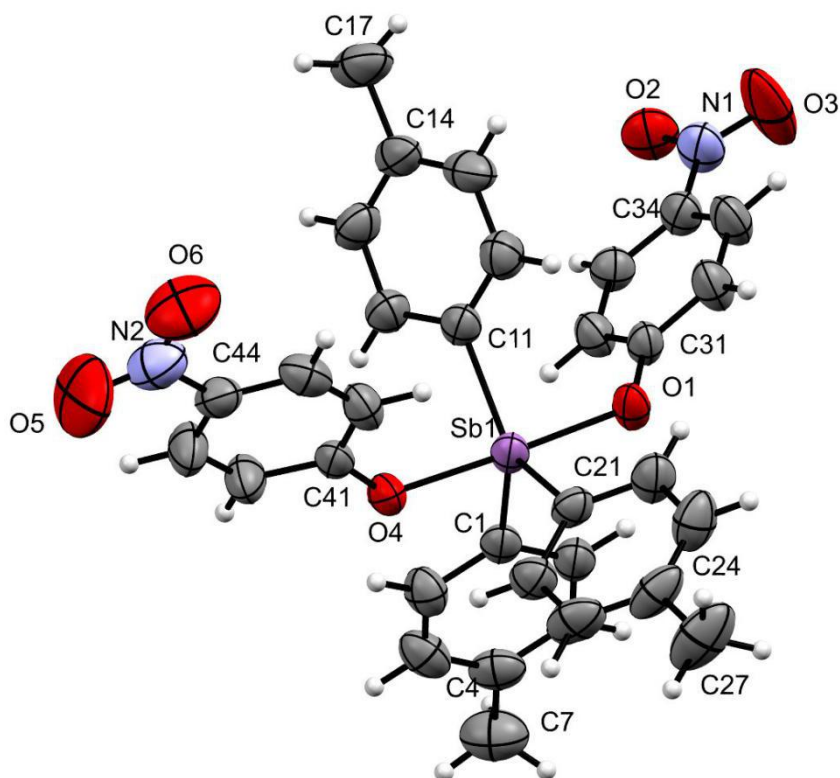


Рисунок А.4 – Структура бис(4-нитрофеноксида) трис(4-метилфенил)сурьмы (4)

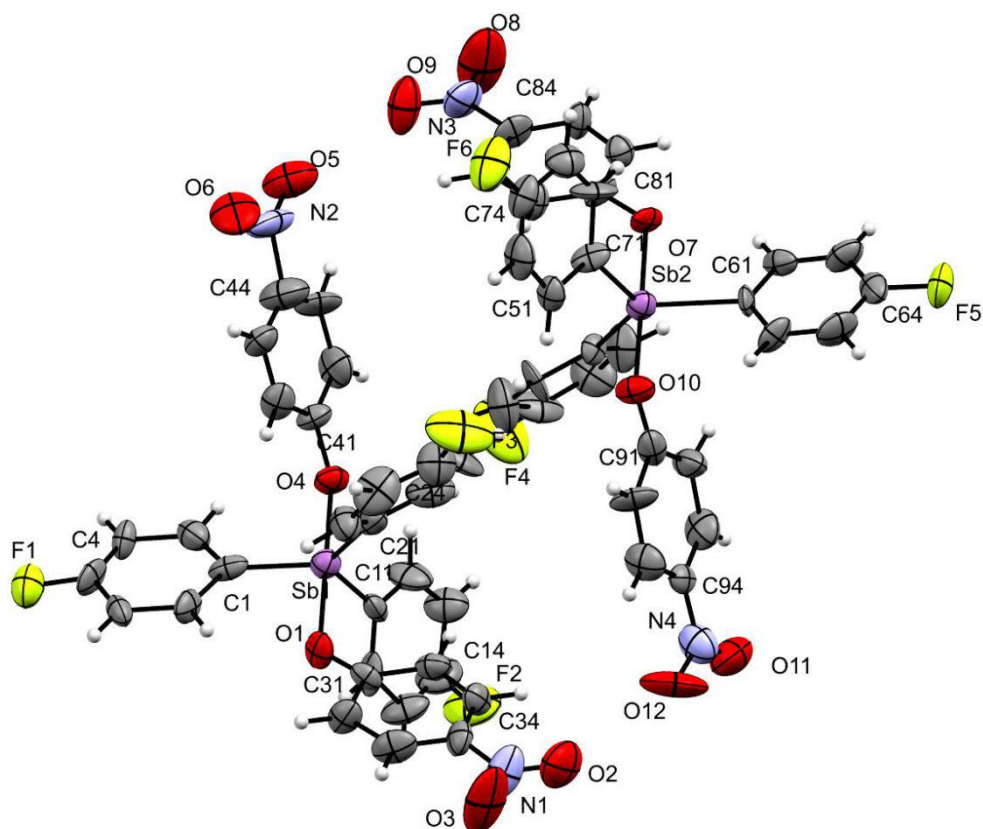


Рисунок А.5 – Строение *бис*(4-нитрофеноксида) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (5)

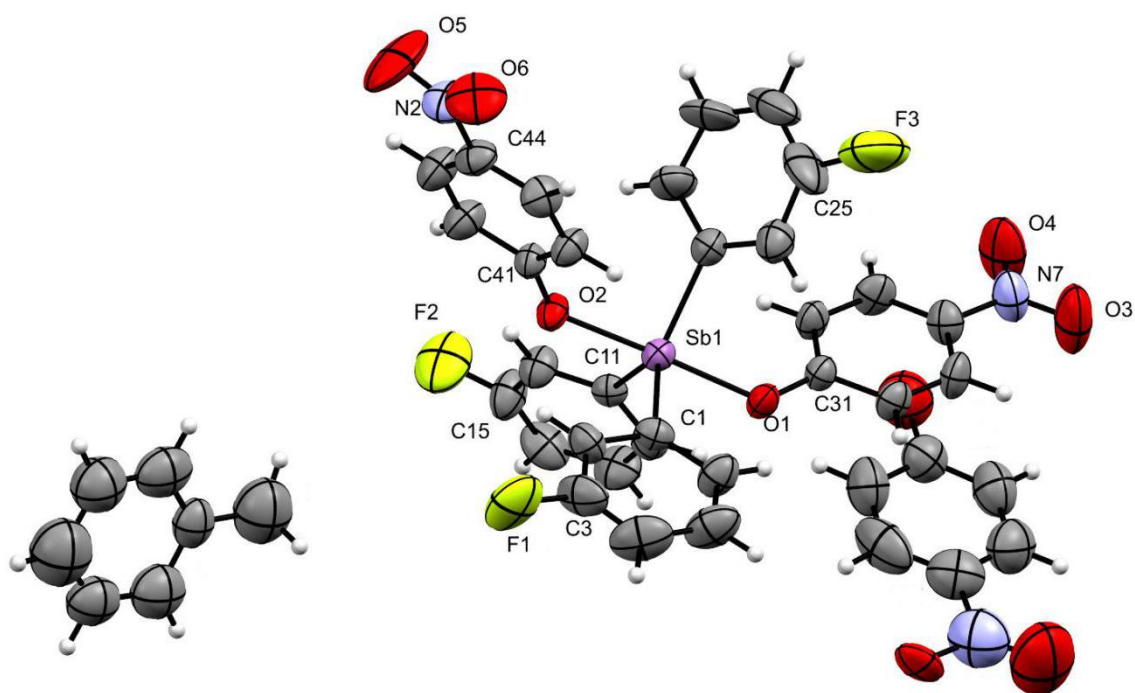


Рисунок А.6 – Строение сольвата *бис*(4-нитрофеноксида) *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 4-нитрофенолом и толуолом (6)

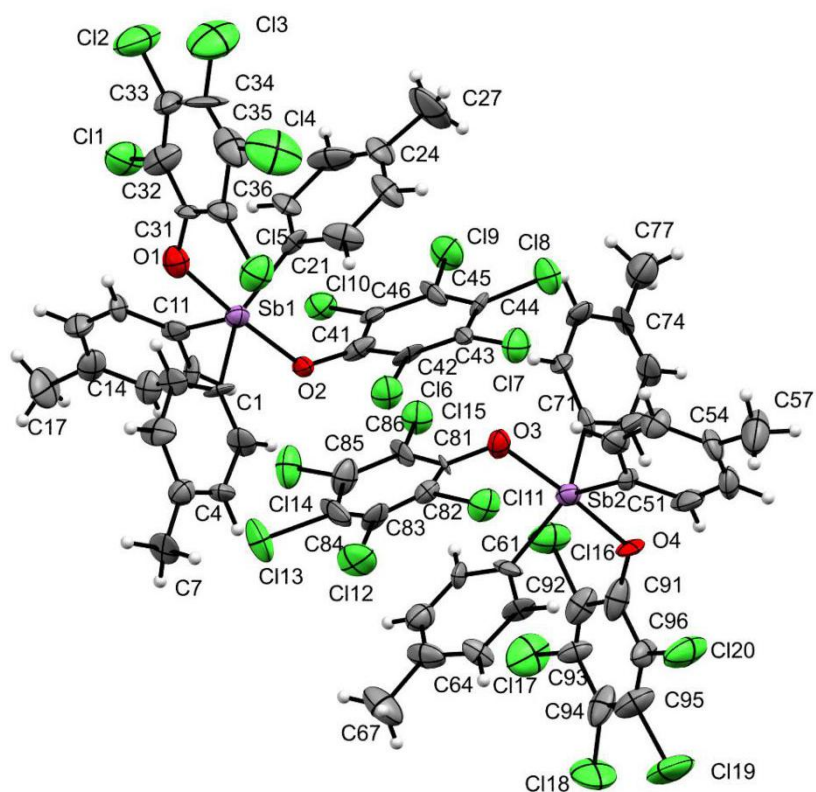


Рисунок А.7 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксида) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (7)

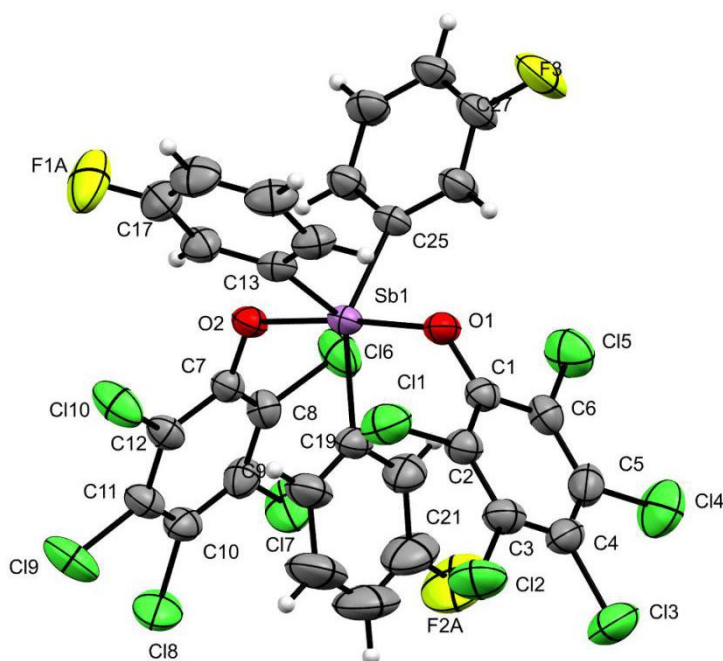


Рисунок А.8 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксида) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (9)

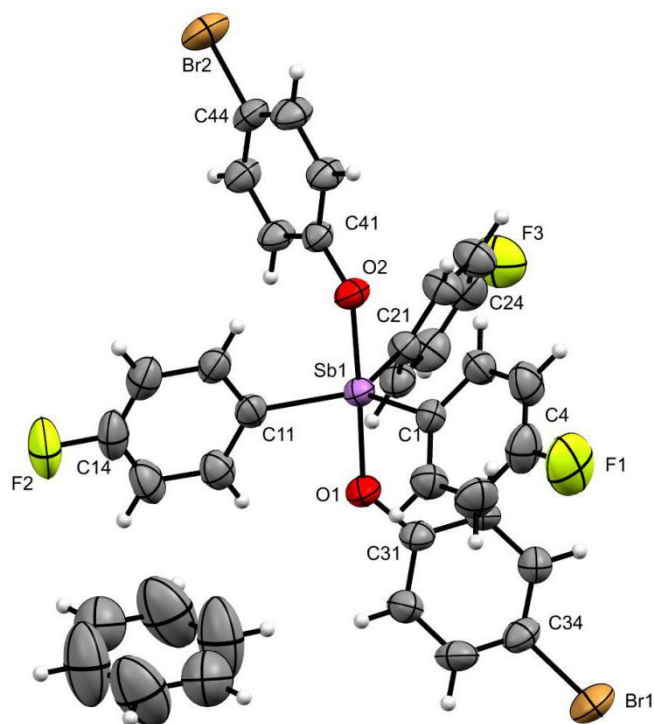


Рисунок А.9 – Строение сольвата *бис*(4-бромфеноксида) *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (**11**)

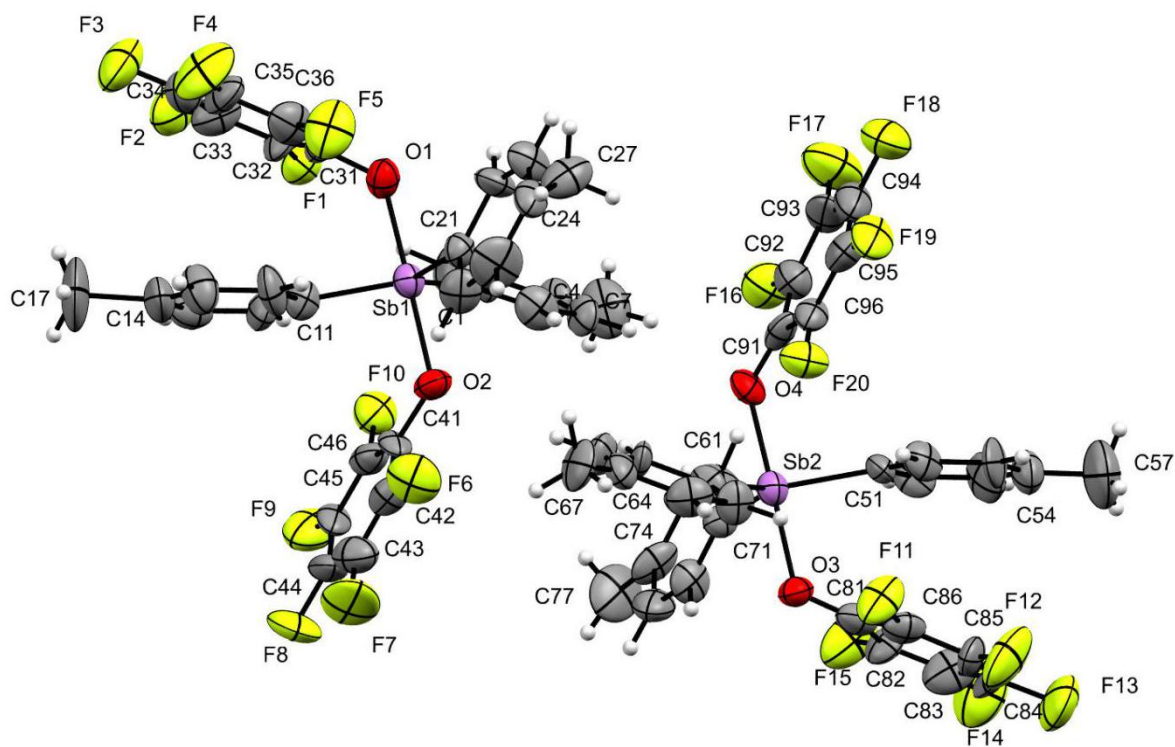


Рисунок А.10 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентафторфеноксида) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**12**)

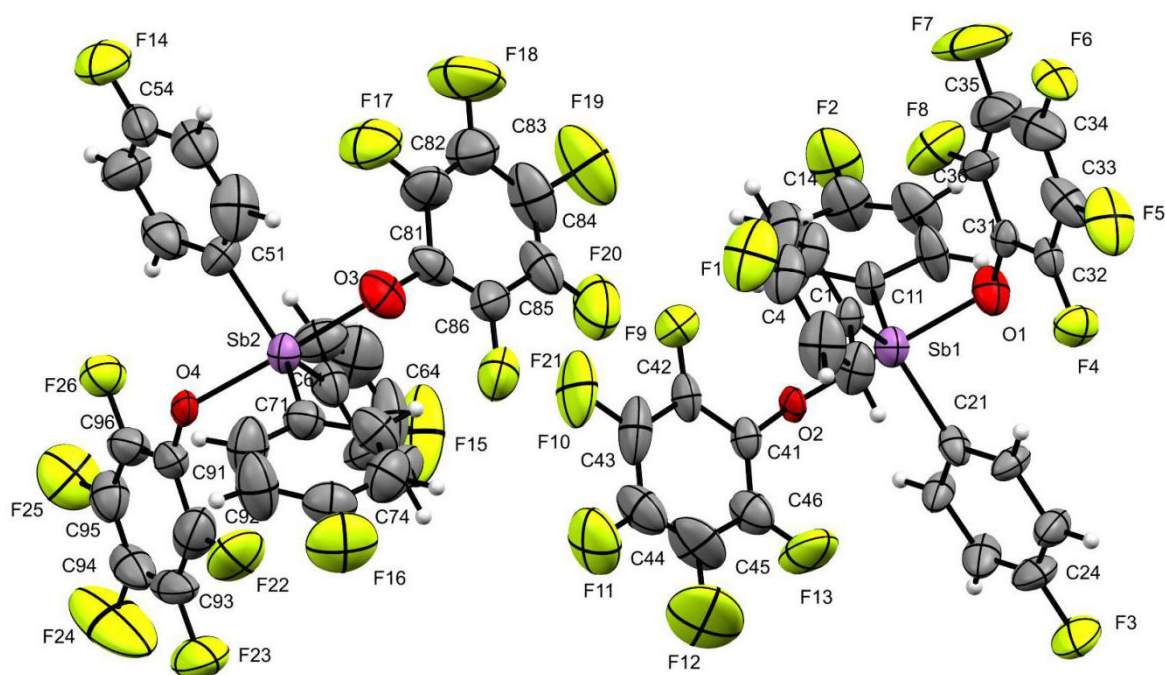


Рисунок А.11 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентафторфеноксида) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**13**)

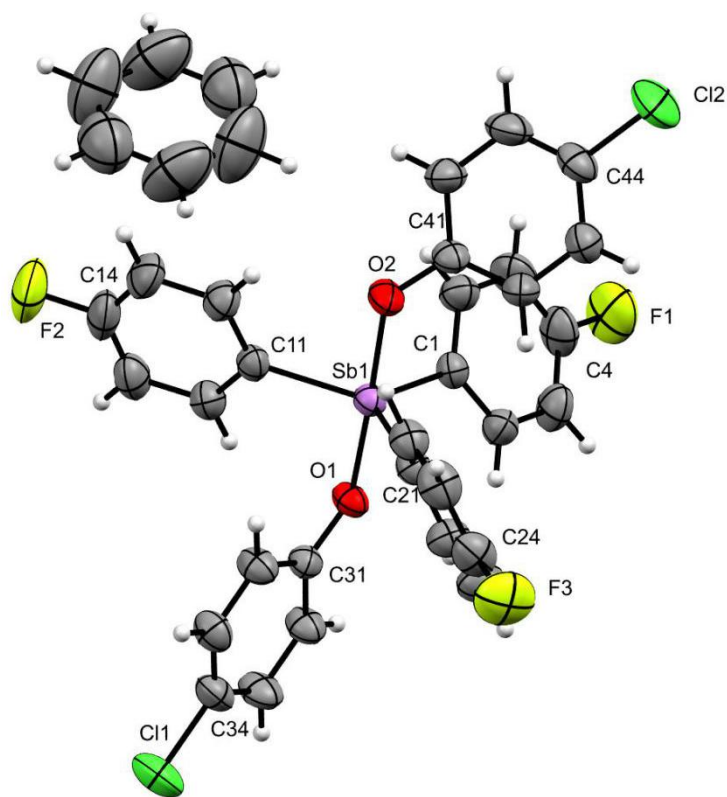


Рисунок А.12 – Строение сольвата *бис*(4-хлорфеноксида) *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (**14**)

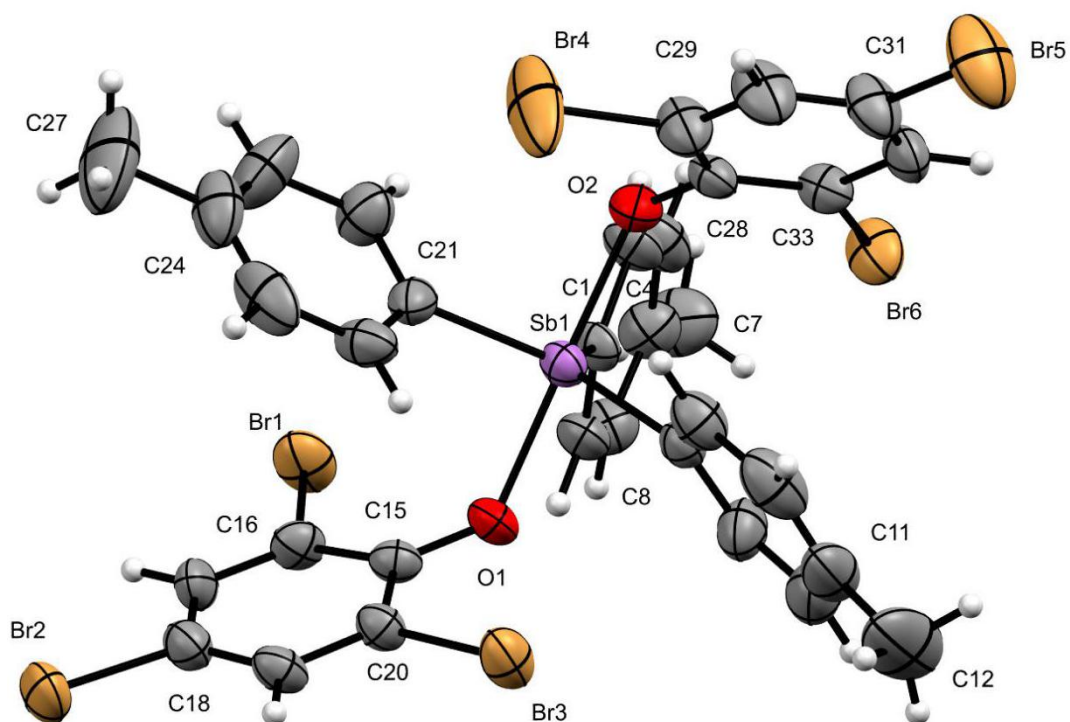


Рисунок А.13 – Строение *бис*(2,4,6-трибромфеноксида) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**15**)

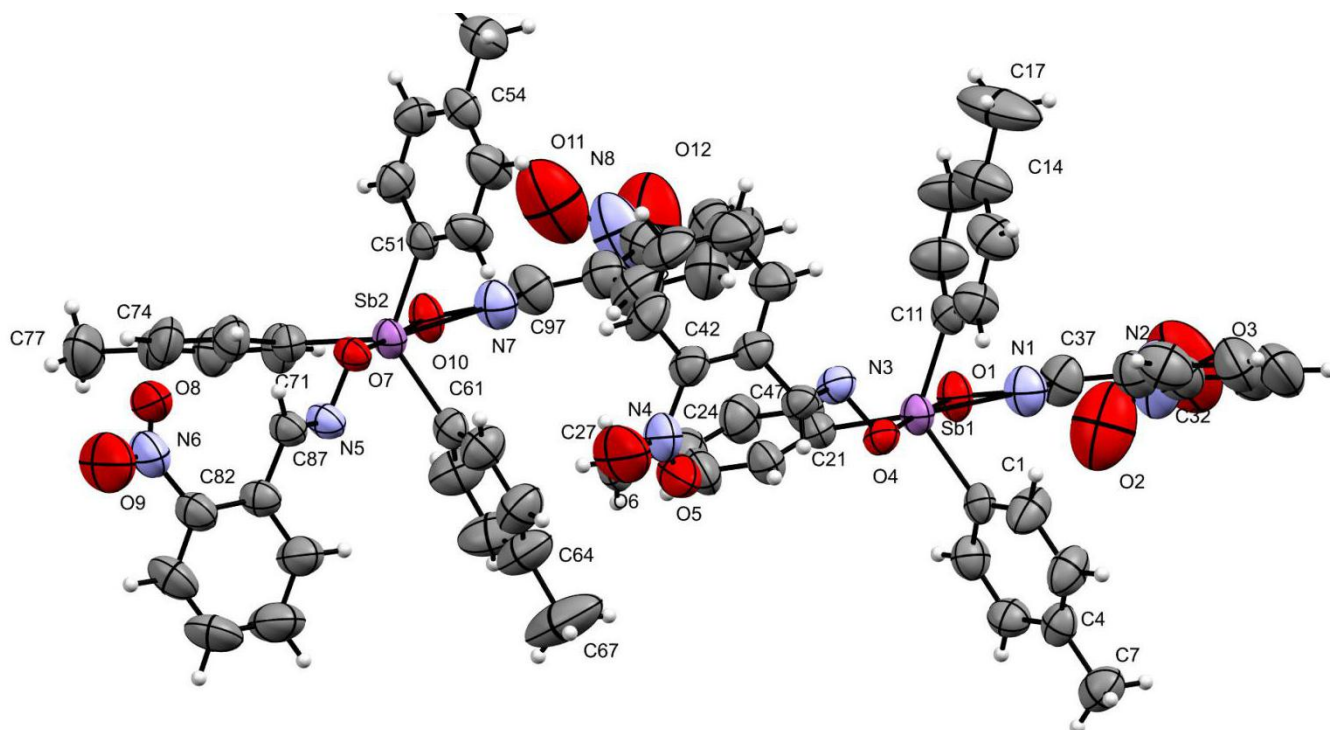


Рисунок А.14 – Строение *бис*(2-нитробензальдоксимата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**16**)

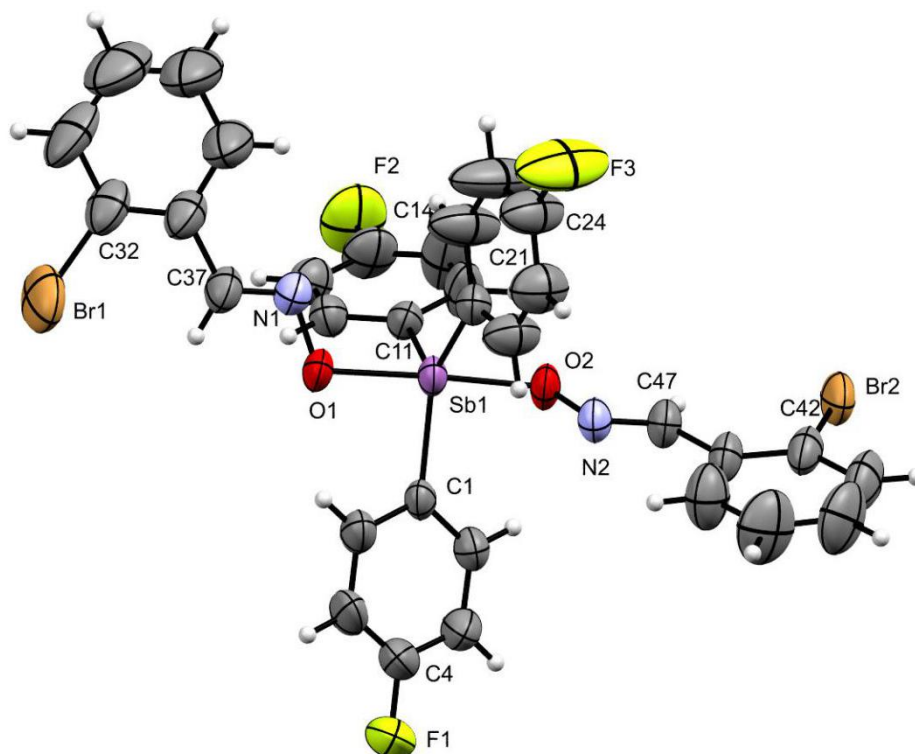


Рисунок А.15 – Строение *бис*(2-бромбензальдоксимата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**19**)

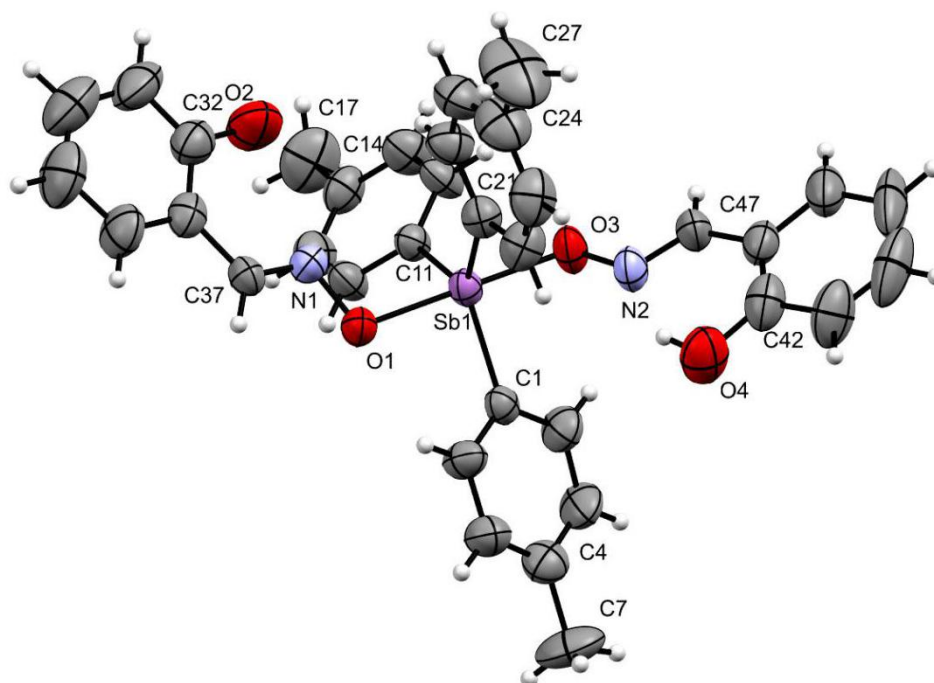


Рисунок А.16 – Строение *бис*(2-оксобензальдоксимата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**20**)

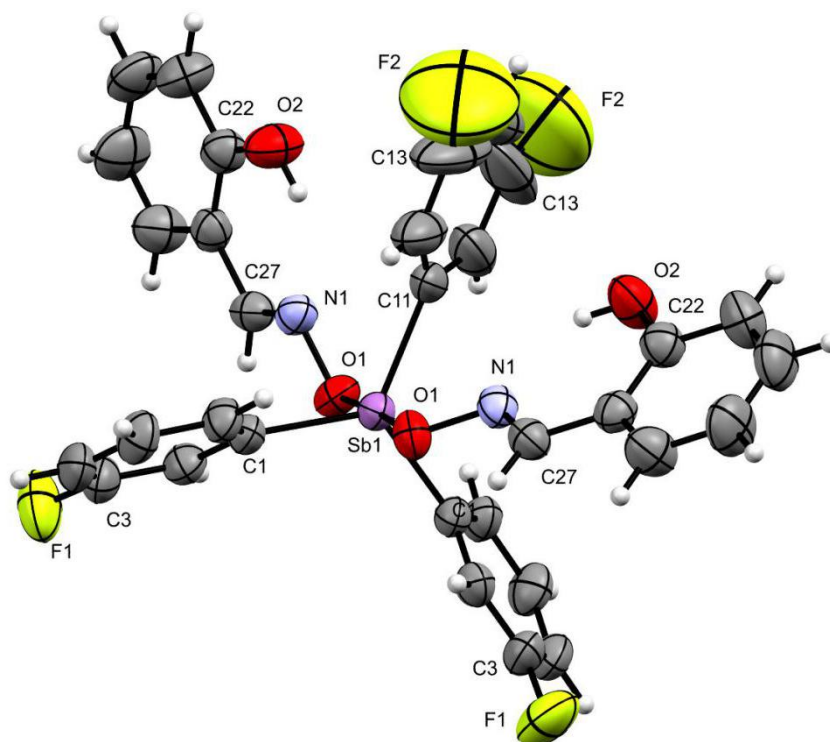


Рисунок А.17 – Структура *бис*(2-оксобензальдоксимата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**21**)

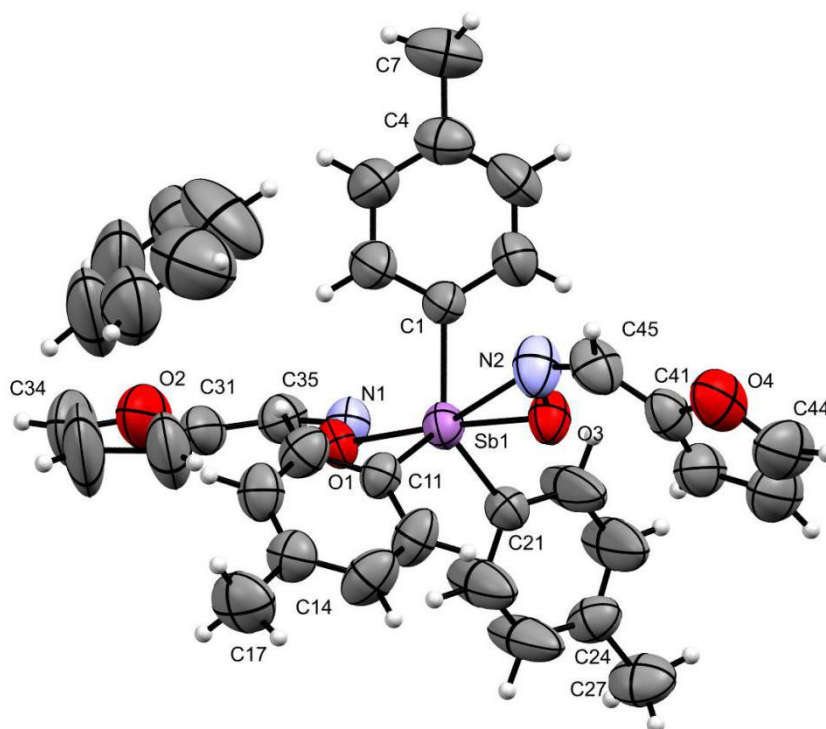


Рисунок А.18 – Структура сольвата *бис*(фурфуральдоксимата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы с бензолом (**22**)

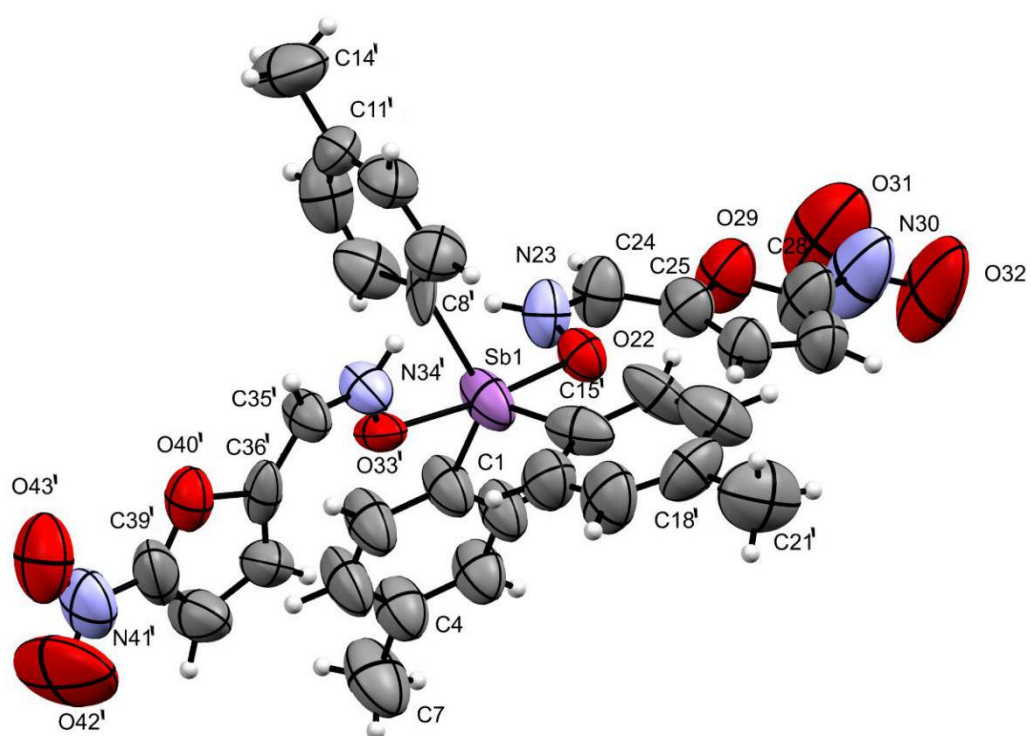


Рисунок А.19 – Строение *бис*(5-нитрофурфуральдоксимата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**23**)

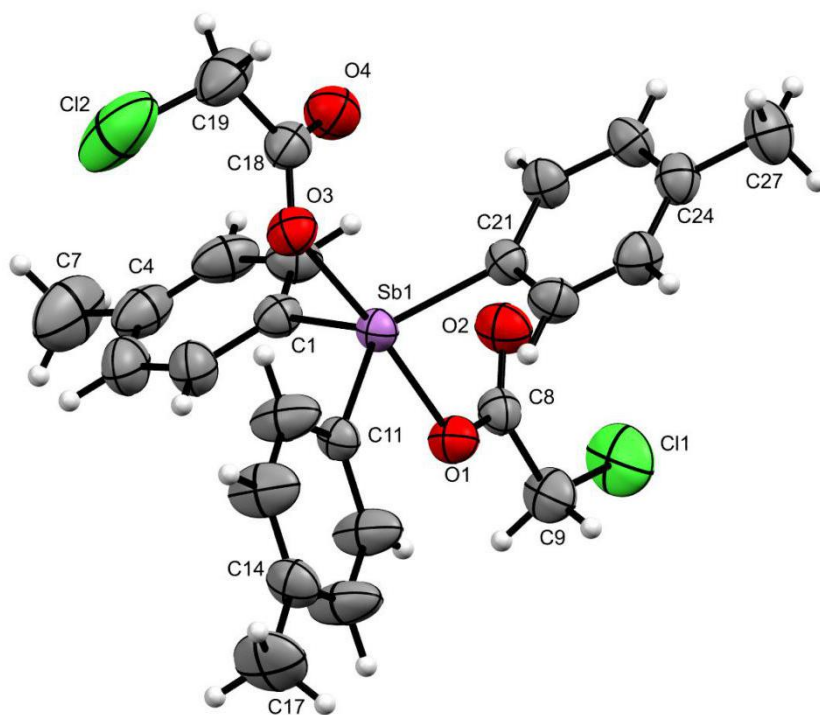


Рисунок А.20 – Строение *бис*(моноклорацетата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**24**)

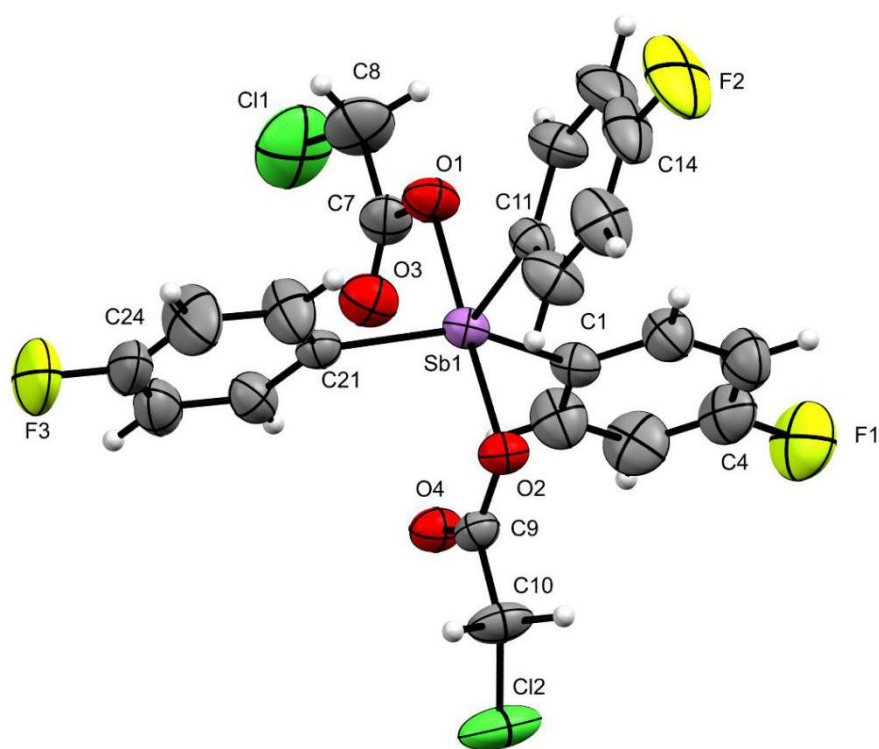


Рисунок А.21 – Строение *бис*(монохлорацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**25**)

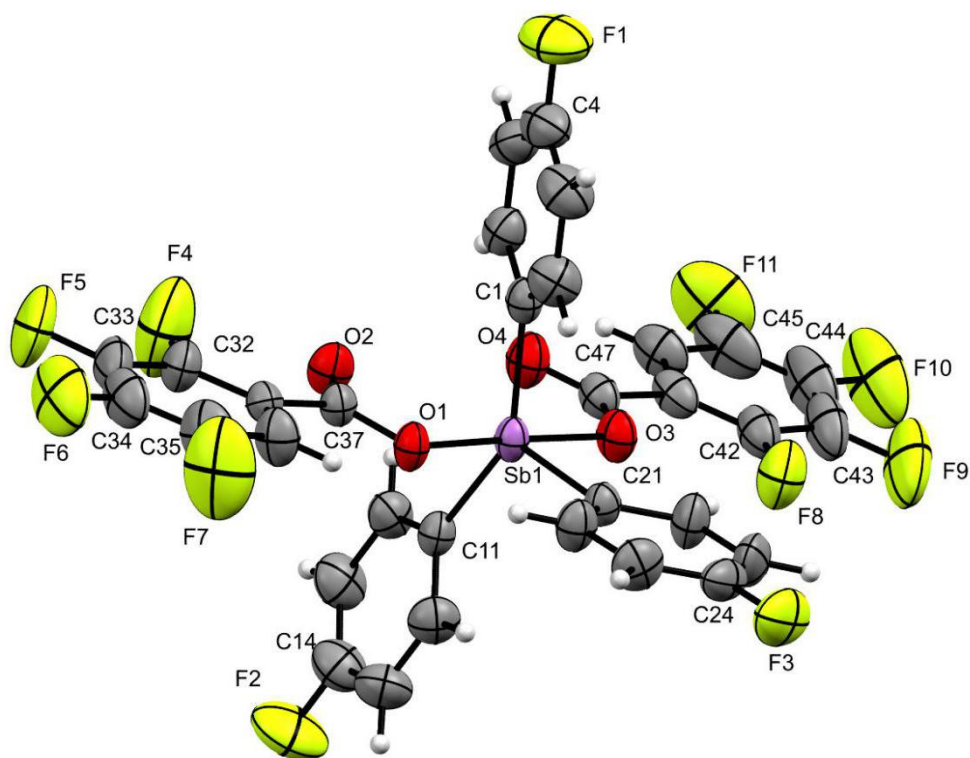


Рисунок А.22 – Строение *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**27**)

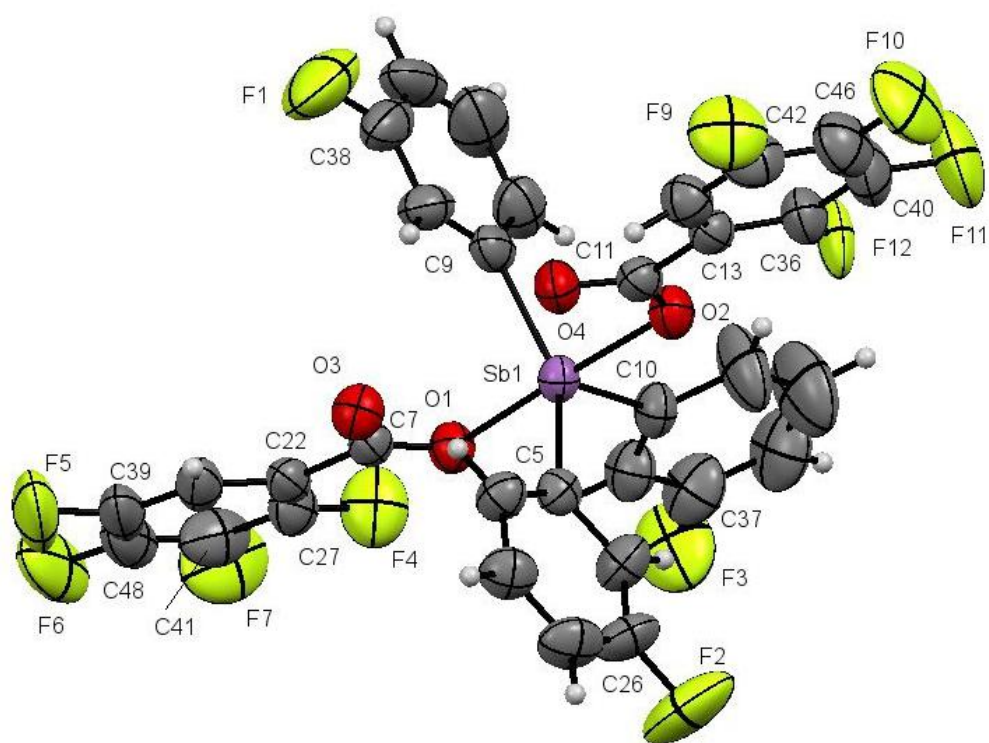


Рисунок А.23 – Строение *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**28**)

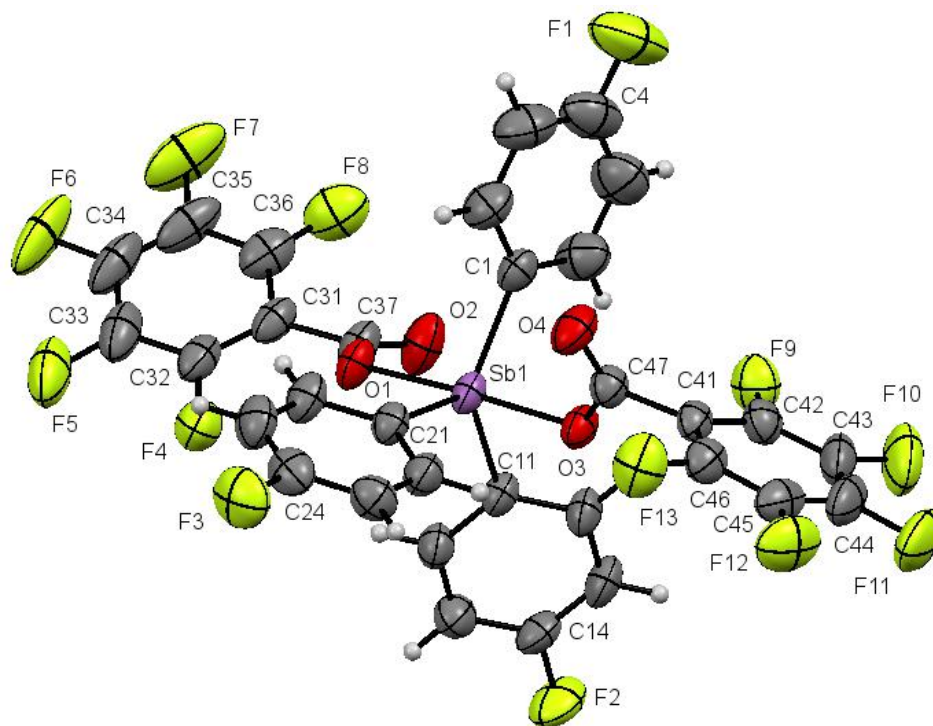


Рисунок А.24 – Строение *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**29**)

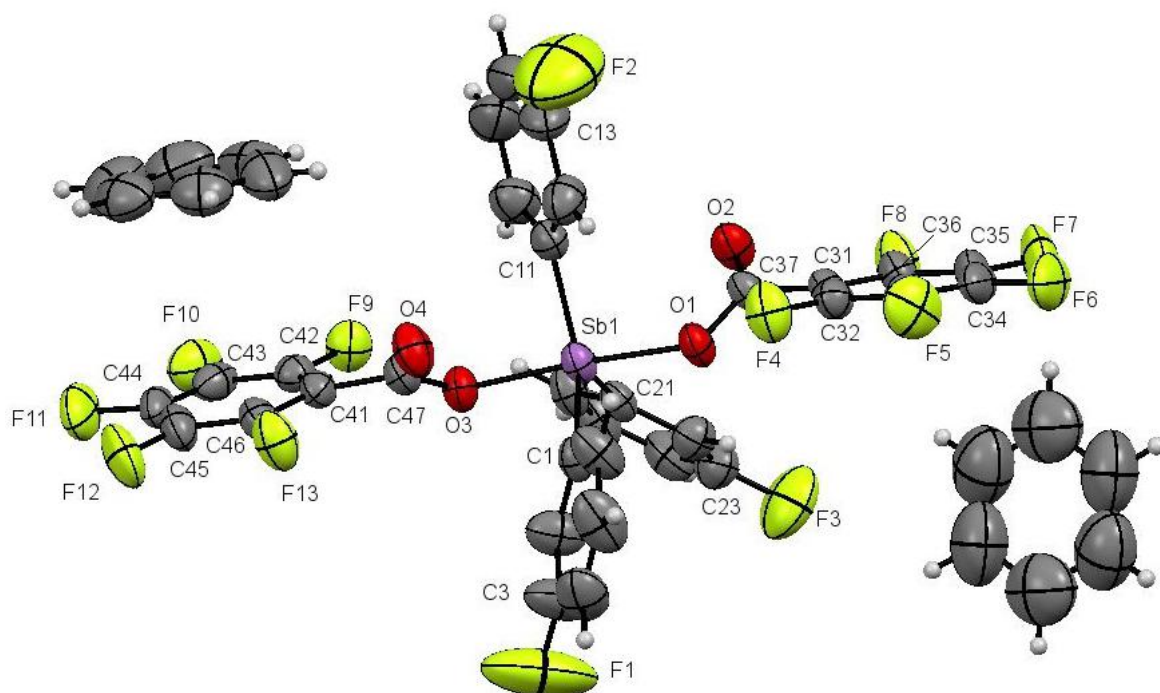


Рисунок А.25 – Строение сольвата *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы с бензолом (**30**)

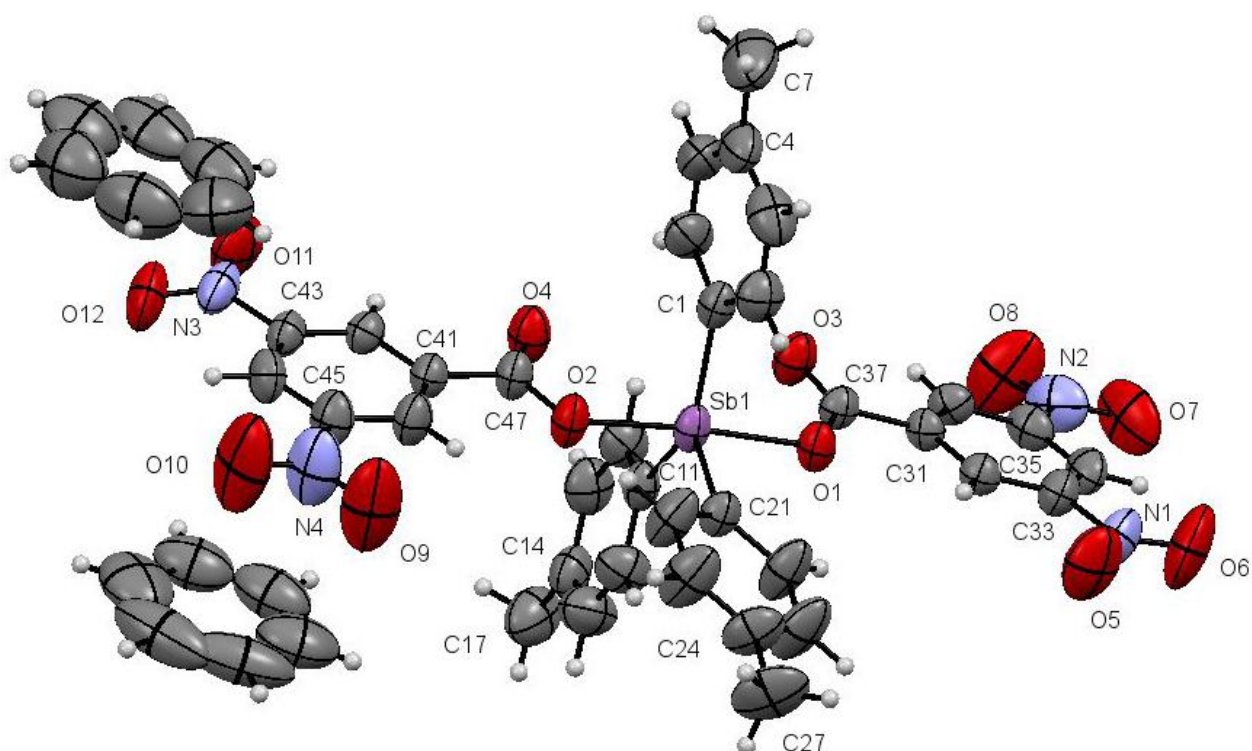


Рисунок А.26 – Строение сольвата *бис*(3,5-динитробензоата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы с бензолом (**31**)

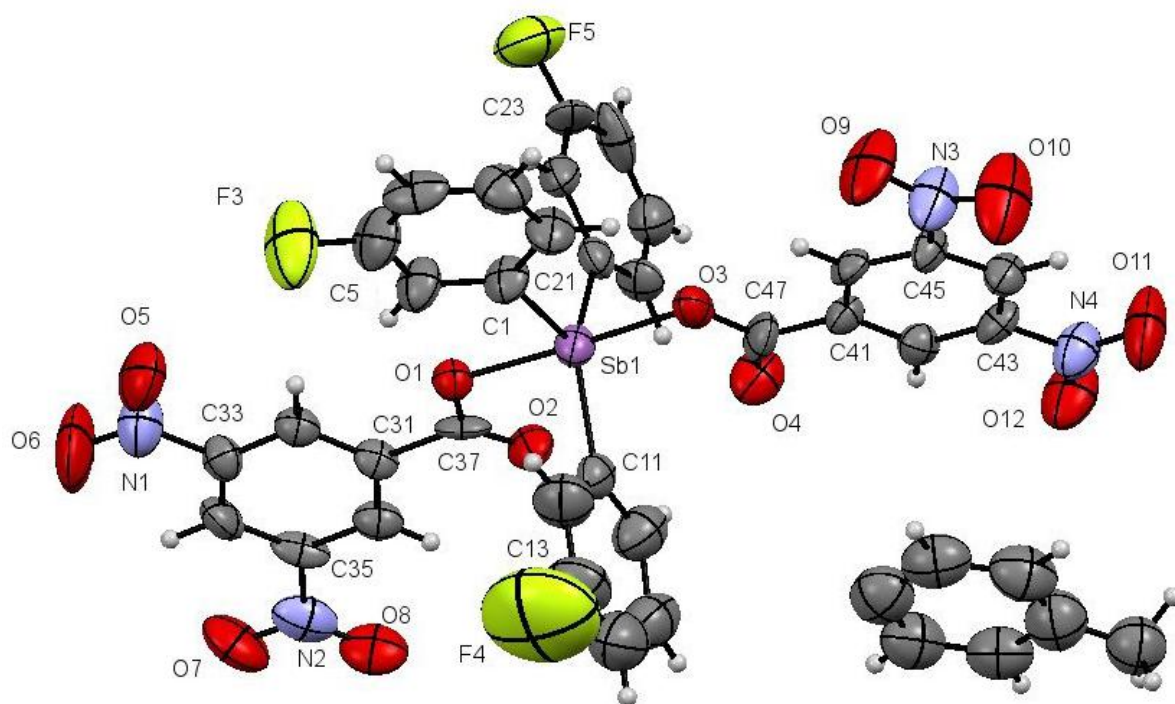


Рисунок А.27 – Строение сольвата *бис*(3,5-динитробензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы с толуолом (**32**)

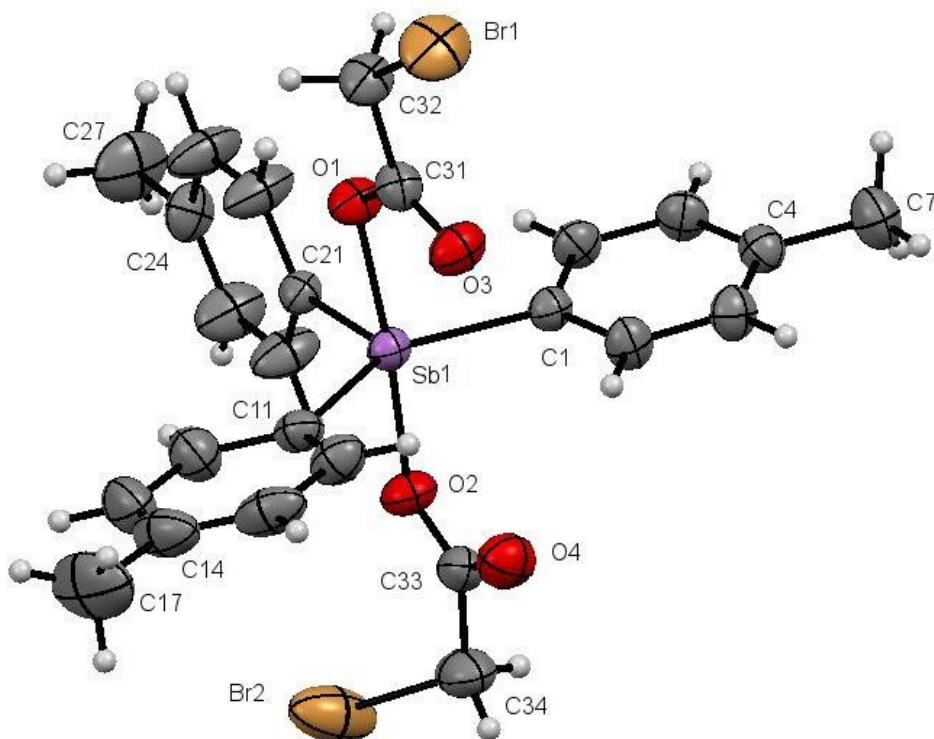


Рисунок А.28 – Строение *бис*(монобромацетата) *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**33**)

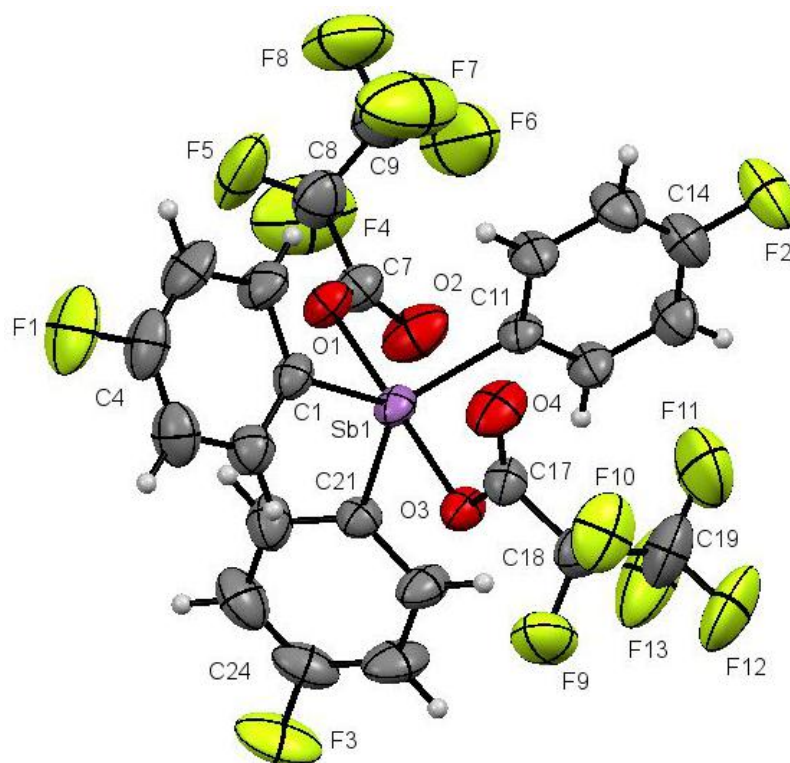


Рисунок А.29 – Строение *бис*(пентафторпропионата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (35)

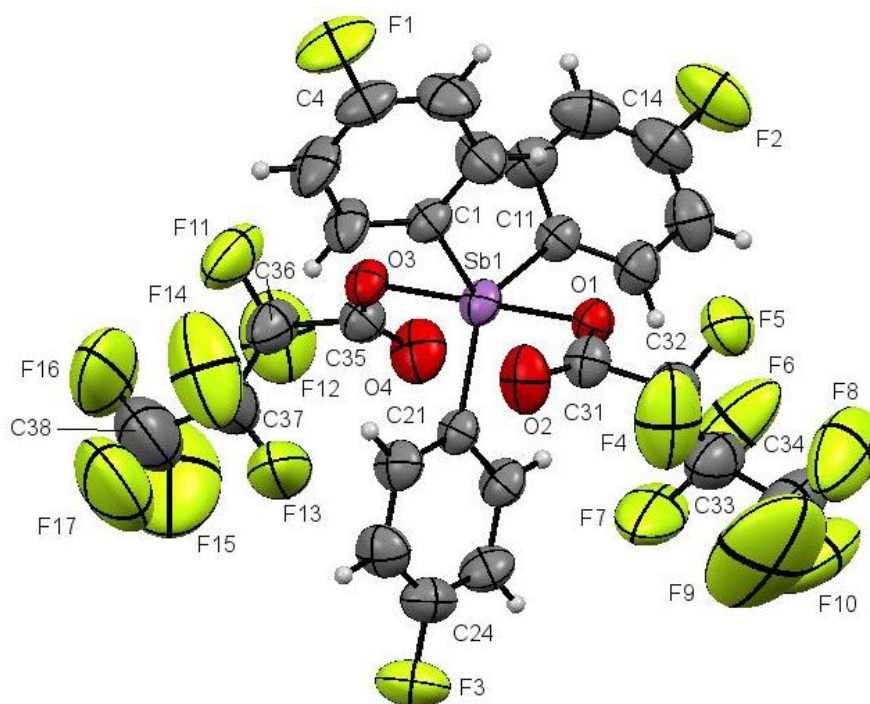


Рисунок А.30 – Строение *бис*(гептафторбутирата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (36)

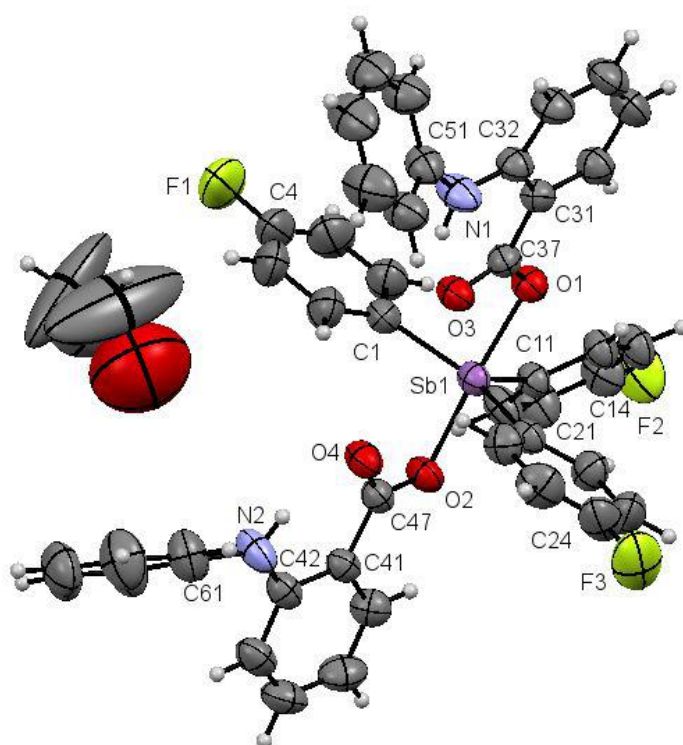


Рисунок А.31 – Строение *бис*(N-фенилантрилата)
трис(4-фторфенил)сурьмы (**37**)

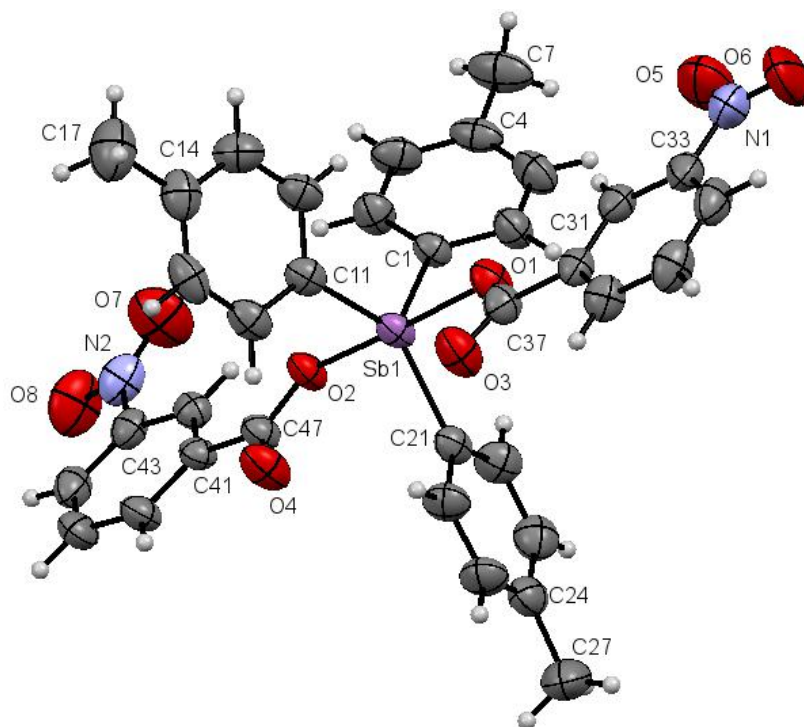


Рисунок А.32 – Строение *бис*(3-нитробензоата)
трис(4-метилфенил)сурьмы (**38**)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента уточнения структур **1 – 38**

Параметр	Значение			
	1	2	3	4
Формула	C ₃₃ H ₂₇ Br ₄ O ₂ Sb	C ₃₃ H ₂₁ O ₂ F ₃ Br ₄ Sb	C ₃₀ H ₁₈ O ₂ F ₃ Br ₄ Sb	C ₃₃ H ₂₉ N ₂ O ₆ Sb
<i>M</i>	896,94	947,89	908,83	671,33
<i>T</i> , К	273,15	273,15	273,15	273,15
Сингония	тригональная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	R3	P $\bar{1}$	P ₂ /n	P ₂ /c
<i>a</i> , Å	22,533(2)	9,4119(3)	8,9793(4)	9,6944(4)
<i>b</i> , Å	22,533(2)	11,8179(4)	16,8371(7)	25,6386(9)
<i>c</i> , Å	17,8277(17)	15,5556(6)	20,5341(10)	12,9758(5)
α , °	90,00	107,689(2)	90,00	90,00
β , °	90,00	94,439(2)	97,998(2)	108,604(2)
γ , °	120,00	95,030(2)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	7838,7(13)	1632,18(10)	3074,3(2)	3056,6(2)
<i>Z</i>	3	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	0,570	1,929	1,964	1,459
μ , мм ⁻¹	1,802	5,788	6,141	0,949
<i>F</i> (000)	1296,0	906,0	1728,0	1360,0
Размер кристалла, мм	0,71 × 0,2 × 0,2	0,45 × 0,21 × 0,15	0,35 × 0,33 × 0,25	0,7 × 0,38 × 0,3
Область сбора данных по θ , °	6,86 – 39,96	5,9 – 52,82	3,14 – 47,98	6,64 – 55,78
Интервалы индексов отражений	- 21 ≤ h ≤ 21, - 21 ≤ k ≤ 21, - 17 ≤ l ≤ 16	- 11 ≤ h ≤ 11, - 14 ≤ k ≤ 14, - 19 ≤ l ≤ 19	- 10 ≤ h ≤ 10, - 19 ≤ k ≤ 19, - 23 ≤ l ≤ 23	- 12 ≤ h ≤ 12, - 30 ≤ k ≤ 33, - 17 ≤ l ≤ 15
Измерено отражений	8592	36862	69803	12734
Независимых отражений	3199	6681	4763	6371
<i>R</i> _{int}	0,0331	0,0594	0,0542	0,0243
Переменных уточнения	364	388	361	382
GOOF	1,026	1,039	1,098	1,118
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0343, <i>wR</i> ₂ = 0,0864	<i>R</i> ₁ = 0,0475, <i>wR</i> ₂ = 0,0988	<i>R</i> ₁ = 0,0485, <i>wR</i> ₂ = 0,1137	<i>R</i> ₁ = 0,0451, <i>wR</i> ₂ = 0,0864
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0397, <i>wR</i> ₂ = 0,0893	<i>R</i> ₁ = 0,0706, <i>wR</i> ₂ = 0,1088	<i>R</i> ₁ = 0,0562, <i>wR</i> ₂ = 0,1201	<i>R</i> ₁ = 0,0670, <i>wR</i> ₂ = 0,0931
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,97/- 0,34	1,80/- 1,32	0,92/-0,92	0,52/-0,50

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	5	6	7	8
Формула	$C_{30}H_{20}N_2O_6F_3Sb$	$C_{43}H_{33}F_3N_3O_9Sb$	$C_{66}H_{42}O_4Cl_{20}Sb_2$	$C_{15}H_6OF_{1.5}Cl_5Sb_{0.5}$
M	683,23	914,47	1851,50	468,82
T , К	273,15	273,15	273,15	273,15
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P1	$P\bar{1}$	P1	C2/c
a , Å	10,0009(18)	9,4259(8)	9,7898(5)	19,5509(6)
b , Å	10,2829(19)	11,5248(9)	14,6044(8)	16,2475(5)
c , Å	14,882(3)	18,7606(17)	15,6781(9)	10,8305(3)
α , °	108,277(12)	79,295(4)	107,288(2)	90,00
β , °	102,798(12)	86,066(4)	98,780(3)	102,6680(10)
γ , °	93,523(11)	89,101(4)	94,547(3)	90,00
V , Å ³	1402,9(4)	1997,8(3)	2096,7(2)	3356,60(17)
Z	2	2	1	8
ρ (выч.), г/см ³	1,617	1,520	1,466	1,855
μ , мм ⁻¹	1,050	0,765	1,322	1,665
$F(000)$	680,0	924	912,0	1824,0
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,2 × 0,12	0,42 × 0,25 × 0,1	0,56 × 0,1 × 0,04	0,5 × 0,32 × 0,13
Область сбора данных по θ , °	4,22 – 53	1,93 – 24,20	4,24 – 48,94	6,88 – 53,54
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$	$-24 \leq h \leq 24$, $-20 \leq k \leq 20$, $-12 \leq l \leq 13$
Измерено отражений	21764	57587	56267	30117
Независимых отражений	10830	5886	13682	3565
R_{int}	0,0523	0,0491	0,0687	0,0287
Переменных уточнения	757	573	835	210
GOOF	0,975	2,527	1,045	1,051
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0379$, $wR_2 = 0,0721$	$R_1 = 0,0987$, $wR_2 = 0,2680$	$R_1 = 0,0462$, $wR_2 = 0,1220$	$R_1 = 0,0317$, $wR_2 = 0,0772$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0676$, $wR_2 = 0,0816$	$R_1 = 0,1032$, $wR_2 = 0,2738$	$R_1 = 0,0757$, $wR_2 = 0,1394$	$R_1 = 0,0377$, $wR_2 = 0,0826$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,86/– 0,51	1,81/– 0,64	0,93/– 0,46	0,63/– 0,67

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	9	10	11	12
Формула	$C_{30}H_{12}Cl_{10}F_3O_2Sb$	$C_{33}H_{29}O_2Br_2Sb$	$C_{33}H_{23}O_2F_3Br_2Sb$	$C_{66}H_{42}O_4F_{20}Sb_2$
M	937,65	739,13	790,08	1522,50
T , К	273(2)	273,15	273,15	273,15
Сингония	триклинная	тетрагональная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P4_1$	$P2_1/c$	$P1$
a , Å	9,6108(11)	9,4445(4)	8,9480(4)	9,5396(2)
b , Å	10,8945(13)	9,4445(4)	17,5127(7)	11,9366(4)
c , Å	16,824(2)	34,6574(19)	19,8352(10)	14,1(5)
α , °	98,129(5)	90,00	90,00	83,451(2)
β , °	93,674(5)	90,00	97,825(2)	87,6330(10)
γ , °	104,553(4)	90,00	90,00	76,6990(10)
V , Å ³	1678,8(3)	3091,4(3)	3079,3(2)	1543,10(8)
Z	2	4	4	1
$\rho_{(выч.)}$, г/см ³	1,855	1,588	1,704	1,638
μ , мм ⁻¹	1,665	3,504	3,538	0,984
$F(000)$	912	1456,0	1540,0	752,0
Размер кристалла, мм	1,02 × 0,68 × 0,5	1,04 × 0,71 × 0,6	0,57 × 0,23 × 0,2	0,38 × 0,21 × 0,05
Область сбора данных по θ , °	2,854 – 30,507	6,54 – 40,44	7 – 50,76	6,74 – 55
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-24 \leq l \leq 24$	$-9 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-33 \leq l \leq 33$	$-10 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 23$	$-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	140415	16749	20104	24536
Независимых отражений	10246	2939	5607	13041
R_{int}	0,0305	0,0394	0,0326	0,0393
Переменных уточнения	435	346	370	835
GOOF	1,102	1,095	1,030	1,015
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_I=0,0358$ $wR_I=0,0862$	$R_I=0,0251$, $wR_2=0,0524$	$R_I=0,0364$, $wR_2=0,0799$	$R_I=0,0376$, $wR_2=0,0608$
R -факторы по всем отражениям	$R_I=0,0427$ $wR_I=0,0922$	$R_I=0,0275$, $wR_2=0,0532$	$R_I=0,0548$, $wR_2=0,0875$	$R_I=0,0680$, $wR_2=0,0687$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,86/–0,70	0,27/–0,20	1,15/–0,94	0,72/–0,38

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	13	14	15	16
Формула	$C_{60}H_{24}O_4F_{26}Sb_2$	$C_{33}H_{23}O_2F_3Cl_2Sb$	$C_{33}H_{25}O_2Br_6Sb$	$C_{70}H_{62}N_8O_{12}Sb_2$
M	1546,33	701,16	1054,74	1450,78
T , К	273,15	273,15	273,15	273,15
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P1$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	11,1514(7)	8,9462(10)	9,8333(3)	14,1280(5)
b , Å	11,4162(7)	17,178(2)	14,4216(4)	15,2464(6)
c , Å	12,9511(8)	19,736(2)	14,6978(5)	15,9296(5)
α , °	104,365(2)	90,00	110,806(2)	90,003(2)
β , °	112,838(2)	97,222(4)	106,205(2)	98,293(2)
γ , °	99,514(3)	90,00	103,980(2)	89,990(2)
V , Å ³	1407,40(16)	3008,9(6)	1730,98(9)	3395,4(2)
Z	1	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,8243	1,548	2,024	1,419
μ , мм ⁻¹	1,095	1,142	7,751	0,862
$F(000)$	751,4	1396,0	1000,0	1472,0
Размер кристалла, мм	0,77 × 0,49 × 0,37	0,51 × 0,45 × 0,38	0,28 × 0,27 × 0,15	0,62 × 0,56 × 0,28
Область сбора данных по θ , °	5,6 – 77,84	6,26 – 68,8	6,7 – 52,22	2,92 – 50,96
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19$, $-20 \leq k \leq 20$, $-22 \leq l \leq 22$	$-14 \leq h \leq 14$, $-27 \leq k \leq 27$, $-31 \leq l \leq 31$	$-11 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 12$	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	137347	137158	6146	51267
Независимых отражений	31881	12636	4707	12458
R_{int}	0,0404	0,0408	0,0191	0,0341
Переменных уточнения	828	370	382	835
GOOF	1,109	1,071	1,024	1,071
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0528$, $wR_2 = 0,1219$	$R_1 = 0,0483$, $wR_2 = 0,1021$	$R_1 = 0,0421$, $wR_2 = 0,0815$	$R_1 = 0,0519$, $wR_2 = 0,1206$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1090$, $wR_2 = 0,1643$	$R_1 = 0,0719$, $wR_2 = 0,1152$	$R_1 = 0,0653$, $wR_2 = 0,0905$	$R_1 = 0,0684$, $wR_2 = 0,1351$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,55/–1,05	1,41/–0,68	0,78/–0,63	0,82/–0,50

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	17	18	19	20
Формула	$C_{32}H_{21}N_4O_6F_3Sb$	$C_{35}H_{31}N_2O_2Br_2Sb$	$C_{32}H_{22}N_2F_3Br_2O_2Sb$	$C_{35}H_{33}N_2O_4Sb$
M	736,28	793,22	805,09	667,38
T , К	273,15	273,15	273,15	273,15
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a , Å	14,3269(5)	9,9375(15)	11,9164(3)	13,2377(6)
b , Å	14,7513(5)	33,462(6)	12,1717(4)	12,9813(5)
c , Å	14,8979(5)	10,581(2)	12,3025(4)	21,2061(8)
α , °	90,00	90	108,0640(10)	90,00
β , °	95,6780(10)	108,694(6)	92,2250(10)	106,722(2)
γ , °	90,00	90	111,8740(10)	90,00
V , Å ³	3133,08(19)	3332,8(10)	1550,02(8)	3490,0(2)
Z	4	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,561	1,5807	1,725	1,270
μ , мм ⁻¹	0,948	3,258	3,517	0,827
$F(000)$	1468,0	1563,9	784,0	1360,0
Размер кристалла, мм	0,77 × 0,45 × 0,27	0,45 × 0,28 × 0,14	0,61 × 0,25 × 0,24	0,17 × 0,42 × 0,1
Область сбора данных по θ , °	6,68 – 58,34	6,82 – 44,94	6,76 – 50,78	4,52 – 54,42
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19$, $-20 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 10$, $-35 \leq k \leq 35$, $-11 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	8451	29572	19540	33019
Независимых отражений	127647	4325	5329	7703
R_{int}	0,0321	0,0361	0,0278	0,0822
Переменных уточнения	415	382	379	384
GOOF	1,049	1,080	1,045	1,002
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_I = 0,0431$, $wR_2 = 0,1065$	$R_I = 0,0400$, $wR_2 = 0,0912$	$R_I = 0,0446$, $wR_2 = 0,1072$	$R_I = 0,0556$, $wR_2 = 0,1646$
R -факторы по всем отражениям	$R_I = 0,0576$, $wR_2 = 0,1236$	$R_I = 0,0476$, $wR_2 = 0,0959$	$R_I = 0,0588$, $wR_2 = 0,1187$	$R_I = 0,1223$, $wR_2 = 0,2029$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,90/–0,65	1,33/–125	1,32/–1,24	1,50/–0,41

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	21	22	23	24
Формула	$C_{16}H_{11.5}NO_2F_2Sb_{0.5}$	$C_{37}H_{35}N_2O_4Sb$	$C_{31}H_{27}N_4O_8Sb$	$C_{25}H_{25}O_4Cl_2Sb$
M	348,65	693,42	705,32	582,10
T , К	273,15	273,15	273,15	293,15
Сингония	тетрагональная	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$I4_1/a$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a , Å	16,6470(7)	19,1077(9)	15,0211(12)	10,273(6)
b , Å	16,6470(7)	10,6361(4)	17,6567(14)	11,681(8)
c , Å	20,8771(9)	18,5926(8)	26,3289(17)	12,876(6)
α , °	90	90,00	90,00	106,891(19)
β , °	90	116,109(2)	102,837(2)	104,18(2)
γ , °	90	90,00	90,00	108,55(3)
V , Å ³	5785,5(4)	3393,0(3)	6808,5(9)	1301,2(13)
Z	16	4	8	2
ρ (выч.), г/см ³	1,6010	1,357	1,376	1,486
μ , мм ⁻¹	1,020	0,853	0,861	1,293
$F(000)$	2780,8	1416,0	2848,0	584,0
Размер кристалла, мм	0,87 × 0,64 × 0,44	1,1 × 0,76 × 0,45	0,45 × 0,27 × 0,18	0,32 × 0,14 × 0,1
Область сбора данных по θ , °	6,92 – 55,02	7,48 – 54,98	6,64 – 44,00	5,86 – 59,32
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-27 \leq l \leq 27$	$-23 \leq h \leq 24$, $-12 \leq k \leq 12$, $-23 \leq l \leq 24$	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-27 \leq l \leq 27$	$-14 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	39282	12453	30336	81423
Независимых отражений	3326	5326	4157	7298
R_{int}	0,0441	0,0167	0,0285	0,0384
Переменных уточнения	196	400	401	293
GOOF	1,067	1,089	2,497	1,035
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0569$, $wR_2 = 0,1133$	$R_1 = 0,0723$, $wR_2 = 0,1293$	$R_1 = 0,1494$, $wR_2 = 0,4542$	$R_1 = 0,0296$, $wR_2 = 0,0728$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0707$, $wR_2 = 0,1299$	$R_1 = 0,1009$, $wR_2 = 0,1505$	$R_1 = 0,1614$, $wR_2 = 0,4877$	$R_1 = 0,0374$, $wR_2 = 0,0768$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2,65/–1,12	1,53/–0,64	3,01/–1,53	0,75/–1,07

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	25	26	27	28
Формула	$C_{22}H_{16}O_4F_3Cl_2Sb$	$C_{22}H_{16}O_4F_3Cl_2Sb$	$C_{32}H_{14}O_4F_{11}Sb$	$C_{32}H_{14}O_4F_{11}Sb$
M	594,00	594,00	793,18	793,18
T , К	293,15	293,15	293,15	293,15
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	12,468(4)	12,359(7)	9059(7)	8,986(7)
b , Å	10,781(3)	11,222(6)	11,775(9)	12,322(10)
c , Å	17,754(4)	17,345(13)	14,870(13)	14,076(13)
α , °	90,00	90,00	69,37(5)	99,15(4)
β , °	108,048(12)	107,06(3)	89,61(2)	91,82(4)
γ , °	90,00	90,00	85,57(2)	100,28(4)
V , Å ³	2268,9(10)	2300(2)	1480(2)	1511(2)
Z	4	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,739	1,716	1,780	1,743
μ , мм ⁻¹	1,503	1,483	1,040	1,018
$F(000)$	1168,0	1168,0	776,0	776,0
Размер кристалла, мм	0,74 × 0,58 × 0,36	0,56 × 0,5 × 0,15	0,49 × 0,16 × 0,15	0,25 × 0,18 × 0,13
Область сбора данных по θ , °	6,08 – 77,46	6 – 75,7	5,6 – 72,94	5,62 – 50,08
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$, $-18 \leq k \leq 18$, $-31 \leq l \leq 31$	$-21 \leq h \leq 21$, $-19 \leq k \leq 19$, $-29 \leq l \leq 29$	$-14 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 16$
Измерено отражений	107107	90909	110946	19381
Независимых отражений	12882	12290	14369	5322
R_{int}	0,0385	0,0445	0,0488	0,0544
Переменных уточнения	289	289	433	442
GOOF	1,089	1,044	1,056	1,050
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_I = 0,0532$, $wR_2 = 0,1077$	$R_I = 0,0468$, $wR_2 = 0,1130$	$R_I = 0,0585$, $wR_2 = 0,1414$	$R_I = 0,0473$, $wR_2 = 0,1195$
R -факторы по всем отражениям	$R_I = 0,0965$, $wR_2 = 0,1327$	$R_I = 0,0870$, $wR_2 = 0,1345$	$R_I = 0,1004$, $wR_2 = 0,1605$	$R_I = 0,0664$, $wR_2 = 0,1302$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2,34/–1,20	1,47/–0,73	3,50/–1,03	0,71/–0,77

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	29	30	31	32
Формула	C ₃₂ H ₁₂ O ₄ F ₁₃ Sb	C ₄₁ H ₂₁ O ₄ F ₁₃ Sb	C ₄₇ H ₃₉ N ₄ O ₁₂ Sb	C ₃₈ H ₂₄ O ₁₂ F ₃ SbN ₄
<i>M</i>	829,17	946,33	973,57	907,36
<i>T</i> , К	293,15	293,15	293,15	293,15
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10,786(13)	12,974(5)	13,203(4)	12,34(3)
<i>b</i> , Å	12,175(10)	13,239(7)	13,768(5)	12,95(2)
<i>c</i> , Å	12,759(12)	13,397(5)	14,996(5)	14,41(2)
α , °	69,30(3)	69,79(2)	98,39(2)	81,73(6)
β , °	89,17(5)	61,877(14)	100,632(12)	66,94(10)
γ , °	75,64(4)	86,465(17)	106,960(12)	66,31(7)
<i>V</i> , Å ³	1514(3)	1890,3(14)	2504,1(15)	1940(6)
<i>Z</i>	2	2	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,819	1,663	1,291	1,553
μ , мм ⁻¹	1,030	0,836	0,611	0,793
<i>F</i> (000)	808,0	934,0	992,0	908,0
Размер кристалла, мм	0,36 × 0,34 × 0,12	0,81 × 0,54 × 0,25	1,3 × 0,76 × 0,49	0,55 × 0,4 × 0,19
Область сбора данных по θ , °	5,88 – 48,98	6,18 – 81,78	5,86 – 71,94	6,1 – 40,08
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Измерено отражений	27038	110260	119275	10483
Независимых отражений	4983	21597	23279	3500
<i>R</i> _{int}	0,0327	0,2713	0,2674	0,0304
Переменных уточнения	452	533	580	523
GOOF	1,057	0,927	0,925	1,148
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> _I = 0,0346, <i>wR</i> ₂ = 0,0983	<i>R</i> _I = 0,1122, <i>wR</i> ₂ = 0,1354	<i>R</i> _I = 0,0861, <i>wR</i> ₂ = 0,1542	<i>R</i> _I = 0,0721, <i>wR</i> ₂ = 0,1558
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0,0398, <i>wR</i> ₂ = 0,1021	<i>R</i> _I = 0,3597, <i>wR</i> ₂ = 0,1750	<i>R</i> _I = 0,3273, <i>wR</i> ₂ = 0,1945	<i>R</i> _I = 0,0896, <i>wR</i> ₂ = 0,1706
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,63/-0,44	1,91/-1,10	1,39/-0,84	1,62/-0,47

Продолжение таблицы Б.1

Параметр	Значение			
	33	34	35	36
Формула	$C_{25}H_{25}O_4Br_2Sb$	$C_{36}H_{26}O_4F_3Sb$	$C_{24}H_{12}O_4F_{13}Sb$	$C_{26}H_{12}O_4F_{17}Sb$
M	671,02	701,32	733,09	833,11
T , К	293,15	293,15	293,15	293,15
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	10,301(8)	13,131(11)	10,182(4)	11,684(11)
b , Å	11,648(7)	21,786(13)	11,544(7)	12,639(11)
c , Å	13,008(9)	12,196(8)	12,818(5)	13,052(14)
α , °	106,07(4)	90,00	63,35(2)	61,88(3)
β , °	105,13(3)	119,24(3)	85,354(16)	63,33(4)
γ , °	107,71(3)	90,00	82,925(16)	80,80(3)
V , Å ³	1323,3(16)	3044(4)	1335,7(11)	1516(2)
Z	2	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,684	1,530	1,823	1,825
μ , мм ⁻¹	4,089	0,964	1,153	1,047
$F(000)$	656,0	1408,0	712,0	808,0
Размер кристалла, мм	1,2 × 0,84 × 0,75	0,69 × 0,46 × 0,26	1 × 0,94 × 0,86	0,9 × 0,66 × 0,57
Область сбора данных по θ , °	5,9 – 70,1	6,64 – 52,74	5,92 – 91,28	6,3 – 65,88
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$	$-16 \leq h \leq 16$, $-27 \leq k \leq 27$, $-15 \leq l \leq 15$	$-20 \leq h \leq 20$, $-23 \leq k \leq 23$, $-25 \leq l \leq 25$	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	41779	34832	182925	68549
Независимых отражений	11367	3110	22483	11054
R_{int}	0,0448	0,0229	0,0626	0,0353
Переменных уточнения	293	255	380	434
GOOF	1,042	1,104	1,024	1,063
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_I = 0,0565$, $wR_2 = 0,1231$	$R_I = 0,0291$, $wR_2 = 0,0742$	$R_I = 0,0625$, $wR_2 = 0,1222$	$R_I = 0,0559$, $wR_2 = 0,1527$
R -факторы по всем отражениям	$R_I = 0,0900$, $wR_2 = 0,1355$	$R_I = 0,0319$, $wR_2 = 0,0780$	$R_I = 0,1503$, $wR_2 = 0,1525$	$R_I = 0,0795$, $wR_2 = 0,1743$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2,57/–2,38	0,92/–0,64	1,07/–0,68	1,28/–0,68

Окончание таблицы Б.1

Параметр	Значение	
	37	38
Формула	$C_{48}H_{36}N_2O_5F_3Sb$	$C_{35}H_{29}N_2O_8Sb$
M	899,54	727,35
T , К	273,15	293,15
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a , Å	15,3578(4)	11,238(3)
b , Å	19,3492(6)	10,798(3)
c , Å	15,5947(4)	26,767(7)
α , °	90,00	90,00
β , °	116,6550(10)	99,573(12)
γ , °	90,00	90,00
V , Å ³	4141,6(2)	3203,1(16)
Z	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,443	1,508
μ , мм ⁻¹	0,729	0,917
$F(000)$	1824,0	1472,0
Размер кристалла, мм	0,7 × 0,3 × 0,21	0,9 × 0,25 × 0,20
Область сбора данных по θ , °	5,84 – 53,54	5,66 – 66,5
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19$, $-24 \leq k \leq 24$, $-19 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-39 \leq l \leq 41$
Измерено отражений	59093	75218
Независимых отражений	8762	10915
R_{int}	0,0327	0,0547
Переменных уточнения	532	419
GOOF	1,062	1,188
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0374$, $wR_2 = 0,0938$	$R_1 = 0,0697$, $wR_2 = 0,1298$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0511$, $wR_2 = 0,1053$	$R_1 = 0,1034$, $wR_2 = 0,1409$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,97/–0,68	0,99/–1,40

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Основные длины связей и валентные углы в структурах 1 – 38

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
1			
Sb(1)–C(11)	2,126(1)	O(1)Sb(1)C(11)	91,6(4)
Sb(1)–O(1)	2,088(7)	O(1)Sb(1)C(1)	88,1(3)
Sb(1)–O(2)	2,068(7)	O(1)Sb(1)C(21)	90,1(3)
Sb(1)–C(1)	2,100(10)	O(2)Sb(1)C(11)	88,1(4)
Sb(1)–C(21)	2,089(11)	O(2)Sb(1)O(1)	179,6(3)
Br(3)–C(42)	1,903(10)	O(2)Sb(1)C(1)	92,2(3)
Br(4)–C(44)	1,894(12)	O(2)Sb(1)C(21)	89,9(3)
O(1)–C(31)	1,328(12)	C(1)Sb(1)C(11)	115,2(4)
O(2)–C(41)	1,337(12)	C(21)Sb(1)C(11)	118,8(4)
Br(2)–C(34)	1,882(14)	C(21)Sb(1)C(1)	126,0(4)
2			
Sb(1)–O(1)	2,066(3)	O(1)Sb(1)C(1)	90,14(19)
Sb(1)–O(2)	2,058(3)	O(1)Sb(1)C(11)	87,65(17)
Sb(1)–C(1)	2,100(6)	O(1)Sb(1)C(21)	93,35(17)
Sb(1)–C(11)	2,105(5)	O(2)Sb(1)O(1)	179,47(16)
Sb(1)–C(21)	2,107(5)	O(2)Sb(1)C(1)	89,41(19)
Br(1)–C(32)	1,891(5)	O(2)Sb(1)C(11)	92,36(18)
Br(2)–C(34)	1,902(6)	O(2)Sb(1)C(21)	87,14(17)
F(2)–C(24)	1,349(6)	C(1)Sb(1)C(11)	123,3(2)
F(1)–C(4)	1,365(9)	C(1)Sb(1)C(21)	124,4(2)
F(3)–C(14)	1,358(7)	C(11)Sb(1)C(21)	112,3(2)
3			
Sb(1)–O(1)	2,057(5)	O(1)Sb(1)C(1)	94,3(3)
Sb(1)–O(2)	2,048(5)	O(1)Sb(1)C(11)	92,0(3)
Sb(1)–C(1)	2,102(8)	O(1)Sb(1)C(21)	86,8(3)
Sb(1)–C(11)	2,114(8)	O(2)Sb(1)O(1)	176,0(2)
Sb(1)–C(21)	2,087(8)	O(2)Sb(1)C(1)	87,4(3)
O(1)–C(31)	1,369(9)	O(2)Sb(1)C(11)	90,2(3)
O(2)–C(41)	1,346(9)	O(2)Sb(1)C(21)	89,2(3)
F(1)–C(3)	1,346(11)	C(1)Sb(1)C(11)	121,7(3)
F(2)–C(13)	1,348(10)	C(21)Sb(1)C(1)	116,2(3)
F(3)–C(23)	1,354(10)	C(21)Sb(1)C(11)	122,0(3)
4			
Sb(1)–O(1)	2,106(3)	O(1)Sb(1)C(1)	93,67(12)
Sb(1)–O(4)	2,095(3)	O(4)Sb(1)O(1)	177,69(11)
Sb(1)–C(21)	2,106(4)	O(4)Sb(1)C(21)	88,99(13)
Sb(1)–C(11)	2,103(3)	O(4)Sb(1)C(11)	93,12(13)
Sb(1)–C(1)	2,120(4)	O(4)Sb(1)C(1)	87,63(12)
C(34)–N(1)	1,451(6)	C(21)Sb(1)O(1)	88,71(14)
C(44)–N(2)	1,468(5)	C(21)Sb(1)C(1)	121,79(13)
O(4)–C(41)	1,314(4)	C(11)Sb(1)O(1)	88,18(12)
O(1)–C(31)	1,315(5)	C(11)Sb(1)C(21)	126,96(14)
C(14)–C(17)	1,520(6)	C(11)Sb(1)C(1)	111,25(14)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
5a			
Sb(1)–O(1)	2,078(9)	O(4)Sb(1)O(1)	178,4(5)
Sb(1)–O(4)	2,059(11)	C(11)Sb(1)O(1)	92,4(5)
Sb(1)–C(11)	2,047(15)	C(11)Sb(1)O(4)	86,3(5)
Sb(1)–C(1)	2,016(14)	C(1)Sb(1)O(1)	86,7(5)
Sb(1)–C(21)	2,006(16)	C(1)Sb(1)O(4)	93,0(5)
N(2)–C(44)	1,52(2)	C(1)Sb(1)C(11)	115,0(5)
C(34)–N(1)	1,42(2)	C(21)Sb(1)O(1)	90,3(5)
F(3)–C(24)	1,30(2)	C(21)Sb(1)O(4)	91,2(5)
F(2)–C(14)	1,31(2)	C(21)Sb(1)C(11)	121,7(6)
F(1)–C(4)	1,327(19)	C(21)Sb(1)C(1)	123,3(6)
5b			
Sb(2)–O(7)	2,077(8)	O(7)Sb(2)C(71)	92,1(5)
Sb(2)–O(10)	2,062(11)	O(7)Sb(2)C(61)	87,1(5)
Sb(2)–C(71)	2,155(14)	O(7)Sb(2)C(51)	87,8(5)
Sb(2)–C(61)	2,177(12)	O(10)Sb(2)O(7)	179,4(5)
Sb(2)–C(51)	2,157(13)	O(10)Sb(2)C(71)	87,5(5)
F(5)–C(64)	1,402(18)	O(10)Sb(2)C(61)	93,4(6)
F(6)–C(74)	1,382(19)	O(10)Sb(2)C(51)	92,1(6)
F(4)–C(54)	1,41(2)	C(71)Sb(2)C(61)	114,2(6)
C(84)–N(3)	1,493(19)	C(71)Sb(2)C(51)	123,9(6)
N(4)–C(94)	1,42(2)	C(51)Sb(2)C(61)	121,8(6)
6			
Sb(1)–O(2)	2,059(5)	O(2)Sb(1)O(1)	178,09(18)
Sb(1)–O(1)	2,065(5)	O(2)Sb(1)C(21)	91,3(3)
Sb(1)–C(21)	2,109(8)	O(1)Sb(1)C(21)	90,6(3)
Sb(1)–C(1)	2,122(7)	O(2)Sb(1)C(1)	92,3(3)
Sb(1)–C(11)	2,129(7)	O(1)Sb(1)C(1)	87,1(3)
O(1)–C(31)	1,332(9)	C(21)Sb(1)C(1)	120,2(3)
O(2)–C(41)	1,352(9)	O(2)Sb(1)C(11)	86,3(2)
F(1')–C(3'')	1,330(13)	O(1)Sb(1)C(11)	92,3(2)
F(2')–C(13')	1,328(12)	C(21)Sb(1)C(11)	123,2(3)
F(3')–C(23')	1,330(5)	C(1)Sb(1)C(11)	116,7(3)
7a			
Sb(1)–O(2)	2,085(12)	O(2)Sb(1)O(1)	174,8(6)
Sb(1)–O(1)	2,122(14)	O(2)Sb(1)C(1)	89,5(6)
Sb(1)–C(1)	2,124(17)	O(2)Sb(1)C(21)	88,9(5)
Sb(1)–C(21)	2,103(17)	O(2)Sb(1)C(11)	92,7(6)
Sb(1)–C(11)	2,101(19)	O(1)Sb(1)C(1)	91,7(6)
O(2)–C(41)	1,33(2)	C(21)Sb(1)O(1)	86,8(6)
O(1)–C(31)	1,32(2)	C(21)Sb(1)C(1)	138,3(6)
C(17)–C(43)	1,699(19)	C(21)Sb(1)C(11)	119,9(5)
C(15)–C(36)	1,71(2)	C(11)Sb(1)O(1)	92,0(6)
C(18)–C(44)	1,669(18)	C(11)Sb(1)C(1)	101,8(7)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
76			
Sb(2)–O(3)	2,155(13)	O(4)Sb(2)O(3)	174,8(5)
Sb(2)–O(4)	2,095(11)	O(4)Sb(2)C(61)	90,4(6)
Sb(2)–C(71)	2,100(17)	O(4)Sb(2)C(51)	93,2(6)
Sb(2)–C(61)	2,135(15)	C(71)Sb(2)O(3)	89,8(6)
Sb(2)–C(51)	2,121(13)	C(71)Sb(2)O(4)	90,9(6)
O(3)–C(81)	1,322(18)	C(71)Sb(2)C(61)	138,6(7)
O(4)–C(91)	1,35(2)	C(71)Sb(2)C(51)	102,5(6)
Cl(11)–C(82)	1,769(18)	C(61)Sb(2)O(3)	85,7(6)
Cl(15)–C(86)	1,743(16)	C(51)Sb(2)O(3)	91,7(6)
Cl(12)–C(83)	1,716(18)	C(51)Sb(2)C(61)	118,7(7)
8			
Sb(1)–O(1)	2,101(2)	O(1')Sb(1)O(1)	174,08(11)
Sb(1)–O(1')	2,101(2)	C(1')Sb(1)O(1')	89,50(10)
Sb(1)–C(1)	2,099(3)	C(1')Sb(1)O(1)	93,79(10)
Sb(1)–C(1')	2,099(3)	C(1)Sb(1)O(1)	89,50(10)
Sb(1)–C(11)	2,097(4)	C(1)Sb(1)O(1')	93,79(10)
Cl(3)–C(24)	1,729(3)	C(1')Sb(1)C(1)	112,49(17)
Cl(4)–C(25)	1,717(3)	C(11)Sb(1)O(1')	87,04(6)
F(1)–C(4)	1,360(4)	C(11)Sb(1)O(1)	87,04(6)
F(2)–C(14)	1,356(5)	C(11)Sb(1)C(1)	123,75(8)
O(1)–C(21)	1,323(4)	C(11)Sb(1)C(1')	123,76(8)
9			
Sb(1)–O(1)	2,098(2)	O(1)Sb(1)O(2)	174,89(7)
Sb(1)–O(2)	2,106(2)	O(1)Sb(1)C(13)	91,54(9)
Sb(1)–C(13)	2,113(3)	O(2)Sb(1)C(13)	92,19(9)
Sb(1)–C(25)	2,114(2)	O(1)Sb(1)C(25)	91,60(9)
Sb(1)–C(19)	2,121(2)	O(2)Sb(1)C(25)	91,14(8)
F(3)–C(27)	1,350(3)	C(13)Sb(1)C(25)	100,74(9)
C(17)–F(1')	1,302(5)	O(1)Sb(1)C(19)	87,46(8)
C(21)–F(2')	1,277(7)	O(2)Sb(1)C(19)	87,55(8)
O(1)–C(1)	1,339(3)	C(13)Sb(1)C(19)	124,16(11)
O(2)–C(7)	1,340(3)	C(25)Sb(1)C(19)	135,10(11)
10			
Sb(1)–O(1)	2,064(4)	O(1)Sb(1)C(1)	88,5(2)
Sb(1)–O(2)	2,044(4)	O(1)Sb(1)C(11)	85,71(19)
Sb(1)–C(1)	2,087(6)	O(1)Sb(1)C(21)	93,1(2)
Sb(1)–C(11)	2,098(7)	O(2)Sb(1)O(1)	179,21(17)
Sb(1)–C(21)	2,098(7)	O(2)Sb(1)C(1)	92,3(2)
Br(1)–C(34)	1,928(7)	O(2)Sb(1)C(11)	93,9(2)
Br(2)–C(44)	1,895(7)	O(2)Sb(1)C(21)	86,5(2)
O(1)–C(31)	1,344(7)	C(1)Sb(1)C(11)	122,7(3)
O(2)–C(41)	1,353(8)	C(1)Sb(1)C(21)	122,4(3)
C(14)–C(17)	1,517(1)	C(11)Sb(1)C(21)	114,8(3)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
11			
Sb(1)–O(1)	2,045(3)	O(1)Sb(1)O(2)	177,34(12)
Sb(1)–O(2)	2,055(3)	O(1)Sb(1)C(1)	93,03(14)
Sb(1)–C(1)	2,105(4)	O(1)Sb(1)C(11)	86,56(15)
Sb(1)–C(11)	2,126(4)	O(1)Sb(1)C(21)	91,83(15)
Sb(1)–C(21)	2,124(4)	O(2)Sb(1)C(1)	86,70(14)
Br(1)–C(34)	1,897(4)	O(2)Sb(1)C(11)	91,23(15)
Br(2)–C(44)	1,903(4)	O(2)Sb(1)C(21)	90,68(14)
F(1)–C(4)	1,347(6)	C(1)Sb(1)C(11)	118,16(16)
F(2)–C(14)	1,362(6)	C(1)Sb(1)C(21)	115,41(16)
F(3)–C(24)	1,353(5)	C(21)Sb(1)C(11)	126,42(16)
12a			
Sb(1)–O(2)	2,103(10)	C(1)Sb(1)O(2)	91,6(5)
Sb(1)–C(1)	2,027(14)	C(1)Sb(1)C(11)	127,6(5)
Sb(1)–C(11)	2,076(15)	C(1)Sb(1)O(1)	88,1(5)
Sb(1)–O(1)	2,094(11)	C(1)Sb(1)C(21)	114,8(6)
Sb(1)–C(21)	2,066(15)	C(11)Sb(1)O(2)	91,9(5)
O(2)–C(41)	1,376(15)	C(11)Sb(1)O(1)	87,3(5)
O(1)–C(31)	1,365(17)	O(1)Sb(1)O(2)	178,8(5)
F(3)–C(34)	1,33(2)	C(21)Sb(1)O(2)	87,8(6)
F(2)–C(33)	1,415(16)	C(21)Sb(1)C(11)	117,6(6)
F(1)–C(32)	1,362(15)	C(21)Sb(1)O(1)	93,4(6)
12b			
Sb(2)–O(3)	2,091(10)	O(3)Sb(2)C(51)	88,4(5)
Sb(2)–O(4)	2,057(11)	O(3)Sb(2)C(71)	91,2(5)
Sb(2)–C(51)	2,114(13)	O(3)Sb(2)C(61)	87,8(5)
Sb(2)–C(71)	2,109(13)	O(4)Sb(2)O(3)	179,2(5)
Sb(2)–C(61)	2,137(14)	O(4)Sb(2)C(51)	92,4(5)
O(3)–C(81)	1,29(2)	O(4)Sb(2)C(71)	88,7(5)
O(4)–C(91)	1,283(17)	O(4)Sb(2)C(61)	91,6(5)
F(19)–C(95)	1,36(2)	C(51)Sb(2)C(61)	127,6(6)
C(92)–F(16)	1,399(18)	C(71)Sb(2)C(51)	117,8(6)
F(18)–C(94)	1,391(18)	C(71)Sb(2)C(61)	114,5(6)
13a			
Sb(1)–O(1)	2,075(4)	C(21)Sb(1)O(1)	87,98(18)
Sb(1)–C(21)	2,099(6)	C(1)Sb(1)O(1)	91,15(18)
Sb(1)–C(1)	2,057(5)	C(1)Sb(1)C(21)	119,9(2)
Sb(1)–O(2)	2,091(3)	O(2)Sb(1)O(1)	178,67(14)
Sb(1)–C(11)	2,081(5)	O(2)Sb(1)C(21)	91,31(17)
O(1)–C(31)	1,321(5)	O(2)Sb(1)C(1)	90,19(16)
O(2)–C(41)	1,334(6)	C(11)Sb(1)O(1)	92,82(18)
F(8)–C(36)	1,342(8)	C(11)Sb(1)C(21)	118,8(2)
F(6)–C(34)	1,363(6)	C(11)Sb(1)C(1)	121,2(2)
F(5)–C(33)	1,353(7)	C(11)Sb(1)O(2)	86,54(15)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
13б			
Sb(2)–O(3)	2,092(4)	O(4)Sb(2)O(3)	177,03(13)
Sb(2)–O(4)	2,070(3)	C(51)Sb(2)O(3)	90,57(19)
Sb(2)–C(51)	2,091(5)	C(51)Sb(2)O(4)	87,18(17)
Sb(2)–C(61)	2,144(6)	C(61)Sb(2)O(3)	90,54(18)
Sb(2)–C(71)	2,114(7)	C(61)Sb(2)O(4)	92,29(16)
O(3)–C(81)	1,333(8)	C(61)Sb(2)C(51)	121,7(2)
O(4)–C(91)	1,334(6)	C(71)Sb(2)O(3)	87,9(2)
F(17)–C(82)	1,409(8)	C(71)Sb(2)O(4)	91,46(19)
F(19)–C(84)	1,347(8)	C(71)Sb(2)C(51)	117,5(2)
F(20)–C(85)	1,318(8)	C(71)Sb(2)C(61)	120,7(2)
14			
Sb(1)–O(1)	2,0519(16)	O(1)Sb(1)C(1)	86,58(8)
Sb(1)–C(1)	2,105(2)	O(1)Sb(1)C(11)	91,32(9)
Sb(1)–O(2)	2,0508(18)	O(1)Sb(1)C(21)	90,65(8)
Sb(1)–C(11)	2,121(2)	C(1)Sb(1)C(11)	117,86(9)
Sb1–C(21)	2,114(2)	C(1)Sb(1)C(21)	115,71(9)
F(1)–C(4)	1,351(3)	O(2)Sb(1)O(1)	177,23(8)
F(2)–C1(4)	1,360(4)	O(2)Sb(1)C(1)	93,06(9)
F(3)–C(24)	1,355(4)	O(2)Sb(1)C(11)	86,42(9)
O(1)–C(31)	1,351(3)	O(2)Sb(1)C(21)	91,98(9)
O(2)–C(41)	1,342(3)	C(21)Sb(1)C(11)	126,41(9)
15			
Sb(1)–O(1)	2,102(4)	O(1)Sb(1)O(2)	178,47(19)
Sb(1)–O(2)	2,103(4)	O(1)Sb(1)C(1)	88,4(2)
Sb(1)–C(1)	2,109(7)	O(2)Sb(1)C(1)	91,8(2)
Sb(1)–C(21)	2,084(7)	C(21)Sb(1)O(1)	89,8(2)
Sb(1)–C(11)	2,089(6)	C(21)Sb(1)O(2)	91,5(2)
O(1)–C(31)	1,339(7)	C(21)Sb(1)C(1)	118,6(3)
O(2)–C(41)	1,319(8)	C(21)Sb(1)C(11)	117,5(3)
Br(1)–C(32)	1,892(6)	C(11)Sb(1)O(1)	92,3(2)
Br(2)–C(34)	1,910(7)	C(11)Sb(1)O(2)	86,3(2)
Br(6)–C(46)	1,887(7)	C(11)Sb(1)C(1)	123,8(3)
16а			
Sb(1)–O(1)	2,069(3)	O(1)Sb(1)O(4)	177,22(14)
Sb(1)–O(4)	2,071(3)	C(1)Sb(1)C(21)	116,11(18)
Sb(1)–C(1)	2,107(5)	C(11)Sb(1)C(1)	123,40(19)
Sb(1)–C(11)	2,106(5)	C(11)Sb(1)C(21)	120,49(19)
Sb(1)–C(21)	2,110(5)	O(1)Sb(1)C(1)	91,52(16)
N(3)–O(4)	1,394(5)	O(1)Sb(1)C(11)	92,54(16)
N(1)–O(1)	1,381(6)	O(4)Sb(1)C(1)	91,01(15)
N(1)–C(37)	1,271(7)	O(4)Sb(1)C(1)	85,76(14)
N(3)–C(47)	1,266(6)	O(1)Sb(1)C(21)	88,14(17)
C(14)–C(17)	1,518(10)	O(4)Sb(1)C(21)	90,97(17)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
166			
Sb(2)–O(10)	2,067(3)	O(10)Sb(2)O(7)	177,18(14)
Sb(2)–O(7)	2,072(3)	C(61)Sb(2)C(71)	120,43(19)
Sb(2)–C(61)	2,100(5)	C(61)Sb(2)C(51)	123,20(19)
Sb(2)–C(71)	2,105(5)	C(51)Sb(2)C(71)	116,36(18)
Sb(2)–C(51)	2,105(5)	O(10)Sb(2)C(71)	88,12(17)
O(10)–N(7)	1,379(6)	O(10)Sb(2)C(61)	91,13(17)
O(7)–N(5)	1,389(5)	O(7)Sb(2)C(51)	85,76(14)
N(7)–C(97)	1,272(7)	O(7)Sb(2)C(61)	90,96(15)
N(5)–C(87)	1,265(6)	O(7)Sb(2)C(71)	92,45(16)
C(54)–C(57)	1,493(8)	O(10)Sb(2)C(51)	91,51(16)
C(64)–C(67)	1,515(10)	N(5)O(7)Sb(2)	109,3(2)
C(74)–C(77)	1,511(8)	N(7)O(10)Sb(2)	102,9(3)
17			
Sb(1)–O(1)	2,0652(19)	O(1)Sb(1)O(4)	177,10(9)
Sb(1)–O(4)	2,084(2)	O(1)Sb(1)C(11)	85,21(9)
Sb(1)–C(11)	2,108(3)	O(1)Sb(1)C(1)	93,02(11)
Sb(1)–C(1)	2,115(3)	O(1)Sb(1)C(21)	91,28(10)
Sb(1)–C(21)	2,117(3)	O(4)Sb(1)C(11)	92,00(10)
O(1)–N(1)	1,391(3)	O(4)Sb(1)C(1)	87,48(12)
O(4)–N(3)	1,381(4)	O(4)Sb(1)C(21)	90,91(11)
F(1)–C(4)	1,364(5)	C(11)Sb(1)C(1)	116,20(12)
F(2)–C(14)	1,351(4)	C(11)Sb(1)C(21)	122,92(13)
F(3)–C(24)	1,355(5)	C(1)Sb(1)C(21)	120,88(12)
N(1)–C(37)	1,258(4)	N(1)O(1)Sb(1)	110,53(15)
N(3)–C(47)	1,248(4)	N(3)O(4)Sb(1)	103,96(18)
18			
Sb(1)–O(1)	2,074(3)	O(2)Sb(1)O(1)	174,71(16)
Sb(1)–O(2)	2,071(4)	C(1)Sb(1)O(1)	93,11(18)
Sb(1)–C(1)	2,111(6)	C(1)Sb(1)O(2)	91,85(18)
Sb(1)–C(11)	2,110(5)	C(11)Sb(1)O(1)	93,66(18)
Sb(1)–C(21)	2,103(5)	C(11)Sb(1)O(2)	85,80(17)
Br(1)–C(32)	1,899(6)	C(11)Sb(1)C(1)	116,2(2)
Br(2)–C(42)	1,904(6)	C(21)Sb(1)O(1)	85,03(18)
O(1)–N(1)	1,376(6)	C(21)Sb(1)O(2)	90,80(18)
O(2)–N(2)	1,387(6)	C(21)Sb(1)C(1)	121,6(2)
N(1)–C(37)	1,294(7)	C(21)Sb(1)C(11)	122,2(2)
N(2)–C(47)	1,282(7)	N(1)O(1)Sb(1)	109,3(3)
C(4)–C(7)	1,515(9)	N(2)O(2)Sb(1)	109,1(3)
19			
Sb(1)–O(1)	2,063(3)	O(1)Sb(1)C(1)	92,44(19)
Sb(1)–C(1)	2,108(6)	O(1)Sb(1)C(21)	92,63(18)
Sb(1)–C(21)	2,112(5)	O(1)Sb(1)O(2)	176,43(16)
Sb(1)–O(2)	2,074(3)	O(1)Sb(1)C(11)	85,94(17)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
19			
Sb(1)–C(11)	2,120(5)	C(1)Sb(1)C(21)	117,5(2)
F(1)–C(4)	1,378(9)	C(1)Sb(1)C(11)	122,7(2)
F(3)–C(24)	1,353(8)	C(21)Sb(1)C(11)	119,9(2)
F(2)–C(14)	1,342(7)	O(2)Sb(1)C(1)	91,10(19)
O(2)–N(2)	1,384(6)	O(2)Sb(1)C(21)	86,10(18)
O(1)–N(1)	1,385(6)	O(2)Sb(1)C(11)	91,80(17)
N(2)–C(47)	1,263(7)	N(1)O(1)Sb(1)	112,1(3)
N(1)–C(37)	1,267(8)	N(2)O(2)Sb(1)	110,0(3)
20			
Sb(1)–O(1)	2,088(4)	O(1)Sb(1)C(1)	87,37(19)
Sb(1)–O(3)	2,070(4)	O(1)Sb(1)C(11)	92,44(19)
Sb(1)–C(1)	2,108(6)	O(1)Sb(1)C(21)	90,2(2)
Sb(1)–C(11)	2,099(5)	O(3)Sb(1)O(1)	178,53(16)
Sb(1)–C(21)	2,111(7)	O(3)Sb(1)C(1)	92,4(2)
O(4)–C(42)	1,386(10)	O(3)Sb(1)C(11)	86,42(19)
O(2)–C(32)	1,340(9)	O(3)Sb(1)C(21)	91,2(2)
O(1)–N(1)	1,381(6)	C(1)Sb(1)C(21)	120,8(2)
O(3)–N(2)	1,401(6)	C(11)Sb(1)C(1)	118,4(2)
N(1)–C(37)	1,262(7)	C(11)Sb(1)C(21)	120,8(2)
N(2)–C(47)	1,282(7)	N(1)O(1)Sb(1)	108,5(3)
C(37)–C(31)	1,457(8)	N(2)O(3)Sb(1)	108,4(3)
21			
Sb(1)–O(1)	2,081(3)	O(1')Sb(1)O(1)	176,14(19)
Sb(1)–O(1')	2,081(3)	C(1')Sb(1)O(1')	91,58(16)
Sb(1)–C(1)	2,099(4)	C(1')Sb(1)O(1)	86,47(16)
Sb(1)–C(1')	2,099(4)	C(1)Sb(1)O(1')	86,47(16)
Sb(1)–C(11)	2,125(7)	C(1)Sb(1)O(1)	91,58(16)
O(1)–N(1)	1,398(5)	C(1')Sb(1)C(1)	119,4(2)
O(2)–C(22)	1,353(6)	C(11)Sb(1)O(1)	91,93(10)
F(1)–C(3)	1,345(6)	C(11)Sb(1)O(1')	91,93(10)
N(1)–C(27)	1,271(6)	C(11)Sb(1)C(1)	120,30(12)
C(13)–F(2)	1,084(14)	C(11)Sb(1)C(1')	120,30(12)
C(1)–C(6)	1,379(7)	N(1)O(1)Sb(1)	111,4(3)
22			
Sb(1)–O(1)	2,075(5)	O(1)Sb(1)O(3)	175,5(2)
Sb(1)–O(3)	2,076(6)	O(1)Sb(1)C(1)	91,7(3)
Sb(1)–C(1)	2,109(7)	O(1)Sb(1)C(11)	84,8(2)
Sb(1)–C(11)	2,114(6)	O(1)Sb(1)C(21)	92,6(3)
Sb(1)–C(21)	2,117(8)	O(3)Sb(1)C(1)	92,8(3)
O(1)–N(1)	1,377(8)	O(3)Sb(1)C(11)	92,5(2)
O(3)–N(2)	1,374(10)	O(3)Sb(1)C(21)	85,3(3)
C(31)–O(2)	1,360(14)	C(1)Sb(1)C(11)	123,9(3)
O(4)–C(41)	1,393(11)	C(1)Sb(1)C(21)	120,2(3)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
22			
N(1)–C(35)	1,274(11)	C(11)Sb(1)C(21)	115,9(3)
N(2)–C(45)	1,294(12)	N(1)O(1)Sb(1)	109,6(4)
23			
Sb(1)–O(33')	2,075(17)	O(33')Sb(1)O(22)	170,8(4)
Sb(1)–O(22)	2,082(4)	O(22)Sb(1)O(33'')	169,5(4)
Sb(1)–C(15')	2,087(7)	C(15')Sb(1)C(8')	117,4(9)
Sb(1)–C(8')	2,088(7)	C(15')Sb(1)C(1)	121,4(8)
Sb(1)–C(8'')	2,091(7)	C(8')Sb(1)C(1)	120,5(5)
Sb(1)–C(15'')	2,091(7)	O(22)Sb(1)C(1)	91,2(2)
Sb(1)–C(1)	2,110(7)	O(22)Sb(1)C(8')	99,3(6)
Sb(1)–O(33'')	2,142(15)	O(22)Sb(1)C(15')	88,4(3)
O(33')–N(34')	1,32(2)	O(33')Sb(1)C(15')	100,3(5)
O(33')–N(34'')	1,331(16)	O(33')Sb(1)C(1)	87,0(5)
O(22)–N(23)	1,370(7)	O(33')Sb(1)C(8')	74,0(7)
N(34')–C(35')	1,281(17)	C(1)Sb(1)O(33'')	89,5(5)
N(23)–C(24)	1,274(9)	N(23)O(22)Sb(1)	109,0(4)
N(34'')–C(35'')	1,296(17)	N(34'')O(33')Sb(1)	115,7(12)
24			
Sb(1)–O(1)	2,145(2)	O(3)Sb(1)O(1)	174,46(6)
Sb(1)–O(3)	2,144(2)	C(1)Sb(1)O(1)	90,52(9)
Sb(1)–C(1)	2,109(2)	C(1)Sb(1)O(3)	89,54(9)
Sb(1)–C(11)	2,109(2)	C(11)Sb(1)O(1)	86,99(8)
Sb(1)–C(21)	2,103(2)	C(11)Sb(1)O(3)	87,89(8)
O(1)–C(8)	1,264(3)	C(11)Sb(1)C(1)	113,26(9)
O(2)–C(8)	1,220(3)	C(21)Sb(1)O(1)	91,60(9)
O(3)–C(18)	1,265(3)	C(21)Sb(1)O(3)	92,23(9)
O(4)–C(18)	1,215(3)	C(21)Sb(1)C(1)	135,68(9)
C(4)–C(7)	1,525(4)	C(21)Sb(1)C(11)	111,05(9)
Sb(1)···O(2)	3,054(2)	C(8)O(1)Sb(1)	115,74(16)
Sb(1)···O(4)	3,080(3)	C(18)O(3)Sb(1)	116,66(16)
25			
Sb(1)–O(2)	2,136(2)	O(1)Sb(1)O(2)	177,68(9)
Sb(1)–O(1)	2,125(2)	C(21)Sb(1)O(2)	89,86(9)
Sb(1)–C(21)	2,101(3)	C(21)Sb(1)O(1)	90,65(10)
Sb(1)–C(1)	2,112(3)	C(21)Sb(1)C(1)	143,46(11)
Sb(1)–C(11)	2,107(3)	C(21)Sb(1)C(11)	109,49(11)
O(2)–C(9)	1,297(3)	C(1)Sb(1)O(2)	89,75(10)
O(4)–C(9)	1,225(3)	C(1)Sb(1)O(1)	91,18(11)
O(1)–C(7)	1,304(4)	C(11)Sb(1)O(2)	88,59(10)
O(3)–C(7)	1,196(4)	C(11)Sb(1)O(1)	89,10(11)
F(1)–C(4)	1,350(4)	C(11)Sb(1)C(1)	107,03(12)
Sb(1)···O(3)	2,944(2)	C(9)O(2)Sb(1)	109,31(17)
Sb(1)···O(4)	2,857(2)	C(7)O(1)Sb(1)	112,1(2)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
26			
Sb(1)–O(1)	2,118(2)	O(1)Sb(1)O(3)	176,66(7)
Sb(1)–O(3)	2,134(2)	O(1)Sb(1)C(1)	90,09(10)
Sb(1)–C(1)	2,121(3)	O(1)Sb(1)C(11)	90,88(10)
Sb(1)–C(11)	2,129(3)	O(1)Sb(1)C(21)	88,98(10)
Sb(1)–C(21)	2,121(3)	C(1)Sb(1)O(3)	89,91(10)
O(1)–C(7)	1,295(3)	C(1)Sb(1)C(11)	144,55(10)
O(2)–C(7)	1,229(3)	C(1)Sb(1)C(21)	108,76(10)
O(3)–C(9)	1,306(4)	C(11)Sb(1)O(3)	91,05(11)
O(4)–C(9)	1,204(4)	C(21)Sb(1)O(3)	87,86(10)
C(3)–F(1)	1,312(5)	C(21)Sb(1)C(11)	106,69(11)
Sb(1)⋯O(2)	2,811(2)	C(7)O(1)Sb(1)	108,33(15)
Sb(1)⋯O(4)	2,932(3)	C(9)O(3)Sb(1)	111,82(18)
27			
Sb(1)–O(1)	2,137(2)	O(3)Sb(1)O(1)	176,59(7)
Sb(1)–O(3)	2,120(3)	O(3)Sb(1)C(21)	87,97(11)
Sb(1)–C(1)	2,117(3)	C(1)Sb(1)O(1)	88,49(11)
Sb(1)–C(21)	2,122(3)	C(1)Sb(1)O(3)	92,34(11)
Sb(1)–C(11)	2,114(3)	C(1)Sb(1)C(21)	105,62(12)
O(1)–C(37)	1,311(3)	C(21)Sb(1)O(1)	88,62(10)
O(2)–C(37)	1,230(3)	C(11)Sb(1)O(1)	88,56(11)
O(3)–C(47)	1,294(4)	C(11)Sb(1)O(3)	92,76(11)
O(4)–C(47)	1,220(4)	C(11)Sb(1)C(1)	142,93(11)
F(1)–C(4)	1,349(5)	C(11)Sb(1)C(21)	111,24(12)
Sb(1)⋯O(2)	2,894(3)	C(37)O(1)Sb(1)	110,54(17)
Sb(1)⋯O(4)	3,066(3)	C(47)O(3)Sb(1)	116,6(2)
28			
Sb(1)–O(1)	2,143(4)	O(3)Sb(1)O(1)	175,61(14)
Sb(1)–O(3)	2,124(4)	C(21)Sb(1)O(1)	88,34(19)
Sb(1)–C(21)	2,109(6)	C(21)Sb(1)O(3)	92,69(19)
Sb(1)–C(11)	2,104(6)	C(21)Sb(1)C(1)	108,8(2)
Sb(1)–C(1)	2,121(6)	C(11)Sb(1)O(1)	91,11(18)
O(1)–C(37)	1,293(6)	C(11)Sb(1)O(3)	90,69(18)
O(2)–C(37)	1,224(6)	C(11)Sb(1)C(21)	142,3(2)
O(3)–C(47)	1,301(7)	C(11)Sb(1)C(1)	108,9(2)
O(4)–C(47)	1,229(7)	C(1)Sb(1)O(1)	87,8(2)
F(1)–C(3)	1,301(10)	C(1)Sb(1)O(3)	87,8(2)
Sb(1)⋯O(2)	2,926(5)	C(37)O(1)Sb(1)	111,5(3)
Sb(1)⋯O(4)	2,831(4)	C(47)O(3)Sb(1)	109,0(3)
29			
Sb(1)–O(1)	2,118(3)	O(1)Sb(1)O(3)	177,44(12)
Sb(1)–O(3)	2,119(3)	C(1)Sb(1)O(1)	93,03(16)
Sb(1)–C(1)	2,094(5)	C(1)Sb(1)O(3)	89,50(16)
Sb(1)–C(21)	2,109(5)	C(1)Sb(1)C(21)	122,21(17)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
29			
Sb(1)–C(11)	2,099(4)	C(1)Sb(1)C(11)	122,85(18)
O(1)–C(37)	1,310(6)	C(21)Sb(1)O(1)	86,52(15)
O(3)–C(47)	1,301(5)	C(21)Sb(1)O(3)	91,82(15)
O(2)–C(37)	1,197(6)	C(11)Sb(1)O(1)	93,86(15)
O(4)–C(47)	1,208(5)	C(11)Sb(1)O(3)	85,11(15)
F(3)–C(24)	1,350(6)	C(11)Sb(1)C(21)	115,80(17)
Sb(1)⋯O(2)	3,156(4)	C(37)O(1)Sb(1)	119,0(3)
Sb(1)⋯O(4)	3,326(5)	C(47)O(3)Sb(1)	124,8(3)
30			
Sb(1)–O(1)	2,108(3)	O(1)Sb(1)O(3)	175,53(10)
Sb(1)–O(3)	2,116(3)	O(1)Sb(1)C(21)	94,56(12)
Sb(1)–C(1)	2,107(4)	C(1)Sb(1)O(1)	83,94(12)
Sb(1)–C(21)	2,111(3)	C(1)Sb(1)O(3)	91,67(12)
Sb(1)–C(11)	2,095(4)	C(1)Sb(1)C(21)	111,69(13)
O(1)–C(37)	1,305(4)	C(21)Sb(1)O(3)	86,31(12)
O(2)–C(37)	1,203(4)	C(11)Sb(1)O(1)	92,46(14)
O(3)–C(47)	1,324(4)	C(11)Sb(1)O(3)	91,01(14)
O(4)–C(47)	1,200(4)	C(11)Sb(1)C(1)	130,72(14)
F(1)–C(3)	1,356(7)	C(11)Sb(1)C(21)	117,59(14)
Sb(1)⋯O(2)	3,250(3)	C(37)O(1)Sb(1)	122,8(2)
Sb(1)⋯O(4)	3,048(3)	C(47)O(3)Sb(1)	114,5(2)
31			
Sb(1)–O(2)	2,133(3)	O(1)Sb(1)O(2)	173,06(9)
Sb(1)–O(1)	2,108(2)	C(1)Sb(1)O(2)	90,01(12)
Sb(1)–C(1)	2,095(4)	C(1)Sb(1)O(1)	92,76(11)
Sb(1)–C(21)	2,097(3)	C(1)Sb(1)C(21)	111,41(13)
Sb(1)–C(11)	2,103(3)	C(1)Sb(1)C(11)	135,75(13)
O(2)–C(47)	1,297(4)	C(21)Sb(1)O(2)	86,48(12)
O(4)–C(47)	1,218(4)	C(21)Sb(1)O(1)	86,58(12)
O(1)–C(37)	1,306(4)	C(21)Sb(1)C(11)	112,74(13)
O(3)–C(37)	1,207(4)	C(11)Sb(1)O(2)	89,76(12)
C(4)–C(7)	1,524(7)	C(11)Sb(1)O(1)	92,68(12)
Sb(1)⋯O(3)	3,060(3)	C(47)O(2)Sb(1)	117,9(2)
Sb(1)⋯O(4)	3,096(2)	C(37)O(1)Sb(1)	116,9(2)
32			
Sb(1)–O(3)	2,133(8)	O(3)Sb(1)O(1)	176,3(3)
Sb(1)–O(1)	2,142(8)	O(3)Sb(1)C(1)	88,0(4)
Sb(1)–C(21)	2,107(13)	C(21)Sb(1)O(3)	90,1(4)
Sb(1)–C(11)	2,099(12)	C(21)Sb(1)O(1)	91,0(4)
Sb(1)–C(1)	2,135(11)	C(21)Sb(1)C(1)	110,0(5)
O(3)–C(47)	1,306(13)	C(11)Sb(1)O(3)	90,5(4)
O(1)–C(37)	1,303(14)	C(11)Sb(1)O(1)	90,7(4)
O(4)–C(47)	1,204(14)	C(11)Sb(1)C(21)	141,8(5)

Продолжение таблицы В.1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , °
32			
O(2)–C(37)	1,206(14)	C(11)Sb(1)C(1)	108,2(5)
F(3)–C(3)	1,319(17)	C(1)Sb(1)O(1)	88,3(4)
Sb(1)···O(2)	2,958(1)	C(47)O(3)Sb(1)	111,2(7)
Sb(1)···O(4)	2,959(1)	C(37)O(1)Sb(1)	112,8(7)
33			
Sb(1)–O(1)	2,133(3)	O(2)Sb(1)O(1)	173,82(10)
Sb(1)–O(2)	2,126(3)	C(1)Sb(1)O(1)	91,57(13)
Sb(1)–C(1)	2,102(3)	C(1)Sb(1)O(2)	92,65(13)
Sb(1)–C(21)	2,114(4)	C(1)Sb(1)C(21)	110,98(13)
Sb(1)–C(11)	2,115(3)	C(1)Sb(1)C(11)	134,47(14)
O(1)–C(31)	1,301(4)	C(21)Sb(1)O(1)	86,92(12)
O(2)–C(33)	1,297(5)	C(21)Sb(1)O(2)	87,35(13)
O(4)–C(33)	1,215(5)	C(21)Sb(1)C(11)	114,56(14)
O(3)–C(31)	1,210(4)	C(11)Sb(1)O(1)	90,59(13)
C(17)–C(14)	1,519(7)	C(11)Sb(1)O(2)	89,68(13)
Sb(1)···O(3)	3,069(3)	C(31)O(1)Sb(1)	116,2(2)
Sb(1)···O(4)	3,100(5)	C(33)O(2)Sb(1)	117,0(2)
34			
Sb(1)–O(1)	2,143(3)	O(1')Sb(1)O(1)	175,82(10)
Sb(1)–O(1')	2,143(3)	C(1)Sb(1)O(1)	91,38(9)
Sb(1)–C(1)	2,115(3)	C(1')Sb(1)O(1)	89,59(9)
Sb(1)–C(1')	2,115(3)	C(1')Sb(1)O(1')	91,38(9)
Sb(1)–C(11)	2,119(4)	C(1)Sb(1)O(1')	89,59(9)
O(1)–C(29)	1,303(4)	C(1')Sb(1)C(1)	153,12(15)
O(2)–C(29)	1,225(4)	C(1)Sb(1)C(11)	103,44(7)
F(1)–C(3)	1,356(4)	C(1')Sb(1)C(11)	103,44(7)
C(13)–F(2)	1,226(8)	C(11)Sb(1)O(1')	87,91(5)
Sb(1)···O(2)	2,601(1)	C(11)Sb(1)O(1)	87,91(5)
Sb(1)···O(2')	2,601(1)	C(29)O(1)Sb(1)	102,92(17)
35			
Sb(1)–O(3)	2,1534(18)	O(1)Sb(1)O(3)	179,59(6)
Sb(1)–O(1)	2,1334(19)	C(11)Sb(1)O(3)	89,42(8)
Sb(1)–C(11)	2,090(2)	C(11)Sb(1)O(1)	90,98(9)
Sb(1)–C(1)	2,086(2)	C(11)Sb(1)C(21)	124,31(8)
Sb(1)–C(21)	2,098(2)	C(1)Sb(1)O(3)	94,12(8)
O(3)–C(17)	1,297(3)	C(1)Sb(1)O(1)	85,76(8)
O(1)–C(7)	1,290(3)	C(1)Sb(1)C(11)	122,88(9)
O(2)–C(7)	1,201(3)	C(1)Sb(1)C(21)	112,80(9)
O(4)–C(17)	1,203(3)	C(21)Sb(1)O(3)	85,53(8)
F(2)–C(14)	1,356(3)	C(21)Sb(1)O(1)	94,15(8)
Sb(1)···O(2)	3,197(3)	C(17)O(3)Sb(1)	118,22(15)
Sb(1)···O(4)	3,215(2)	C(7)O(1)Sb(1)	118,98(16)

Окончание таблицы В.1

36			
Sb(1)–O(1)	2,146(3)	O(1)Sb(1)O(3)	179,63(9)
Sb(1)–O(3)	2,164(3)	C(21)Sb(1)O(1)	90,62(14)
Sb(1)–C(21)	2,090(4)	C(21)Sb(1)O(3)	89,18(14)
Sb(1)–C(1)	2,093(4)	C(21)Sb(1)C(1)	124,23(14)
Sb(1)–C(11)	2,093(4)	C(21)Sb(1)C(11)	124,42(13)
O(1)–C(31)	1,283(5)	C(1)Sb(1)O(1)	93,28(14)
O(3)–C(35)	1,294(5)	C(1)Sb(1)O(3)	86,57(14)
F(17)–C(38)	1,310(15)	C(1)Sb(1)C(11)	111,35(15)
O(2)–C(31)	1,200(5)	C(11)Sb(1)O(1)	85,65(15)
O(4)–C(35)	1,197(5)	C(11)Sb(1)O(3)	94,72(15)
Sb(1)···O(2)	3,202(5)	C(31)O(1)Sb(1)	118,4(2)
Sb(1)···O(4)	3,181(6)	C(35)O(3)Sb(1)	116,7(2)
37			
Sb(1)–O(2)	2,1269(16)	O(1)Sb(1)O(2)	174,99(5)
Sb(1)–O(1)	2,1269(16)	C(11)Sb(1)O(2)	87,75(7)
Sb(1)–C(11)	2,1105(18)	C(11)Sb(1)O(1)	87,46(7)
Sb(1)–C(1)	2,116(2)	C(11)Sb(1)C(1)	104,19(8)
Sb(1)–C(21)	2,111(2)	C(11)Sb(1)C(21)	109,11(8)
O(2)–C(47)	1,301(2)	C(1)Sb(1)O(2)	93,03(8)
O(1)–C(37)	1,307(2)	C(1)Sb(1)O(1)	89,54(8)
C(47)–O(4)	1,242(2)	C(21)Sb(1)O(2)	89,17(7)
C(37)–O(3)	1,238(3)	C(21)Sb(1)O(1)	91,05(7)
F(3)–C(24)	1,359(3)	C(21)Sb(1)C(1)	146,69(7)
Sb(1)···O(3)	2,752(1)	C(47)O(2)Sb(1)	110,76(12)
Sb(1)···O(4)	2,842(2)	C(37)O(1)Sb(1)	108,29(13)
38			
Sb(1)–O(1)	2,109(3)	O(1)Sb(1)O(2)	171,83(12)
Sb(1)–O(2)	2,123(3)	O(1)Sb(1)C(21)	90,94(15)
Sb(1)–C(1)	2,095(4)	C(1)Sb(1)O(1)	86,16(14)
Sb(1)–C(21)	2,111(5)	C(1)Sb(1)O(2)	85,84(14)
Sb(1)–C(11)	2,101(5)	C(1)Sb(1)C(21)	115,27(18)
O(1)–C(37)	1,308(5)	C(1)Sb(1)C(11)	110,28(17)
O(3)–C(37)	1,210(6)	C(21)Sb(1)O(2)	90,98(14)
O(2)–C(47)	1,301(5)	C(11)Sb(1)O(1)	92,87(16)
O(4)–C(47)	1,217(5)	C(11)Sb(1)O(2)	91,46(15)
C(33)–N(1)	1,451(8)	C(11)Sb(1)C(21)	134,44(17)
Sb(1)···O(3)	3,168(3)	C(37)O(1)Sb(1)	120,7(3)
Sb(1)···O(4)	3,105(4)	C(47)O(2)Sb(1)	118,7(3)