

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V) С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

**А.И. Малеева, А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов**  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
г. Нижний Новгород, Россия

Взаимодействием трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы дикарбоксилаты трифенилсурьмы:  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$ . Выходы дикарбоксилатов трифенилсурьмы составили 59–86 %. Строение полученных продуктов подтверждено данными элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии. По данным РСА, атом сурьмы может находиться в тригонально-бипирамидальной, тетрагонально-пирамидальной и «промежуточной» конфигурации. Во всех соединениях наблюдается дополнительная координация атома сурьмы на карбонильные атомы кислорода, причем наиболее выраженным этот эффект является у *m*-нитроциннамата трифенилсурьмы. В случае искаженной тригонально-бипирамидальной конфигурации два угла в экваториальной плоскости изменяются в пределах 104,03(4)–112,59(9), третий угол значительно превышает эти значения 135,43(9)–149,81(8). Данный факт связан с расположением карбонильных атомов кислорода O2 и O4 между фенильными заместителями. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360°. Интервалы изменения длин связей Sb–O и Sb–C составляют 2,104(2)–2,162(7) Å и 2,100(16)–2,128(1) Å. Валентные углы O1–Sb–O3 составляют 172,18(6)–178,00(4)°. Внутримолекулярные расстояния Sb...O2 и Sb...O4 равны 2,583–3,060 Å. Карбоксилатный остаток ненасыщенных карбоновых кислот имеет плоское строение, все валентные углы близки к 120°, что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы C=C–C(O)OSb. При этом кратные связи укорочены, а одинарные удлинены по сравнению с кислотами. Выявлены межмолекулярные взаимодействия в акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате трифенилсурьмы с участием двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. В ряде соединений присутствует сокристаллизовавшийся растворитель, который входит в упаковку молекул.

*Ключевые слова:* кристаллическое строение, трифенилсурьма, диакрилат трифенилсурьмы, диметакрилат трифенилсурьмы, дикротонат трифенилсурьмы, бисфурилакрилат трифенилсурьмы, дициннамат трифенилсурьмы, ди-мета-нитроциннамат трифенилсурьмы, ди-пара-метоксициннамат трифенилсурьмы, дисорбат трифенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

В настоящее время получен и исследован достаточно широкий ряд производных трифенилсурьмы с непредельными карбоновыми кислотами типа  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  [1, 2]. Интерес к такому типу соединений связан с большими возможностями их применения. Некоторые комплексы Sb(V) проявляют противоопухолевую активность [3–5], используются для лечения лейшманиоза [6–8] или в качестве компонентов высокочувствительных молекулярных органометаллических УФ-резистов [9]. Активно развивается химия полимеров, содержащих сурьму. В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, в поливинилацетат металлических сурьмы и висмута в коллоидном состоянии [10, 11]. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул [12, 13], так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винулацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [14, 15]. Добавки таких

соединений в полимерные материалы улучшают их термическую [16], радиационную стойкость, а также поглощение рентгеновского излучения [17].

### Экспериментальная часть

**Диакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$  (I).** К смеси 3,53 г (0,01 моль) трифенилсурьмы и 2,16 г (0,03 моль) акриловой кислоты в 10 мл диэтилового эфира прибавляли 1,2 мл 29%-ного водного раствора пероксида водорода (0,01 моль) в 40 мл диэтилового эфира и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, сушили. Выход продукта 63 %. Т. пл. 153 °С.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,03 (dd,  $J = 6,5; 3,0$  Hz, 6H); 7,52–7,45 (m, 9H), 6,16 (dd,  $J = 17,3; 1,8$  Hz, 2H); 5,97 (dd,  $J = 17,3; 10,2$  Hz, 2H); 5,61 (d,  $J = 11,9$  Hz, 2H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3055 (Ph–H); 2974, 1637 (C=C); 1616 (COO); 1481, 1405, 1310 (COO); 1239, 975, 736, 691, 580 (Sb–O), 459 (Sb–C).

Аналогично осуществляли синтез дикарбоксилатов сурьмы (II)–(V).

**Диметакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$  (II)** – бесцветные кристаллы, выход 79 %, Т. пл. 156 °С.

Найдено, %: C 59,94; H 4,95; Sb 23,27. Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$  вычислено, %: C 59,68; H 4,82; Sb 23,27.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,02 (dd,  $J = 6,5; 3,0$  Hz, 6H); 7,49–7,45 (m, 9H), 5,93 (s, 2H); 5,36 (s, 2H); 1,79 (s, 6H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3056 (Ph–H); 2974 (CH<sub>3</sub>); 1647 (C=C), 1603 (COO); 1480, 1435, 1356 (COO), 1195, 936, 735, 689, 586 (Sb–O); 464 (Sb–C).

**Дикротонат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$  (III)** – бесцветные кристаллы, выход 69 %. Т. пл. 153 °С.

Найдено, %: C 59,71; H 4,79; Sb 21,10. Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$  вычислено, %: C 59,68; H 4,82; Sb 23,27.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,01 (dd,  $J = 6,5; 3,1$  Hz, 6H); 7,56–7,38 (m, 9H); 6,47 (dq, 2H); 5,70 (d, 2H); 1,75 (dd, 6H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3054 (Ph–H), 2971 (CH<sub>3</sub>), 1664 (C=C), 1590 (COO); 1481, 1436, 1350 (COO), 1187, 963, 740, 690, 575 (Sb–O), 454 (Sb–C).

**Бис-2-фурилакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}]_2$  (IV)** – желто-оранжевые кристаллы, выход 71 %. Т. пл. 197 °С.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8,06 (dd,  $J = 6,3; 2,8$  Hz, 6H); 7,54–7,44 (m, 9H); 7,22 (d,  $J = 15,7$  Hz, 2H), 6,48 (d,  $J = 3,1$  Hz, 2H), 6,40 (s, 2H), 6,22 (d,  $J = 15,7$  Hz, 2H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3063 (Ph–H), 1648 (C=C), 1604 (COO), 1481, 1438, 1321 (COO), 1280, 1226, 1188, 1073, 1014, 883, 734, 690, 591 (Sb–O), 463 (Sb–C).

**Дициннамат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$  (V)** – белые кристаллы, выход 80 %. Т. пл. 199 °С.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8,10 (dd,  $J = 6,4; 2,8$  Hz, 6H); 7,50 (dd,  $J = 6,6; 4,6$  Hz, 10H); 7,43 (dd,  $J = 6,6; 2,9$  Hz, 5H); 7,35–7,29 (m, 6H); 6,34 (d,  $J = 15,9$  Hz, 2H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3053 (Ph–H), 1642 (C=C), 1580 (COO), 1481, 1435, 1357 (COO), 970, 747, 691, 588 (Sb–O), 459 (Sb–C).

**Ди-*m*-нитроциннамат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$  (VI)** – белые кристаллы, выход 59 %. Т. пл. 193 °С.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,28 (s, 2H); 8,17–8,08 (m, 8H); 7,71 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 7,55–7,48 (m, 12H); 7,44 (s, 1H), 6,45 (d,  $J = 15,9$  Hz, 2H).

**ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr):** 3069 (Ph–H); 1651 (C=C), 1611 (COO); 1479, 1436, 1355 (COO); 1217, 1162, 984, 735, 686, 596 (Sb–O), 458 (Sb–C).

**Ди-*n*-метоксициннамат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$  (VII).** К раствору 0,7 мл 31,2%-ного водного пероксида водорода (6 ммоль) и 2,46 г *n*-метоксикоричной кислоты (12 ммоль) в 35 мл тетрагидрофурана добавляли раствор 2,2 г (6 ммоль) трифенилсурьмы. Смесь выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, сушили, получали 1,63 г (35 %) ди-*n*-метоксициннамата трифенилсурьмы. Продукт дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформ-гексан (1:4), т. пл. 178 °С.

## Химия элементоорганических соединений

**ИК-спектр** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3049 (Ph-H); 2937 ( $\text{CH}_3$ ), 1687 (C=C); 1643 (COO); 1482, 1436, 1325 (COO); 1257, 1171, 976, 688, 565 (Sb-O); 460 (Sb-C).

Аналогично осуществляли синтез дикарбоксилатов сурьмы (VI), (VII).

**Дисорбат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$  (VIII)**. К смеси 0,883 г (2,5 ммоль) трифенилсурьмы и 0,56 г (5,1 ммоль) сорбиновой кислоты в 5 мл тетрагидрофурана прибавляли по каплям 0,24 мл 98%-ного *t*-BuOOH (5,1 ммоль). Смесь выдерживали сутки. Образовавшиеся желтоватые кристаллы фильтровали, сушили. Выход продукта – 86 %. Т. пл. 121 °С.

**ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**: 8,02 (s, 6H); 7,47 (s, 9H); 7,04 (dd,  $J = 14,8$ ; 10,7 Hz, 2H); 6,20–5,85 (m, 4H); 5,69 (t,  $J = 26,3$  Hz, 2H); 1,79 (d,  $J = 5,5$  Hz, 6H).

**ИК-спектр** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3058 (Ph-H), 2942, 1650 (C=C), 1632 (COO), 1481, 1436, 1334 (COO), 1263, 1150, 993, 736, 694, 598 (Sb-O), 458 (Sb-C).

### Физико-химические методы анализа

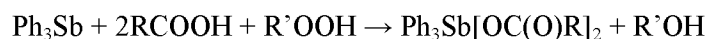
**ИК-спектры** записывались на приборе IR Prestige-21, Shimadzu, Япония в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

**ЯМР  $^1\text{H}$**  снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNova 9.0.2 (демонстрационная версия).

**Рентгено-структурный анализ** выполнен на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S. Кристаллы размером 0,5–1 мм выращены из смеси бензола и петролейного эфира.

### Обсуждение результатов

Дикарбоксилаты трифенилсурьмы получали методом окислительного присоединения из карбоновой кислоты, трифенилсурьмы и *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода [18]:



R = Vin (I),  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (II),  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (III),  $\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}$  (IV),  $\text{CH}=\text{CHPh}$  (V),  $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -*m* (VI),  $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -*p* (VII),  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$  (VIII).  
R' = H, *t*-Bu

Реакции проводили в диэтиловом эфире (I–V) или тетрагидрофуране (VI–VIII) при комнатной температуре в течение 12–24 ч с выходами дикарбоксилатов трифенилсурьмы до 86 %. Выбор растворителя реакции окислительного присоединения обусловлен строением пероксида и карбоновой кислоты. Взаимодействие трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами с участием пероксида водорода проводили, как правило, в смеси диэтилового эфира и изопропилового спирта. Реакции с фурилакриловой и коричными кислотами, не растворимыми в эфире, проводили в ТГФ, а пероксид водорода заменяли на *трет*-бутилгидропероксид. Глубина протекания реакций определялась при помощи тонкослойной хроматографии (элюент – смесь этилацетата и петролейного эфира, 1:4). Строение всех соединений было подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Следует отметить, что соединение VIII получено и охарактеризовано впервые (CCDC № 1055084).

Было проведено подробное исследование кристаллических структур соединений (I)–(VIII) методом РСА. Для более точного описания координационного окружения атома Sb(V) использован параметр  $\tau$  [19], который определяется как  $(\alpha-\beta)/60$  ( $\alpha > \beta$ ), где  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой значения двух наибольших углов между заместителями атома Sb. Для идеальной тетрагональной пирамиды  $\tau = 0$ , так как  $\alpha = \beta$ , в случае идеальной тригональной бипирамиды аксиальный угол  $\alpha = 180^\circ$ , экваториальный  $\beta = 120^\circ$  ( $\tau = 1$ ). Значение параметра  $\tau$  для исследуемых соединений представлено в табл. 1. В соответствии с этим в комплексе IV координационное окружение атома сурьмы имеет искажённую тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными кольцами в экваториальной плоскости (рис. 1), в то время как в соединении VII – сильно искажённую тетрагонально-пирамидальную с карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости (рис. 1). В остальных комплексах I–III, V, VI, VIII координация является «промежуточной» между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной.

Таблица 1

Валентные углы в дикарбоксилатах типа  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

Соединение	$\varphi$ O1–Sb–O3, град.	$\varphi$ C9–Sb–C15, град.	$\varphi$ C9–Sb–C21, град.	$\varphi$ C15–Sb–C21, град.	$\tau$
I	175,28 (7)	105,7 (1)	108,4 (1)	145,8 (1)	0,49
II	176,70 (6)	105,14 (9)	105,05 (9)	149,81 (8)	0,45
III	176,03 (7)	105,7 (1)	108,4 (1)	145,8 (1)	0,50
IV	172,81 (4)	111,98 (9)	112,59 (9)	135,43 (9)	0,62
V	176,55 (5)	105,97 (7)	106,57 (8)	147,40 (6)	0,49
VI	178,00 (4)	105,97 (7)	106,57 (8)	147,40 (6)	0,51
VII	173,07 (4)	104,03 (4)	104,03 (4)	148,62 (13)	0,41
VIII	172,18 (6)	112,33 (6)	107,48 (6)	140,19 (6)	0,53

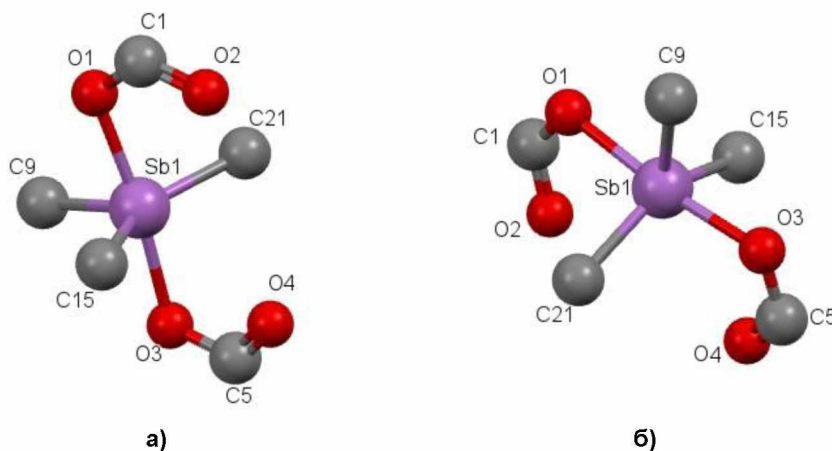


Рис. 1. Тригонально-бипирамидальная (а) и тетраганально-пирамидальная (б) конфигурация фрагмента структуры дикарбоксилатов трифенилсурьмы

Тригонально-бипирамидальная координация IV является несколько искаженной. Три угла С–Sb–С в экваториальном положении отличаются от идеального значения  $120^\circ$ , причем два из них, C9–Sb–C15, C9–Sb–C21, меньше этого значения на  $8^\circ$ , а третий угол C15–Sb–C21 превышает на  $15,4^\circ$ . Это связано с тем, что карбонильные атомы кислорода O2 и O4 расположены друг против друга между фенильными заместителями, что и приводит к значительному увеличению валентного угла. В отличие от этого в молекуле трифенилсурьмы те же углы близки к  $90^\circ$  [20]. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет  $360^\circ$  (см. табл. 1). Валентный аксиальный угол O1–Sb1–O3 отличается от идеального значения  $180^\circ$  на  $7,19^\circ$ .

В случае соединения VII валентные углы в экваториальной плоскости наиболее близки к идеальному значению  $90^\circ$ , причем один из них O1–Sb1–C15 меньше этого значения на  $0,57^\circ$ , а три других: O1–Sb1–C21, O3–Sb1–C15 и O3–Sb1–C21 – превышают это значение на  $1\text{--}3^\circ$ . Конфигурация в данном случае сильно искажена, так как присутствует значительная разница в углах O1–Sb1–O3 и C15–Sb1–C21. Разница такова, что два атома C15 и C21 лежат ниже атома Sb, чем два атома O1 и O3. Сумма углов в экваториальной плоскости отличается от  $360^\circ$  на  $4^\circ$ . Осевая связь Sb1–C9 практически не отличается от остальных четырех, которые варьируются в пределах  $2,103\text{--}2,123 \text{ \AA}$ .

Для атома сурьмы в соединениях I–III, V, VI, VIII характерна «промежуточная» конфигурация.

Представленные в табл. 2 значения длин экваториальных связей Sb–С для дикарбоксилатов трифенилсурьмы в целом близки к значениям аналогичных связей в молекуле трифенилсурьмы ( $2,143$ ;  $2,153$ ;  $2,151 \text{ \AA}$ ) [20], однако асимметрия расположения фенильных групп значительно более ярко выражена и интервал величин шире ( $2,100\text{--}2,191 \text{ \AA}$ ).

Длины связей в дикарбоксилатах типа  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ 

Соединение	d Sb–C, Å	d Sb–O1(O3), Å	d Sb–O2(O4), Å
I	2,116 (3)	2,120 (2) 2,122 (2)	2,797 (9) 2,813 (8)
	2,112 (3)		
	2,113 (3)		
II	2,104 (2)	2,131 (16) 2,109 (16)	2,677 (2) 2,861 (2)
	2,107 (2)		
	2,107 (2)		
III	2,106 (16)	2,104 (16) 2,151 (16)	2,768 (2) 2,806 (2)
	2,109 (15)		
	2,123 (17)		
IV	2,121 (2)	2,118 (15) 2,115 (15)	3,060 (2) 2,987 (2)
	2,100 (2)		
	2,108 (2)		
V	2,117 (2)	2,154 (10) 2,154 (10)	2,627 (2) 2,627 (2)
	2,119 (2)		
	2,117 (2)		
VI	2,114 (1)	2,163 (7) 2,163 (7)	2,583 (2) 2,583 (2)
	2,128 (1)		
	2,114 (1)		
VII	2,103 (16)	2,105 (11) 2,124 (11)	2,937 (1) 2,900 (1)
	2,104 (15)		
	2,117 (16)		
VIII	2,108 (17)	2,115 (9) 2,123 (9)	2,869 (2) 2,870 (1)
	2,116 (17)		
	2,118 (18)		

Длины аксиальных связей Sb–O1 и Sb–O3 варьируют от 2,104–2,162 Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов Sb и O (2,14 Å [21]).

Установлено, что карбоксилатный остаток имеет плоское строение, все валентные углы близки к 120°, что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы C–C=C–COOSb. Нами была установлена следующая закономерность: кратные связи C=C, C=O в карбоксилатном остатке укорочены, а одинарные C–C, C–O удлинены по сравнению с кислотами (табл. 3). Данный факт позволяет говорить о том, что в дикарбоксилатах трифенилсурьмы сопряжение C=C–C(=O)–OSb менее выражено, чем в соответствующих им кислотах, что связано с активной координацией сурьмы на карбонильный атом кислорода, при этом возникает препятствие C=O группе к сопряжению с двойной связью.

Таблица 3

Длины связей C–O, C=O, C–C, C=C в дикарбоксилатах трифенилсурьмы и соответствующих им карбоновых кислотах

Соединение	d C–O, Å	d C=O, Å	d C–C, Å	d C=C, Å	Литература
I	1,124	1,235	1,479	1,288	[22]
	1,127	1,232	1,482	1,306	
Акриловая кислота	1,280	1,260	1,469	1,304	[23]
II	1,300	1,273	1,482	1,366	[24]
	1,303	1,234	1,475	1,475	
Метакриловая кислота	1,273	1,241	1,482	1,356	[23]
III	1,308	1,211	1,474	1,206	[25]
	1,308	1,212	1,474	1,209	
Кротоновая кислота	1,288	1,264	1,468	1,293	[26]
IV	1,300	1,218	1,482	1,305	[27]
	1,305	1,217	1,487	1,307	
Фурилакриловая кислота	1,301	1,240	1,461	1,325	[28]



Окончание табл. 3

Соединение	d C–O, Å	d C=O, Å	d C–C, Å	d C=C, Å	Литература
V	1,300 1,300	1,245 1,245	1,474 1,74	1,341 1,341	[29]
Коричная кислота	1,279	1,259	1,471	1,321	[30]
VI	1,299 1,299	1,243 1,243	1,480 1,480	1,338 1,338	[29, 31]
<i>m</i> -Нитрокоричная кислота	1,278	1,244	1,459	1,322	[32]
VII	1,308 1,311	1,214 1,222	1,468 1,473	1,314 1,323	[33]
<i>n</i> -Метоксикоричная кислота	1,271	1,266	1,467	1,323	[30]
VIII	1,301 1,303	1,220 1,220	1,468 1,475	1,318 1,314	–
Сорбиновая кислота	1,323	1,231	1,465	1,336	[34]

Анализ внутримолекулярных взаимодействий выявил 5 типов контактов, которые реализуются в карбоксилатных комплексах трифенилсурьмы: O...Sb, O...H, O...C, C...H, H...H.

Наибольший интерес представляют контакты между атомом сурьмы и атомами кислорода карбонильной группы Sb...O2 и Sb...O4, расстояния их составляют 2,583–3,060 Å, что намного больше расстояний ковалентных связей Sb–O1 и Sb–O3, но существенно меньше суммы вандерваальсовых радиусов атомов O и Sb 3,7 Å (табл. 4 [21]). При этом наблюдается так называемая «гипервалентность» – дополнительная координация карбонильных атомов кислорода на атом металла. Наиболее сильно данное взаимодействие проявляется в комплексе VI. Согласно систематической классификации N–X–L Перкина [35] для металлов, проявляющих свойства гипервалентности (N показывает число валентных электронов, X – центральный атом металла, а L – число связанных с ним лигандов), это соединение относится к типу 14–Sb–7, все остальные исследованные в данной работе соединения принадлежат к типу 10–Sb–5, т.к. данный тип взаимодействия проявляется очень слабо.

Таблица 4

Вандерваальсовы радиусы атомов [21]

Атом	Sb	C	O	H
Радиус, Å	2,20	1,70	1,50	1,20

Координационное взаимодействие атомов Sb...O2 и Sb...O4 приводит к увеличению экваториального угла C15–Sb–C21 (со стороны контакта) до 135,43–149,81° и уменьшению величин углов C9–Sb–C15 до 104,14–112,33° по сравнению с идеальным значением в 120°.

Интересным для изученных соединений является анализ взаимного расположения двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Это может оказывать влияние на возможность полимеризации соединений в твердом состоянии. Известно, что термические превращения непредельных карбоксилатов металлов представляют собой многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металлополимерных продуктов [36–38]. Возможность протекания твердофазной полимеризации определяется расстояниями между реакционноспособными группами соседних молекул, которые не должны превышать некоторой величины, равной, согласно [39], 4,0 Å для взаимодействий C=C. Мономеры, в кристалле которых расстояния между активными атомами углерода соседних молекул составляет 4,3–4,7 Å, не способны полимеризоваться в твердой фазе. На основании этих данных в качестве примерной оценки максимального расстояния *R* между атомами A и B соседних молекул, при котором полимеризация в кристалле еще возможна, была предложена величина  $R = R_A + R_B + 0,5$  (Å), где  $R_A$  и  $R_B$  – вандерваальсовы радиусы атомов A и B [40]. В соответствии с этим подходом для атомов углерода  $R = 3,9$  Å [21].

Анализ взаимного расположения молекул кротоната сурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  в кристаллах показал наличие тесных межмолекулярных контактов двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом, расстояния между

## Химия элементоорганических соединений

параллельно расположенными С=С связями составляют 3,67 Å (рис. 2). В этом кротонат подобен акрилату и метакрилату трифенилсурьмы, имеющими такие контакты (3,642 и 3,67 Å соответственно). Согласно литературным данным, π...π взаимодействия могут быть реализованы на таких расстояниях [41]. В сорбате трифенилсурьмы VIII карбоксильные лиганды соседних молекул в структуре кристаллов располагаются плоскопараллельно, расстояния между С=С фрагментами в обеих парах близки и составляют около 4,00 Å. Такое расположение молекул способствует походу реакции полимеризации в кристаллах. Так, нагревание кристаллов I до 140 °С и выдерживание их при этой температуре в течение 30 мин в атмосфере сухого азота приводило к полимеризации по С=С связи акрилатных фрагментов [42]. Было показано [43, 44], что плавление дикротоната трифенилсурьмы и дикротоната трифенилвисмута сопровождается полимеризацией, расчетные значения температуры плавления составляют 420,3 и 402,2 К соответственно.

Подобный тип упаковки характерен и для кристаллов олигомеров, таких как диметакрилаты пирокатехина и гидрохинона [45]. В стопках метакрилатные фрагменты соседних молекул параллельны друг другу. Минимальные расстояния между центрами двойных связей соседних метакрилатных фрагментов в кристаллах диметакрилата пирокатехина и диметакрилата гидрохинона составляют 4,621 и 4,269 Å, что несколько превышает допустимую величину R для С...С взаимодействия. Однако это не мешает проведению фотополимеризации расплавов. Предельная конверсия для них равна 20 % (25 и 40 °С) и 10 % (95 °С) соответственно.

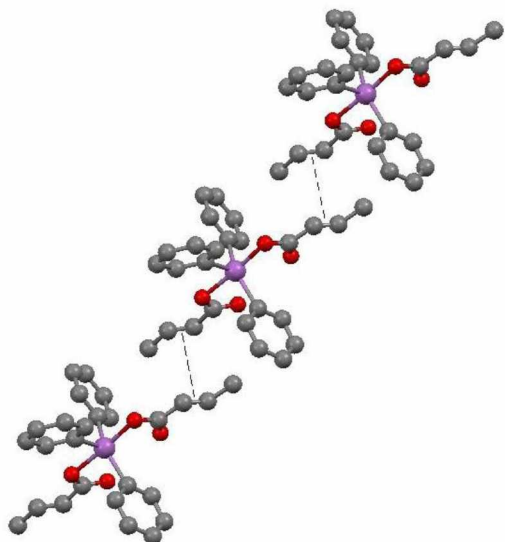


Рис. 2. Межмолекулярные взаимодействия связей С=С в кристалле дикротоната трифенилсурьмы III

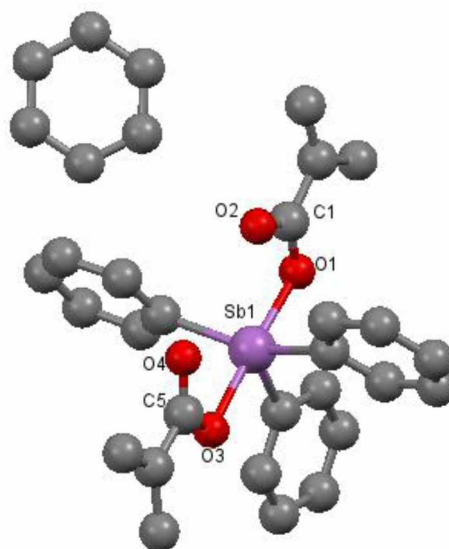


Рис. 3. Общий вид сольвата соединения II с бензолом

В противоположность этому у остальных исследованных дикарбоксилатов трифенилсурьмы IV–VII подобные контакты не наблюдаются, и расстояния превышают 5 Å, что можно объяснить стерическими затруднениями за счет заместителей у кратной связи, которые препятствуют такому взаимодействию. В комплексах V и VI карбоксилатные фрагменты располагаются в упаковке практически параллельно, при этом в VI они сильно смещены друг относительно друга.

Кристаллы некоторых исследуемых соединений могут содержать в себе молекулы растворителя, из которого эти кристаллы были получены или синтезированы. Поскольку выращивание кристаллов проводилось в бензоле, в ряде соединений присутствует сокристаллизовавшийся бензол, который входит в упаковку молекул и имеет слабые межмолекулярные взаимодействия с атомами основного вещества (рис. 3). Молекулы растворителя в своих кристаллах имеют соединения II, IV, VI, VII.

### Выводы

Таким образом, в работе рассмотрены особенности синтеза дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$ ,

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$  по реакции трифенилсурьмы с пероксидами ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , *t*-BuOOH) и непредельными карбоновыми кислотами.

По данным РСА, в комплексах I–III, V, VI, VIII координация является «промежуточной» между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Атомы сурьмы в IV имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными кольцами в экваториальных позициях, в то время как комплекс VII представляет собой сильно искаженную тетрагональную бипирамиду.

Карбоксилатный остаток ненасыщенных карбоновых кислот имеет плоское строение, все валентные углы близки к  $120^\circ$ , что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы  $\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OSb}$ . При этом кратные связи укорочены, а одинарные удлинены по сравнению с кислотами.

Во всех соединениях наблюдается дополнительная координация атома сурьмы на карбонильные атомы кислорода, причем наиболее выраженным этот эффект является у *m*-нитроциннамата трифенилсурьмы.

Выявлены межмолекулярные взаимодействия в акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате трифенилсурьмы с участием двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул.

**Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания 4.5706.2017/БЧ.**

#### Литература

1. Шарутин, В.В. Строение органических соединений сурьмы(V)  $\text{R}_3\text{SbX}_2$  (X – электроотрицательный лиганд) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12, № 6. – С. 34–57.
2. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 6. – С. 47–60.
3. Synthesis, Structural Characterization and in vitro Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of  $[\text{5-Y-2-(ho)-C}_6\text{H}_3\text{COO}]_2\text{SbMe}_3$  (Y = H, Me, MeO) / C. Silvestru, I. Haiduc, R.T. Tiekink et al. // Appl. Organomet. Chem. – 1995. – V. 9, № 7. – P. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Synthesis, Characterization and in vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SbPh}_4$  and  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Sb}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$  / R.C. Liu, Y.Q. Ma, L. Yu et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra, J. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future / J. Mishra, A. Saxena, S. Singh // Curr. Med. Chem. – 2007. – V. 14, № 10. – P. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // Molecules. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 48. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE) / J. Passarelli, M. Murphy, R.D. Re et al. // Advances in Patterning Materials and Processes XXXII. – 2015. – V. 9425, № 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.



10. Cardenas-Trivino, G. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methyl methacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, K.J. Klabunde // *Polym. Bull.* – 1991. – V. 25, № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino, G. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(Methylmethacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, L.H. Tagle // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 176. – P. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka, K. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39, № 24. – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka, K. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40, № 5. – P. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.
14. Котон, М.М. Металлоорганические соединения и радикалы / М.М. Котон. – М.: Наука, 1985. – С. 13.
15. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры / Ч. Карраер, Дж. Шитс, Ч. Питтмен. – М.: Мир, 1981. – 352 с.
16. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // *Вестник ННГУ. Серия химия.* – 2004. – Вып. 1(4). – С. 86–94.
17. Kensuke, N. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39(24). – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
18. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // *Ohio S. Sci.* – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
19. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – № 7. – P. 1349–1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
20. Adams, E.A. Structure of Triphenylstibine / E.A. Adams, J.W. Kolis, W.T. Pennington // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 1990. – C46(5). P. 917–919. DOI: 10.1107/S0108270189012862.
21. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements / S.S. Batsanov // *Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37, № 9. – P. 871–885.
22. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гушин, Л.К. Прыткова, Д.В. Шашкин и др. // *Вестник ННГУ.* – 2010. – Т. 3, Вып. 1. – С. 95–99.
23. Oswald, I.D.H. Polymorphism and Polymerisation of Acrylic and Methacrylic Acid at High Pressure / I.D.H. Oswald, A.J. Urquhart // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – P. 4503–4507. DOI: 10.1039/c1ce05295k.
24. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate / A.V. Gushchin, D.V. Shashkin, L.K. Prytkova et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2011. – V. 81, № 3. – P. 493–396. DOI: 10.1134/S107036321103008X.
25. Синтез и строение дикротоната трифенилсурьмы / А.В. Гушин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // *Вестник ННГУ.* – 2013. – № 1(1). – С. 86–90.
26. Topochemical Studies. III. The Crystal and Molecular Structures of Crotonic Acid,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , and Crotonamide,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCONH}_2$  / S. Shimizu, S. Kekka, S. Kashino, M. Haisa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – V. 47, iss. 7. – P. 1627–1631. DOI: 10.1246/bcsj.47.1627.
27. Synthesis and Structure of *Bis*[(2*E*)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$  / O.S. Kalistratova, P.V. Andreev, A.V. Gushchin et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2016. – V. 61, № 3. – P. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
28. Filippakis, S.E. Topochemistry. Part XVI. The Crystal Structure of *trans*- $\beta$ -2-Furylacrylic Acid / S.E. Filippakis, G.M.J. Schmidt // *J. Chem. Soc. (B).* – 1967. – P. 229–232. DOI: 10.1039/J29670000229.

29. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, O.S. Kalistratova, A.V. Gushchin // *Struct. Chem.* – 2016. – V. 27, № 1. – P. 357–365.
30. Bryan, R.F. Crystal Structures of *α-Trans*- and *p*-Methoxy-cinnamic Acids and Their Relation to Thermal Mesomorphism / R.F. Bryan, D.P. Freyberg // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1975. – P. 1835–1840. DOI: 10.1039/P29750001835.
31. Синтез нового производного трифенилсурьмы с *мета*-нитрокоричной кислотой и исследование его строения методами ИК-, ЯМР-спектроскопии / А.В. Гущин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // *Вестник ННГУ.* – 2013. – № 2(1). – С. 69–70.
32. 3-Nitrocinnamic Acid / K.U. Lakshmi, S. Thamocharan, M. Srinivasan et al. // *Acta Crystallographica. Section E.* – 2005. – E. 61. – P. 3636–3638. DOI: 10.1107/S1600536805031879.
33. *Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) Benzene Monosolvate* / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* – 2013. – V. 69, № 3. – m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674.
34. Cox, P.J. Sorbic Acid / P.J. Cox // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 1994. – C50. – P. 1620–1622. DOI: 10.1107/S0108270194002891.
35. Suzuki, H. *Organobismuth Chemistry* / H. Suzuki, Y. Matano // Amsterdam, Elsevier, 2001. – 619 p.
36. Розенберг, А.С. Формирование наноразмерных частиц при твердофазных термических превращениях карбоксилатов металлов / А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Докл. Акад. наук.* – 1997. – Т. 356, № 1. – С. 66–69.
37. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 21. Spontaneous Polymerization of Acrylamide Coordinated to Metal Nitrates / V.S. Savost'yanov, V.N. Vasilets, O.V. Ermakov et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 1992. – V. 41, iss. 9. – P. 1615–1620.
38. Исследование термической полимеризации акрилатов кобальта (II) и никеля (II) методом диэлектрической спектроскопии / Г.Ф. Новиков, И.А. Чернов, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2005. – Т. 7, № 3. – С. 239–248.
39. Hirschfeld, F.L. Topochemical Control of Solid-State Polymerization / F.L. Hirschfeld, G.M.J. Schmidt // *J. Polymer Sci.* – 1964. – V. 2, Iss. 5. – P. 2181–2190. DOI: 10.1002/pol.1964.100020513.
40. Shklover, V.E. Structural Aspects of Solid-phase Polymerisation / V.E. Shklover, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov // *Russ. Chem. Rev.* – 1977. – V. 46, Iss. 8. – P. 706–721. DOI: 10.1070/RC1977v046n08ABEH002167.
41. Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands / C. Janiak // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – № 21. – P. 3885–3896. DOI: 10.1039/b003010o.
42. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolymerization in Crystals of  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  Complex / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, A.V. Arapova et al. // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 254. – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.
43. Калориметрическое изучение диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы / И.А. Лetyанина, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, А.В. Гущин // *Вестник ННГУ. Серия химия.* – 2012. – № 3(1). – С. 105–110.
44. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  and  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 125, iss. 1. – P. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
45. Molecular and Crystalline Structure of Pyrocatechol and Hydroquinone Dimethacrylates and Their Reactivity in Melts / S.A. Chesnokov, G.K. Fukin, Yu.V. Chechet et al. // *Polym. Sci., Part A.* – 2006. – V. 48, № 6. – P. 606–611. DOI: 10.1134/S0965545X06060083.

Малеева Алевтина Игоревна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: gushchin4@yandex.ru

Калистратова Ольга Сергеевна – аспирант химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: olga.kalistratova@yandex.ru

Андреев Павел Валерьевич – кандидат физико-математических наук, м.н.с., ассистент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Сомов Николай Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. 603950, e-mail: somov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 25 мая 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190308

### SYNTHESIS AND STRUCTURE INVESTIGATION OF ORGANIC COMPOUNDS OF ANTIMONY (V) WITH UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

A.I. Maleeva, AlevtinaMaleeva@mail.ru

A.V. Gushchin, gushchin4@yandex.ru

O.S. Kalistratova, olga.kalistratova@yandex.ru

P.V. Andreev, andreev@phys.unn.ru

N.V. Somov, somov@phys.unn.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Triphenylantimony dicarboxylates  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}_2]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$  were obtained with the reaction of triphenylantimony and carboxylic acids in the presence of hydrogen peroxides in ether or THF. Triphenylantimony dicarboxylate yields were 59–86 %. The structure of the obtained products was confirmed by elemental analysis, IR,  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. According to the X-ray diffraction data, the antimony atom can be in a trigonal-bipyramidal, tetragonal-pyramidal, and “intermediate” configuration. In all compounds additional coordination of the antimony atom with carbonyl oxygen atoms is observed, and this effect is most pronounced in triphenylantimony *m*-nitrocinnamate. In the case of a distorted trigonal-bipyramidal configuration, the two angles in the equatorial plane vary within 104,03(4)–112,59(9), the third angle significantly exceeds these values 135,43(9)–149,81(8). This fact is associated with the location of carbonyl oxygen atoms O2 and O4 between the phenyl substituents. The sum of the angles in the equatorial plane is 360°. Ranges of the Sb–O and Sb–C bond lengths are 2,104(2)–2,163(7) Å and 2,103(16)–2,128(1) Å. The O1–Sb–O3 bond angles are 172,18 (6)–78,00 (4)°. The intramolecular Sb...O2 and Sb...O4 distances are equal to 2,583–3,060 Å. The carboxylate residue of unsaturated carboxylic acids has a flat structure, all valent angles are close to 120°, which confirms the participation of all carbon and oxygen atoms in the formation of the single conjugate C=C–C(O)OSb system. In this case multiple bonds are shortened, while single bonds are elongated compared to those in acids. Intermolecular interactions in triphenylantimony acrylate, methacrylate, crotonate, and sorbate with the C=C double bonds of unsaturated carboxylate fragments of neighboring molecules have been revealed. In some compounds there is a co-crystallized solvent, which is included in the molecular packing.

*Keywords:* crystalline structure, triphenylantimony, triphenylantimony diacrylate, triphenylantimony dimethacrylate, triphenylantimony dicrotonate, triphenylantimony bisphurylacrylate, triphenylantimony dicinnamate, triphenylantimony di-*meta*-nitrocinnamate, triphenylantimony di-*para*-methoxycinnamate, triphenylantimony disorbate, X-ray diffraction analysis.

### References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structure of Organic Compounds of Antimony (V)  $R_3SbX_2$  (X – Electrotooric Ligand). *Butlerov Communications*, 2007, vol. 12, no. 6, pp. 34–57. (in Russ.)
2. Sharitin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Molecular and Crystal Structures of Tri- and Tetraarylantimony Carboxylates. *Bulletin of South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 6, pp. 47–60. (in Russ.)
3. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T., de Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. Synthesis, Structural Characterization and in vitro Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of  $[5-Y-2-(ho)-C_6H_3COO]_2SbMe_3$  (Y = H, Me, MeO). *Appl. Organomet. Chem*, 1995, vol. 9, no. 7, pp. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q. Synthesis, Characterization and in vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of  $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$  and  $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$ . *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q., Ran F.X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra J., Saxena A., Singh S. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future. *Curr. Med. Chem*, 2007, vol. 14, no. 10, pp. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds. *Dalton Trans.*, 2013, vol. 42, no. 48, pp. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE). *Advances in Patterning Materials and Processes XXXII*, 2015, vol. 9425, no. 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.
10. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methylmethacrylates). *Polym. Bull.*, 1991, vol. 25, no. 3, pp. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(methylmethacrylates). *Thermochim. Acta*, 1991, vol. 176, pp. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma062232z.
14. Coton M.M. *Metalloorganicheskiye soyedineniya i radikaly* [Organometallic Compounds and Radicals]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 13 p.
15. Carrer C., Sheets J., Pittman C. *Metalloorganicheskiye polimery* [Organometallic Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1981. 352 p.
16. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Kuznetsova J.L., Morugova V.A. [Diacrylates of Triphenylbismuth and Triphenylantimony in the Synthesis of Metal-Containing Polymethylmethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2004, vol. 1, no. 4, pp. 86–94. (in Russ.)
17. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39(24), pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.

18. Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A., Pattel A.N. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony. *Ohio S. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
19. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]-copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, no. 7, pp. 1349–1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
20. Adams E.A., Kolis J.W., Pennington W.T. Structure of Triphenylstibine. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 1990, C46(5), pp. 917–919. DOI: 10.1107/S0108270189012862.
21. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.*, 2001, vol. 37, iss. 9, pp. 871–885.
22. Gushchin A.V., Prytkova L.K., Shashkin D.V., Dodonov V.A., Fukin N.G., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Diacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2010, vol. 3, iss. 1, pp. 95–99. (in Russ.)
23. Oswald I.D.H., Urquhart A.J. Polymorphism and Polymerisation of Acrylic and Methacrylic Acid at High Pressure. *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, pp. 4503–4507. DOI: 10.1039/c1ce05295k.
24. Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 3, pp. 493–396. DOI: 10.1134/S107036321103008X.
25. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhovkykh R.A., Somov N.V., Shashkin D.V., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dicrotonate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2013, no. 1(1), pp. 86–90. (in Russ.)
26. Shimizu S., Kekka S., Kashino S., Haisa M. Topochemical Studies. III. The Crystal and Molecular Structures of Crotonic Acid,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , and Crotonamide,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCONH}_2$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, vol. 47, iss. 7, pp. 1627–1631. DOI: 10.1246/bcsj.47.1627.
27. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of Bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ . *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
28. Filippakis S.E., Schmidt G.M.J. Topochemistry. Part XVI. The Crystal Structure of trans- $\beta$ -2-Furylacrylic Acid. *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, pp. 229–232. DOI: 10.1039/J29670000229.
29. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes. *Struct. Chem.*, 2016, vol. 27, no. 1, pp. 357–365.
30. Bryan R.F., Freyberg D.P. Crystal Structures of *a*-Trans- and *p*-Methoxy-cinnamic Acids and Their Relation to Thermal Mesomorphism. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975, pp. 1835–1840. DOI: 10.1039/P29750001835.
31. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhovkykh R.A., Rumyantsev M.S., Gulenova M.V., Potkina A.Yu., Markin A.V., Sitnikov N.S., Perevezentsev A.Yu. [Synthesis of a New Triphenylantimony Derivative of the *m*-Nitrocinnamic Acid and its Structure Investigation With IR and NMR spectroscopy]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2013, no. 2(1), pp. 69–70. (in Russ.)
32. Lakshmi K.U., Thamotharan S., Srinivasan M., Ramamurthi K., Varghese B. 3-Nitrocinnamic Acid. *Acta Crystallographica Section E*, 2005, E61, pp. 3636–3638. DOI: 10.1107/S1600536805031879.
33. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) Benzene Monosolvate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, 2013, vol. 69, no. 3, m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674.
34. Cox P.J. Sorbic Acid. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 1994, C50, pp. 1620–1622. DOI: 10.1107/S0108270194002891.
35. Suzuki H., Matano Y. *Organobismuth Chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 2001, 619 p.
36. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. [Formation of Nanoscale Particles During Solid-Phase Thermal Transformations of Metal Carboxylates]. *Dokl. Akad. Nauk*, 1997, vol. 356, no. 1, pp. 66–69. (in Russ.)



37. Savost'yanov V.S., Vasilets V.N., Ermakov O.V., Sokolov E.A., Pomogailo A.D., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 21. Spontaneous Polymerization of Acrylamide Coordinated to Metal Nitrates. *Russ. Chem. Bull.*, 1992, vol. 41, iss. 9, pp. 1615–1620.
38. Novikov G.F., Chernov I.A., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. [Dielectric Spectroscopy Study of Thermal Polymerization of Cobalt (II) And Nickel (II) Acrylates]. *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy*, 2005, vol. 7, no. 3, pp. 239–248.
39. Hirschfeld F.L., Schmidt G.M.J. Topochemical Control of Solid-state Polymerization. *J. Polymer Sci.*, 1964, vol. 2, iss. 5, pp. 2181–2190. DOI: 10.1002/pol.1964.100020513.
40. Shklover V.E., Bokii N.G., Struchkov Y.T. Structural Aspects of Solid-Phase Polymerisation. *Russ. Chem. Rev.*, 1977, vol. 46, iss. 8, pp. 706–721. DOI: 10.1070/RC1977v046n08ABEH002167.
41. Janiak C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, no. 21, pp. 3885–3896. DOI: 10.1039/b003010o.
42. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V., Mazur A.S., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Vasilyev A.V. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolimerization in Crystals of  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  Complex. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 254, pp. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.
43. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Gushchin A.V. [Calorimetric Study of Triphenylantimony Diacrylate and Dimethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2012, no. 3(1), pp. 105–110. (in Russ.)
44. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Klimova M.N., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  and  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ . *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, vol. 125, iss. 1, pp. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
45. Chesnokov S.A., Fukin G.K., Chechet Yu.V., Mamysheva O.N., Cherkasov V.K. Molecular and Crystalline Structure of Pyrocatechol and Hydroquinone Dimethacrylates and Their Reactivity in Melts. *Polym. Sci., Part A.*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 606–611. DOI: 10.1134/S0965545X06060083.

Received 25 May 2019

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с непредельными карбоновыми кислотами  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  / А.И. Малеева, А.В. Гушчин, О.С. Калистратова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 66–79. DOI: 10.14529/chem190308

#### FOR CITATION

Maleeva A.I., Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Somov N.V. Synthesis and Structure Investigation of Organic Compounds of Antimony (V) with Unsaturated Carbonic Acids  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 66–79. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190308