

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНО-, БИ- И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ОРГАНИЛСУЛЬФОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАРИЛСУРЬМЫ

В.С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием триарилсурьмы ($\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4$) с 3,4-диметилбензолсульфоной, 2,4-динитробензолсульфоной и трифторметансульфоной кислотами (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1, 1:1:1 и 3:2:3) соответственно в присутствии *трет*бутилгидропероксида в эфире получены и структурно охарактеризованы ди- и оксо-сульфонаты триарилсурьмы: *бис*(2,4-диметилбензолсульфонат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$)₃Sb(OSO₂C₆H₃Me₂-2,4)₂ (**1**), μ -оксо-*бис*-(2,4-динитробензолсульфонат) *трис*-(3-метилфенил)сурьмы [(3-MeC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃NO₂-2,4)]₂O (**2**) и сольват нона-(3-фторфенил)трисибоксан-1,5-диил *бис*(трифторметансульфоната) с бензолом CF₃OSO₂Sb(3-FC₆H₄)₃OSb(3-FC₆H₄)₃OSb(3-FC₆H₄)₃OSO₂CF₃·PhH (**3**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [C₃₄H₃₀O₆S₂SbF₃, *M* 777,45; сингония моноклинная, группа симметрии C2/c; параметры ячейки: $a = 18,980(10)$, $b = 15,667(8)$, $c = 12,271(7)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 114,36(2)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 3324(3)$ Å³; размер кристалла 0,51×0,32×0,82 мм; интервалы индексов отражений $-29 \leq h \leq 33$, $-27 \leq k \leq 27$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 63539; независимых отражений 9421; R_{int} 0,0468; GOOF 1,011; $R_1 = 0,0400$, $wR_2 = 0,0801$; остаточная электронная плотность 0,88/–0,92 e/Å³], **2** [C₅₄H₄₈N₄O₁₅S₂Sb₂, *M* 1300,58; сингония триклинная, группа симметрии P–1; параметры ячейки: $a = 10,332(5)$, $b = 12,312(5)$, $c = 13,045(4)$ Å; $\alpha = 77,744(12)$ град., $\beta = 84,85(2)$ град., $\gamma = 74,25(2)$ град.; $V = 1559,8(11)$ Å³; размер кристалла 0,37 × 0,19 × 0,16 мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 75043; независимых отражений 11314; R_{int} 0,0372; GOOF 1,093; $R_1 = 0,0506$, $wR_2 = 0,1511$; остаточная электронная плотность 2,75/–0,59 e/Å³] и **3** [C₆₂H₄₂O₈F₁₅S₂Sb₃, *M* 1629,33; сингония моноклинная, группа симметрии P2₁/n; параметры ячейки: $a = 15,933(12)$, $b = 16,759(12)$, $c = 24,13(2)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 91,51(3)$ град., $\gamma = 91,51(3)$ град.; $V = 6441(9)$ Å³; размер кристалла 0,47×0,2×0,18 мм; интервалы индексов отражений $-20 \leq h \leq 20$, $-21 \leq k \leq 21$, $-31 \leq l \leq 31$; всего отражений 139052; независимых отражений 14671; R_{int} 0,0444; GOOF 1,134; $R_1 = 0,0435$, $wR_2 = 0,0998$; остаточная электронная плотность 1,38/–1,12 e/Å³] атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (углы *транс*-OSbO и *цис*-OSbC 177,94(6)°, 85,02(6)–93,75(6)° (**1**), 175,52(6)°, 81,11(11)–94,47(9)° (**2**) и 175,09(14)–178,32(13)°, 80,60(17)–96,79(17)° (**3**)). Связи Sb–O_{сульф.} 2,1212(17) Å (**1**), 2,289(2) Å (**2**) и 2,402(4), 2,430(4) Å (**3**) длиннее, чем Sb–O_{мост.} 1,9340(7) в **2** и 1,915(3)–2,039(3) Å в **3**. Длины связей Sb–C в 1–3 изменяются в узком интервале значений – 2,086(2)–2,0946(19), 2,104(3)–2,108(3) и 2,094(5)–2,124(4) Å соответственно). Структурная организация в кристаллах 1–3 обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа S=O⋯H–C 2,46–2,62 Å (**1**), S=O⋯H–C 2,39–2,65 Å (**2**) и S=O⋯H–C 2,46–2,65, C–F⋯H–C 2,46–2,55 Å (**3**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур 1–3 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1919945, 1898995 и 1575647; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: сульфоновая кислота, триарилсурьма, дисульфонаты и оксо-сульфонаты триарилсурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Большинство работ по химии сурьмаорганических соединений, опубликованных в последние годы, традиционно посвящены производным R₃SbX₂ и (R₃SbX)₂O (R = Ar, X – электроотрицательный лиганд), которые можно считать достаточно хорошо изученными [1]. В этом ряду моно- и биядерные органосульфонаты триарилсурьмы общей формулы Ar₃Sb(OSO₂R)₂ и

Химия элементоорганических соединений

$[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})]_2\text{O}$ получают, как правило, по реакциям замещения [2–8] или окислительного присоединения с использованием пероксидного окислителя [8–18].

В то же время существуют органические соединения сурьмы, которым не уделяется много внимания. К числу таких производных сурьмы относятся трехъядерные соединения, в которых три атома сурьмы связаны посредством мостиковых атомов кислорода. Известно два структурно охарактеризованных соединения такого типа – наофенилтристибоксан-1,5-диил-*бис*(2,4-динитробензолсульфонат), которое получали из оксида трифенилсурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты [19] и нао(3-метилфенил)тристибоксан-1,5-диил-*бис*(трифторметансульфоната), синтезированного из триарилсурьмы, трифторметансульфоновой кислоты и *трет*бутилгидропероксида [20].

В настоящей работе описаны синтез и строение ди- и *оксо*-сульфонатов триарилсурьмы: *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, μ -*оксо-бис*-(2,4-динитробензолсульфоната) *трис*-(3-метилфенил)сурьмы и сольвата нао(3-фторфенил)тристибоксан-1,5-диил *бис*(трифторметансульфонат) с бензолом, полученных по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и сульфоновых кислот с использованием в качестве окислителя *трет*бутилгидропероксида.

Экспериментальная часть

Синтез *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (1). Смесь 0,300 г (0,74 ммоль) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, 0,274 г (1,47 ммоль) 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и 0,1 мл 70%-ного водного раствора *трет*бутилгидропероксида (0,74 ммоль) в 15 мл эфира выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся мелкокристаллический продукт перекристаллизовывали из 20 мл смеси бензол-октан (5:1 объемн.). Получили 0,424 г (74 %) неокрашенных кристаллов **1** с т. пл. 217 °С. ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3553, 3474, 3456, 3428, 3397, 3237, 3094, 3071, 2970, 2930, 1638, 1616, 1587, 1489, 1449, 1395, 1306, 1292, 1234, 1205, 1175, 1165, 1153, 1098, 1065, 1030, 932, 899, 824, 679, 573, 563, 509, 417.

По аналогичной методике получены:

μ -*Оксо-бис*-(2,4-динитробензолсульфонат) *трис*-(3-метилфенил)сурьмы (2). Мольное соотношение исходных *трис*-(3-метилфенил)сурьмы, 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты и *трет*бутилгидропероксида 1:1:1. Неокрашенные кристаллы, 61 %, т. разл. 171 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3111, 3049, 3038, 2922, 1553, 1533, 1473, 1364, 1348, 1298, 1177, 1130, 1111, 1057, 1001, 989, 833, 812, 774, 748, 737, 687, 664, 635, 563, 552, 471, 420.

Сольват нао(3-фторфенил)тристибоксан-1,5-диил-*бис*(трифторметансульфоната) с бензолом (3). Мольное соотношение исходных *трис*(3-фторфенил)сурьмы, метансульфоновой кислоты и *трет*бутилгидропероксида 3:2:3. Неокрашенные кристаллы, 52 %, т. разл. 228 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3053, 3034, 1589, 1474, 1314, 1260, 1232, 1207, 1167, 1098, 1032, 1015, 772, 727, 687, 631, 517, 424.

ИК-спектры соединений 1–3 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1–3** проведен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [22] OLEX2 [23]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	Соединение		
	1	2	3
Формула	$C_{34}H_{30}O_6S_2SbF_3$	$C_{54}H_{48}N_4O_{15}S_2Sb_2$	$C_{62}H_{42}O_8F_{15}S_2Sb_3$
M	777,45	1300,58	1629,33
T , К	293	293	293
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$P1$	$P2_1/n$
a , Å	18,980(10)	10,332(5)	15,933(12)
b , Å	15,667(8)	12,312(5)	16,759(12)
c , Å	12,271(7)	13,045(4)	24,13(2)
α , °	90,00	77,744(12)	90,00
β , °	114,36(2)	84,85(2)	91,51(3)
γ , °	90,00	74,25(2)	90,00
V , Å ³	3324(3)	1559,8(11)	6441(9)
Z	4	1	4
ρ (выч.), г/см ³	1,554	1,385	1,680
μ , мм ⁻¹	1,016	0,995	1,409
$F(000)$	1568,0	654,0	3192,0
Размер кристалла, мм	0,51 × 0,32 × 0,82	0,37 × 0,19 × 0,16	0,47 × 0,2 × 0,18
Область сбора данных по θ , град	6,36–77,32	6,1–65,18	5,62–54,92
Интервалы индексов отражений	$-29 \leq h \leq 33$, $-27 \leq k \leq 27$, $-21 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$	$-20 \leq h \leq 20$, $-21 \leq k \leq 21$, $-31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений	63539	75043	139052
Независимых отражений	9421	11314	14671
R_{int}	0,0468	0,0372	0,0444
Переменных уточнения	212	352	811
GOOF	1,011	1,093	1,134
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0400$, $wR_2 = 0,0801$	$R_1 = 0,0506$, $wR_2 = 0,1511$	$R_1 = 0,0435$, $wR_2 = 0,0998$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0897$, $wR_2 = 0,0960$	$R_1 = 0,0709$, $wR_2 = 0,1660$	$R_1 = 0,0631$, $wR_2 = 0,1148$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,88/–0,92	2,75/–0,59	1,38/–1,12

Таблица 2

Длины связей и валентные углы для соединений 1–3

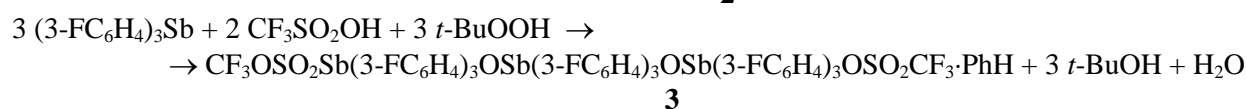
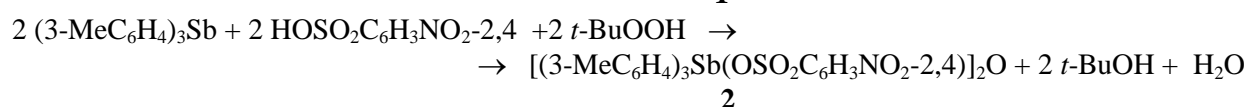
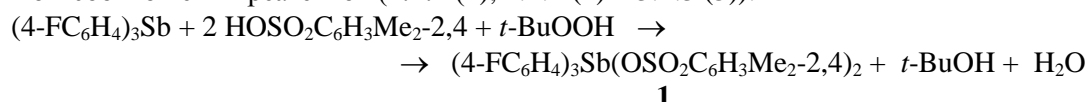
Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–O(1)	2,1212(17)	O(1)Sb(1)O(1a)	177,94(6)
Sb(1)–O(1a)	2,1212(17)	C(1)Sb(1)C(11)	126,21(6)
Sb(1)–C(1)	2,0946(19)	C(1a)Sb(1)C(11)	126,21(6)
Sb(1)–C(1a)	2,0946(19)	C(1)Sb(1)C(1a)	107,59(11)
Sb(1)–C(11)	2,086(2)	C(1)Sb(1)O(1)	93,75(6)
S(1)–O(1)	1,5317(15)	C(1a)Sb(1)O(1)	85,02(6)
S(1)–O(2)	1,4377(16)	C(11)Sb(1)O(1)	91,03(3)
S(1)–O(3)	1,4336(17)	C(1)Sb(1)O(1a)	85,02(6)
S(1)–C(21)	1,7693(18)	C(1a)Sb(1)O(1a)	93,75(6)
Преобразования симметрии: а) 1–X, +Y, 3/2–Z		C(11)Sb(1)O(1a)	91,03(3)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
2			
Sb(1)–O(1)	1,9340(7)	O(1)Sb(1)O(2)	175,52(6)
Sb(1a)–O(1)	1,9340(7)	Sb(1)O(1)Sb(1a)	180,000(1)
Sb(1)–O(2)	2,289(2)	C(1)Sb(1)C(11)	120,58(13)
Sb(1)–C(1)	2,107(3)	C(1)Sb(1)C(21)	119,18(13)
Sb(1)–C(11)	2,108(3)	C(11)Sb(1)C(21)	118,85(14)
Sb(1)–C(21)	2,104(3)	O(1)Sb(1)C(1)	94,47(9)
S(1)–O(2)	1,483(2)	O(1)Sb(1)C(11)	93,21(9)
S(1)–O(3)	1,444(3)	O(1)Sb(1)C(21)	94,10(9)
S(1)–O(4)	1,429(3)	O(2)Sb(1)C(1)	81,11(11)
Преобразования симметрии: а) 1–X, 1–Y, 2–Z		O(2)Sb(1)C(11)	88,48(11)
		O(2)Sb(1)C(21)	88,71(11)
3			
Sb(1)–O(1)	2,036(3)	Sb(1)O(2)Sb(2)	147,05(18)
Sb(1)–O(2)	2,039(3)	Sb(1)O(1)Sb(3)	139,08(17)
Sb(1)–C(1)	2,112(5)	O(1)Sb(1)O(2)	178,32(13)
Sb(1)–C(11)	2,115(5)	C(1)Sb(1)C(11)	113,36(19)
Sb(1)–C(21)	2,124(4)	C(1)Sb(1)C(21)	124,85(18)
Sb(2)–O(2)	1,915(3)	C(11)Sb(1)C(21)	121,79(19)
Sb(2)–O(3)	2,430(4)	O(1)Sb(1)C(1)	87,68(16)
Sb(2)–C(31)	2,094(5)	O(2)Sb(1)C(1)	93,85(16)
Sb(2)–C(41)	2,094(5)	O(2)Sb(2)O(3)	175,09(14)
Sb(2)–C(51)	2,112(5)	C(31)Sb(2)C(41)	113,6(2)
Sb(3)–O(1)	1,928(3)	C(31)Sb(2)C(51)	117,89(19)
Sb(3)–O(6)	2,402(4)	C(41)Sb(2)C(51)	122,3(2)
Sb(3)–C(61)	2,110(5)	O(3)Sb(2)C(31)	80,60(17)
Sb(3)–C(71)	2,117(5)	O(2)Sb(2)C(51)	96,79(17)
Sb(3)–C(81)	2,114(5)	O(1)Sb(3)O(6)	175,11(13)
S(1)–O(3)	1,453(4)	C(61)Sb(3)C(71)	122,60(19)
S(1)–O(4)	1,407(5)	C(61)Sb(3)C(81)	109,8(2)
S(1)–O(5)	1,429(5)	C(71)Sb(3)C(81)	123,7(2)
S(2)–O(6)	1,451(4)	O(6)Sb(3)C(71)	81,65(17)
S(2)–O(7)	1,408(5)	O(1)Sb(3)C(61)	95,13(16)
S(2)–O(8)	1,416(5)		

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1919945 (1), 1898995 (2) и 1575647 (3); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Соединения **1–3** получали окислением смеси триарилсурьмы и соответствующей сульфоновой кислоты 70%-ным водным раствором *трет*бутилгидропероксида в эфире при различном мольном соотношении реагентов (1:2:1 (**1**), 1:1:1 (**2**) и 3:2:3 (**3**)):



По данным РСА, в **1–3** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 1–3).

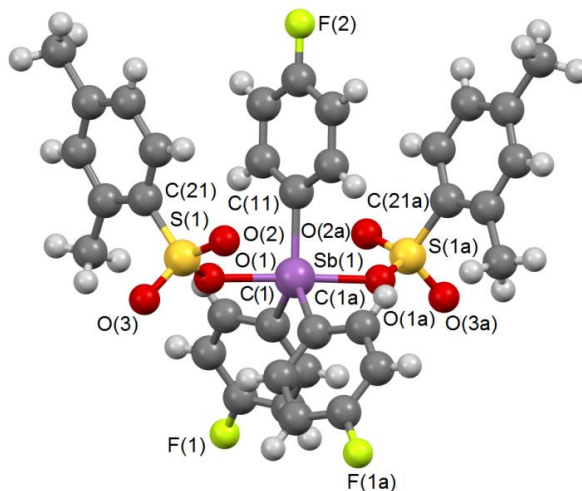


Рис. 1. Строение соединения 1

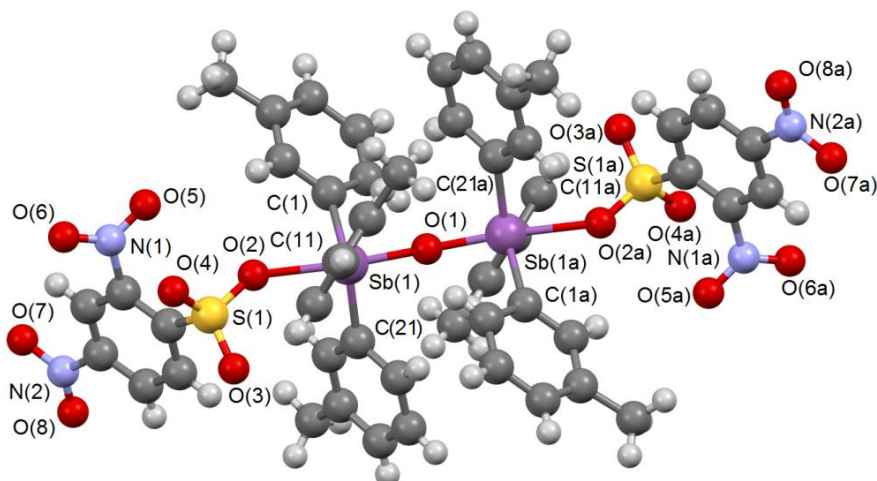


Рис. 2. Строение соединения 2

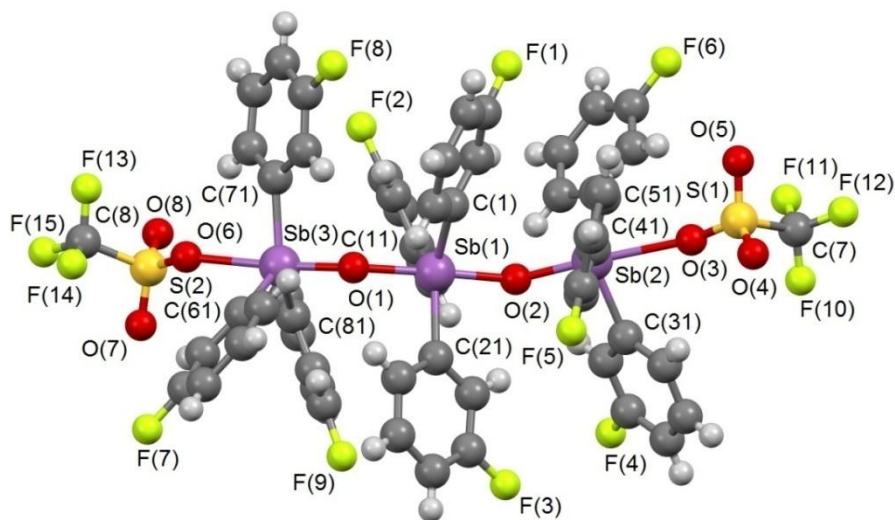


Рис. 3. Строение соединения 3 (молекула сольватного бензола не показана)

Аксиальные *транс*-углы $O_{\text{сульф.}}\text{Sb}O_{\text{сульф.}}$ $177,94(6)^\circ$ (**1**), $O_{\text{сульф.}}\text{Sb}O_{\text{мост.}}$ $175,52(6)^\circ$ (**2**), $O_{\text{сульф.}}\text{Sb}(2,3)O_{\text{мост.}}$ $175,09(14)^\circ$ $175,11(13)^\circ$ и $O_{\text{мост.}}\text{Sb}(1)O_{\text{мост.}}$ $178,32(13)^\circ$ (**3**) близки к 180° ; *цис*-углы $OSbC$ для **1–3** изменяются в интервалах $85,02(6)–93,75(6)^\circ$, $81,11(11)–94,47(9)^\circ$ и $80,60(17)–96,79(17)^\circ$. Значения мостиковых *транс*-углов $SbOSb$ в **2** и **3** значительно отличаются друг от друга. Так, фрагмент $Sb(1)O(1)Sb(1a)$ в **2** линейный – $180,000(1)^\circ$, а в **3** $Sb(1)O(1)Sb(3)$ и $Sb(1)O(2)Sb(2)$ угловые – $139,08(17)^\circ$ и $147,05(18)^\circ$. Экваториальные углы $CSbC$ в **2** практически не искажены ($118,85(14)–120,58(13)^\circ$), в **1** и **3** интервал значений существенно выше – $107,59(11)–126,21(6)^\circ$ и $109,8(2)–124,85(18)^\circ$ соответственно, однако, сумма углов $CSbC$ в экваториальной плоскости близка к теоретическому значению и составляет $360,01^\circ$ (**1**); $358,61^\circ$ (**2**) и 360° , $353,79^\circ$, $356,1^\circ$ (**3**).

Длина связей $Sb–O_{\text{сульф.}}$ в **1** составляет $2,1212(17)$ Å, в **2** и **3** аналогичные связи длиннее – $2,289(2)$ Å (**2**) и $2,402(4)$, $2,430(4)$ Å (**3**) и значительно больше расстояний $Sb–O_{\text{мост.}}$ $1,9340(7)$ в **2** и $1,915(3)$ – $2,039(3)$ Å в **3**, при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода $2,05$ Å [24]. Длины связей $Sb–C$ в **1–3** лежат в интервале значений $2,086(2)–2,0946(19)$ Å, $2,104(3)–2,108(3)$ Å и $2,094(5)–2,124(4)$ Å соответственно, что коррелирует с аналогичными расстояниями в органических производных сурьмы (V) [1] и близко к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и углерода $2,12$ Å [24].

Структурная организация в кристаллах **1–3** обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями $S=O\cdots H–C$ $2,46–2,62$ Å (**1**), $S=O\cdots H–C$ $2,39–2,65$ Å (**2**) и $S=O\cdots H–C$ $2,46–2,65$ Å, $C–F\cdots H–C$ $2,46–2,55$ Å (**3**), длины которых близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и водорода ($2,62$ Å), а также фтора и водорода ($2,57$ Å) [25]. В соединении **3** наблюдаются контакты ($2,55$ и $2,56$ Å) между сольватной молекулой бензола и атомами фтора трифторметансульфонатного и 3-фторфенильного лигандов.

Выводы

Установлено, что взаимодействие триарилсурьмы с органосульфоновой кислотой в присутствии *трет*бутилгидропероксида при различном мольном соотношении реагентов приводит к образованию моно- (1:2:1), би- (1:1:1) и трехъядерных (3:2:3) органосульфонов. Атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию и связываются в би- и трехъядерных комплексах посредством μ_2 -мостиковых атомов кислорода.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–3**.

Литература

1. Шарутин, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутин, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
2. Preut, H. Structure of μ -Oxo-bis[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenylantimony(V)], $[Sb_2O(C_2H_5O_4S)_2(C_6H_5)_6]$ / H. Preut, R. Rütger, F. Huber // Acta Cryst. – 1985. – V. C41. – P. 358–360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.
3. Preut, H. Structures of μ -Oxo-bis[(benzenesulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-bis[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)] / H. Preut, R. Rütger, F. Huber // Acta Cryst. – 1986. – V. C42. – P. 1154–1157. DOI: 10.1107/S010827018609306X.
4. Rütger, R. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Rütger, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V. 539, № 8. – P. 110–126. DOI:10.1002/zaac.19865390811.
5. Robertson, A.P.M. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations / A.P.M. Robertson, N. Burford, R. McDonald // Angew. Chem., Int. Ed. – 2014. – V. 53, № 13. – P. 3480–3483. DOI:10.1002/anie.201310613.
6. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-forming Reactions / N. Li, R. Qiu, X. Zhang et al. // Tetrahedron. – 2015. – V. 71, № 25. – P. 4275–4281. DOI:10.1016/j.tet.2015.05.013.
7. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $Ph_4Sb(OTf)$ and $Ph_3Sb(OTf)_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem.-Eur. J. – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7912.

8. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
9. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1531–1535.
10. Синтез и строение μ -оксобис[три-*n*-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)сурьмы(V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2346–2349.
11. Синтез и строение дитозилата три-*para*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 2 – С. 249–251. DOI: 10.1023/A:1015469517544
12. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, X = Hal, NO₂, NO₃, OSO₂R, OS(O)R', OAr' / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Н.В. Насонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 11. – С. 13–22.
13. Синтез и строение μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 89–94.
14. Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 380–384. DOI: 10.1023/A:1024945617228
15. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3
16. Реакции три-*para*-толилсурьмы с карбоновыми, аренсульфоновыми кислотами и фенолами / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 99–102.
17. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of tri(*metatolyl*)antimony bis(benzenesulfonate) / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 93–97. DOI: 10.14529/chem150412
18. Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*ortho*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309.
19. Rütger, R. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl disulfonates / R. Rütger, F. Huber, H. Preut // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1987. – V. 26, № 9. – P. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.
20. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Сенчури Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru

Поступила в редакцию 29 декабря 2020 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MONO-, BI- AND TRYNUCLEAR ORGANYL-SULPHONATE DERIVATIVES OF TRIARYLANTIMONY

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of triarylantimony (Ar = 4-FC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 3-FC₆H₄) with *tert*-butyl hydroperoxide and 3,4-dimethylbenzenesulfonic acid, as well as 2,4-dinitrobenzenesulfonic and trifluoromethanesulfonic acids (1:2:1, 1:1:1, and 3:2:3 mol) in diethyl ether has led to synthesis of triarylantimony di- and oxo-sulfonates: *tris*(4-fluorophenyl)antimony *bis*(2,4-dimethylbenzenesulfonate) (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃Me₂-2,4)₂ (**1**), *tris*-(3-methylphenyl)antimony μ -oxo-*bis*-(2,4-dinitrobenzenesulfonate) [(3-MeC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃NO₂-2,4)₂]O (**2**), and a solvate of nona-(3-fluorophenyl)tristiboxane-1,5-diyl *bis*-(trifluoromethanesulfonate) with benzene CF₃OSO₂Sb(3-FC₆H₄)₃OSb(3-FC₆H₄)₃OSb(3-FC₆H₄)₃OSO₂CF₃·PhH (**3**), which have been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator): crystals **1** [C₃₄H₃₀O₆S₂SbF₃, *M* 777.45; the monoclinic syngony, the C2/c symmetry group; cell parameters: *a* = 18.980(10), *b* = 15.667(8), *c* = 12.271(7) Å; α = 90.00°, β = 114.36(2)°, γ = 90.00°; *V* = 3324(3) Å³; the crystal size is 0.51 × 0.32 × 0.82 mm; intervals of reflection indexes are -29 ≤ *h* ≤ 33, -27 ≤ *k* ≤ 27, -21 ≤ *l* ≤ 21; total reflections 63539; independent reflections 9421; *R*_{int} 0.0468; GOOF 1.011; *R*_I = 0.0400, *wR*₂ = 0.0801; residual electron density 0.88/-0.92 e/Å³], **2** [C₅₄H₄₈N₄O₁₅S₂Sb₂, *M* 1300.58; the triclinic syngony, the *P*-1 symmetry group; cell parameters: *a* = 10.332(5), *b* = 12.312(5), *c* = 13.045(4) Å; α = 77.744(12)°, β = 84.85(2)°, γ = 74.25(2)°; *V* = 1559.8(11) Å³; the crystal size is 0.37 × 0.19 × 0.16 mm; intervals of reflection indexes are -15 ≤ *h* ≤ 15, -18 ≤ *k* ≤ 18, -19 ≤ *l* ≤ 19; total reflections 75043; independent reflections 11314; *R*_{int} 0.0372; GOOF 1.093; *R*_I = 0.0506, *wR*₂ = 0.1511; residual electron density 2.75/-0.59 e/Å³], and **3** [C₆₂H₄₂O₈F₁₅S₂Sb₃, *M* 1629.33; the monoclinic syngony, the P2₁/n symmetry group; cell parameters: *a* = 15.933(12), *b* = 16.759(12), *c* = 24.13(2) Å; α = 90.00°, β = 91.51(3)°, γ = 91.51(3)°; *V* = 6441(9) Å³; the crystal size is 0.47 × 0.2 × 0.18 mm; intervals of reflection indexes are -20 ≤ *h* ≤ 20, -21 ≤ *k* ≤ 21, -31 ≤ *l* ≤ 31; total reflections 139052; independent reflections 14671; *R*_{int} 0.0444; GOOF 1.134; *R*_I = 0.0435, *wR*₂ = 0.0998; residual electron density 1.38/-1.12 e/Å³], the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions (*trans*-OSbO и *cis*-OSbC angles are 177.94(6)°, 85.02(6)-93.75(6)° (**1**), 175.52(6)°, 81.11(11)-94.47(9)° (**2**), and 175.09(14)-178.32(13)°, 80.60(17)-96.79(17)° (**3**). The Sb-O_{sulf.} bond lengths are 2.1212(17) Å (**1**), 2.289(2) Å (**2**), and 2.402(4), 2.430(4) Å (**3**), they are longer than those for Sb-O_{bridge} 1.9340(7) (**2**) and 1.915(3)-2.039(3) Å (**3**). The Sb-C bond lengths in **1-3** change in a narrow range of values: 2.086(2)-2.0946(19), 2.104(3)-2.108(3), and 2.094(5)-2.124(4) Å, respectively. The structural organization in crystals **1-3** is caused by the weak van-der-Waals interactions: S=O...H-C 2.46-2.62 Å (**1**), S=O...H-C 2.39-2.65 Å (**2**), and S=O...H-C 2.46-2.65, C-F...H-C 2.46-2.55 Å (**3**). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1-3** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1919945, 1898995 and 1575647; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: sulfonic acid, triarylantimony, triarylantimony disulfonates and oxo-sulfonates, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p. (in Russ.).
2. Preut H., R  ther R., Huber F. Structure of μ -Oxo-Bis[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenylantimony(V)], [Sb₂O(C₂H₅O₄S)₂(C₆H₅)₆]. *Acta Cryst.*, 1985, vol. C41, pp. 358-360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.

3. Preut H., R  ther R., Huber F. Structures of μ -Oxo-Bis[(benzensulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-Bis[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)]. *Acta Cryst.*, 1986, vol. C42, pp. 1154–1157. DOI:10.1107/S010827018609306X.
4. R  ther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, vol. 539, no. 8, pp. 110–126. DOI:10.1002/zaac.19865390811.
5. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, no. 13, pp. 3480–3483. DOI:10.1002/anie.201310613.
6. Li N., Qiu R., Zhang X., Chen Y., Yin S.-F., Xu X. Strong Lewis Acids of Air-Stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-Forming Reactions. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no. 25, pp. 4275–4281. DOI:10.1016/j.tet.2015.05.013.
7. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $Ph_4Sb(OTf)$ and $Ph_3Sb(OTf)_2$ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7912. DOI: 10.1002/chem.201406469.
8. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. [Tetra- and triarylantimony sulfonates]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1531–1535. (in Russ.)
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Nasonova N.V., Ivashhik I.A., Krivolapov D.B., Gubajdullin A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure of μ -Oxo-Bis[tri-p-tolyl(2,5-dimethylbenzenesulfonato) Antimony (V)]]]. *Izvestija AN. Serija Himicheskaja*, 1999, no. 12, pp. 2346–2349. (in Russ.)
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Platonova T.P., Pakusina A.P., Belskii V.K. Synthesis and Structure of Tri-p-tolylantimony Ditosylate. *Russ. J. Gen. Chem.*. 2002, vol. 72. no. 2. pp. 229–231. DOI: 10.1023/A:1015469517544.
12. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure and Reactions Antimony Compounds $(Ar_3SbX)_2O$, X = Hal, NO_2 , NO_3 , OSO_2R , $OC(O)R'$, OAr']. *Butlerov Commun.*, 2002, no. 11, pp. 13–22. (in Russ.)
13. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Sergienko A.S. μ -Oxo-Bis[(arenesulfonato)triphenylantimony]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 2, pp. 83–88. DOI:10.1023/A:1022325831721.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Panova L.P., Fukin G.K., Zakharov L.N. Synthesis and Structure of Triarylantimony Bis(arenesulfonates). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, no. 3. C. 354-357. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
16. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. Reactions of Tri-p-tolylantimony With Carboxylic and Arylsulfonic Acids and Phenols. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 1, pp. 95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri(meta-tolyl)antimony Bis(Benzenesulfonate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2015, vol. 7, no. 4, pp. 93–97. DOI: 10.14529/chem150412.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K. Synthesis and Structure of Tri(ortho-tolyl)antimony Bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.*, 2017, vol. 9, no. 3, pp. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309.
19. R  ther R., Huber F., Preut H. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl Disulfonates *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, vol. 26, no. 9, pp. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 867-873. DOI: 10.1134/S0036023618070185.

Химия элементоорганических соединений

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

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

23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

25. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 29 December 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин, В.С. Синтез и строение моно-, би- и трехъядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 17–26. DOI: 10.14529/chem210202

FOR CITATION

Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Mono-, Bi- and Trynuclear Organyl-Sulphonate Derivatives of Triarylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021, vol. 13, no. 2, pp. 17–26. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210202