

ФЕРРОЦЕНКАРБОКСИЛАТ ТЕТРА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроценкарбоновой кислотой в бензоле (нагревание при 80 °С в течение 15 минут) получен ферроценкарбоксилат тетра(*пара*-толил)сурьмы (4-MeC₆H₄)₄SbOC(O)C₅H₄FeC₅H₅ (**1**). Комплекс **1** охарактеризован методом ИК-спектроскопии, методом рентгеноструктурного анализа установлено его строение. В ИК-спектре **1**, записанном на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400 см⁻¹ в матрице KBr, присутствуют полосы, характеризующие колебания связей Sb–C, Sb–O, CO₂-группы и ферроценового фрагмента. Рентгеноструктурный анализ комплекса проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики: **1** – триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, *a* = 11,02(2), *b* = 13,00(2), *c* = 13,519(19) Å, α = 68,92(5), β = 81,26(7), γ = 65,71(7) град., *V* = 1648(5) Å³, *Z* = 2, ρ_{выч} = 1,442 г/см³, 2θ 5,6–74,32 град., всего отражений 96987, независимых отражений 16158, число уточняемых параметров 392, *R*_{int} = 0,0701, *GOOF* 1,060, *R*-факторы по *F*² > 2σ(*F*²) *R*₁ = 0,0829, *wR*₂ = 0,2390, *R*-факторы по всем отражениям *R*₁ = 0,1224, *wR*₂ = 0,2597, остаточная электронная плотность (max/min), 3,38/–2,04 е/Å³. В мономерной молекуле кристалла **1** координация атома сурьмы искаженная октаэдрическая вследствие того, что карбоксилатный лиганд является бидентатным хелатирующим. Диагональные углы в октаэдре составляют 147,5(2); 156,7(2); 167,0(2)°. Расстояния Sb–O(1) и Sb–O(2) равны 2,475(6) и 2,313(5) Å, связи Sb–C существенно различаются (2,114(6), 2,142(6), 2,152(6), 2,168(6) Å). Структурная организация кристалла обусловлена в основном взаимодействиями С–Н⋯π-типа.

Ключевые слова: ферроценкарбоксилат тетра(*пара*-толил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Соединения пятивалентной сурьмы общей формулы Ar₄SbX (где X – лиганд, связанный с атомом сурьмы через гетероатом), исследованы достаточно подробно [1]. Так, хорошо известны карбоксилаты тетрафенилсурьмы [2–19], синтез которых осуществляют по реакциям замещения между пентафенилсурьмой и кислотами [2–4], галогенидом тетрафенилсурьмы и кислотами в присутствии акцептора галогеноводорода [5–9], а также галогенидом тетрафенилсурьмы и солями карбоновых кислот [10–11]. Менее распространен способ синтеза подобных соединений сурьмы по реакции перераспределения лигандов между пентафенилсурьмой и производными симметричного строения Ph₃SbX₂ [12–15]. Карбоксилаты тетра(*пара*-толил)сурьмы по сравнению с фенильными производными описаны гораздо в меньшей степени [16–19].

С практической точки зрения, внимание к карбоксилатам тетраарилсурьмы обусловлено их разнообразной биологической активностью [8, 20–21]. Кроме того, интерес представляет строение этих соединений, в которых встречаются три типа координации карбоксилатного лиганда на атом сурьмы: монодентатный, когда лиганд образует только одну связь Sb–O [2], анизобидентатный в случае внутримолекулярной координации карбонильного атома кислорода при условии, что расстояние Sb⋯O существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [5, 15, 21] и бидентатный с практически двумя равными расстояниями Sb–O [3, 7, 20]. Установлено, что способ координации зависит от заместителей как в органическом радикале кислоты, так и в арильном лиганде при атоме сурьмы.

Опубликовано несколько работ, в которых описаны комплексы сурьмы(V) с различными производными ферроцена, интерес к которым обусловлен широкой фармакологической активностью составляющих их металлофрагментов [7, 20, 22–24]. Так, была синтезирована серия ферроценкарбоксилатов триарилсурьмы(V) общей формулы (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)_nSbAr_(5–n), два из которых (Ar = C₆H₅, *n* = 1; Ar = 4-CH₃C₆H₄, *n* = 2) были структурно охарактеризованы [20].

Химия элементоорганических соединений

В настоящей работе по реакции замещения получен неизвестный ранее ферроценкарбоксилат тетра(*para*-толил)сурьмы и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Ферроценкарбоксилат тетра(*para*-толил)сурьмы (4-MeC₆H₄)₃SbOC(O)C₅H₄FeC₅H₅) (**1**).

Раствор 577 мг (1,0 ммоль) пента(*para*-толил)сурьмы и 230 мг (1,0 ммоль) ферроценкарбоновой кислоты в 20 мл бензола выдерживали 15 минут при 80 °С. Охлаждали, прибавляли 2 мл октана и медленно концентрировали реакционную смесь до объема 5 мл. Выделившиеся темно-оранжевые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 579 мг **1** (81 %) с т. пл. 199,5 °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3019, 2916, 2864, 1593, 1518, 1491, 1476, 1387, 1346, 1312, 1190, 1178, 1105, 1057, 1016, 835, 812, 799, 704, 575, 548, 511, 484, 444.

Измерение температуры плавления было проведено на приборе Melting Point Apparatus SMP30.

ИК-спектр **1** записан на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400 см⁻¹ в матрице KBr.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **1** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [26] и OLEX2 [27]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2077196 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	
Формула	C ₃₉ H ₃₇ O ₂ SbFe
<i>M</i>	715,29
Сингония	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1
Параметры решетки:	
<i>a</i> , Å	11,02(2)
<i>b</i> , Å	13,00(2)
<i>c</i> , Å	13,519(19)
α , град.	68,92(5)
β , град.	81,26(7)
γ , град.	65,71(7)
<i>V</i> , Å ³	1648(5)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,442
μ_{Mo} , мм ⁻¹	1,292
<i>F</i> (000)	728,0
Размер кристалла, мм	0,65 × 0,48 × 0,3
2 θ , град.	5,6 – 74,32
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18$, $-21 \leq k \leq 21$, $-22 \leq l \leq 22$
Всего отражений	96987
Независимых отражений	16158 ($R_{\text{int}} = 0,0701$)
Число уточняемых параметров	392
<i>GOOF</i>	1,060
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0829$, $wR_2 = 0,2390$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1224$, $wR_2 = 0,2597$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	3,39/–2,04

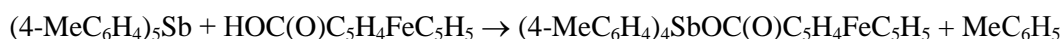
Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–O(1)	2,475(6)	C(21)Sb(1)O(1)	147,47(19)
Sb(1)–O(2)	2,313(5)	C(11)Sb(1)C(1)	156,7(2)
Sb(1)–C(1)	2,152(6)	C(31)Sb(1)O(2)	167,05(19)
Sb(1)–C(21)	2,114(6)	C(21)Sb(1)C(1)	100,2(2)
Sb(1)–C(31)	2,168(6)	C(21)Sb(1)C(31)	100,1(3)
O(1)–C(51)	1,247(8)	C(1)Sb(1)O(1)	78,6(2)
O(2)–C(51)	1,290(8)	C(1)Sb(1)O(2)	83,3(2)
C(41)–C(51)	1,486(8)	C(21)Sb(1)O(2)	92,9(2)
Fe(1)–C(42)	2,033(8)	C(1)Sb(1)C(31)	94,7(2)
Fe(1)–C(46)	2,125(12)	O(1)Sb(1)O(2)	54,63(19)
Fe(1)–C(48)	2,310(14)	O(1)C(51)O(2)	120,4(5)

Обсуждение результатов

Установлено, что взаимодействие пента(пара-толил)сурьмы с ферроценкарбоновой кислотой при непродолжительном нагревании в бензоле приводит к образованию ферроценкарбоксилата тетра(пара-толил)сурьмы (**1**).



Кристаллы **1** оранжевого цвета были выделены с выходом 81 %. Температура их плавления равна 199,5 °С.

В ИК-спектре соединения **1** в области 3096–3051 см⁻¹ наблюдаются неинтенсивные полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей С–Н, а также полосы при 1475, 1105, 1016, 835, 511, 484 см⁻¹, что свидетельствует о наличии ферроценовой структуры в составе соединения [28, 29]. Полосы 1475 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}$ Ср-кольца)), 1105 см⁻¹ (δ_{as} Ср-кольца) и 1016 см⁻¹ ($\delta(\text{C}=\text{H}$ Ср-кольца)) указывают на присутствие незамещенного циклопентадиенильного кольца в ферроценовом фрагменте. Полосы при 835 см⁻¹ характеризуют колебания $\pi(\text{C}=\text{H}$ Ср-кольца), 511 см⁻¹ – $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}=\text{Cp}$ -кольцо). Отметим, что положение перечисленных полос мало изменяется по сравнению с ИК-спектром чистой ферроценкарбоновой кислоты. Полоса при 444 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Sb–C. Колебаниям связей Sb–O в хелатном цикле отвечает полоса при 575 см⁻¹. В ИК-спектре ферроценкарбоновой кислоты имеют место полосы 1653 и 1282 см⁻¹, характеризующие колебания связей С=O и С–OH в карбоксильной группе. В спектре соединения **1** наблюдается значительное смещение первой из этих полос в низкочастотную область, а второй – в высокочастотную, присутствующие полосы при 1518 и 1386 см⁻¹ можно отнести к асимметричному и симметричному колебаниям двух равноценных связей С–O, что свидетельствует о бидентатном характере связывания карбоксилатного лиганда с атомом сурьмы [30].

В целом молекула **1** представляет собой сочетание ферроценового фрагмента с обычной сэндвичевой структурой [31] карбоксильной и тетра(пара-толил)стибониевой групп. По данным РСА, в молекуле **1** атом сурьмы гексакоординирован за счет дополнительного взаимодействия Sb···O=C (рис. 1). Диагональные углы O(1)SbC(21), C(1)SbC(11), O(2)SbC(31) в искаженном октаэдре составляют 147,5(2); 156,7(2); 167,1(2)°. Значения других углов при атоме сурьмы колеблются в интервале 54,6(2)°–112,4(2)°. Максимально отклоняется от 90° угол O(1)SbO(2) (54,6(2)°) в четырехчленном металлоцикле [SbO₂C]. Интервал изменения связей Sb–C (2,114(6)–2,168(6) Å) достаточно велик, при этом меньшее значение принимает связь Sb–C(21) с арильным кольцом, плоскость которого практически совпадает с плоскостью карбоксильной группы, что обеспечивает минимальные стерические затруднения. Расстояния Sb–O(2) и Sb–O(1) (2,313(5) и 2,475(6) Å) различаются, в отличие от молекулы ферроценкарбоксилата тетрафенилсурьмы [20], где координация карбоксилатного лиганда симметрична. Связь O(2)–C(51) (1,290(8) Å) длиннее связи O(1)–C(51) (1,247(8) Å). Если первая из этих связей попадает в интервал изменения длины ординарных связей С–O в карбоксильных группах монокарбоновых кислот (1,293–1,308 Å [32]), то значение длины другой связи больше, чем указано в литературе для двойной связи (1,214–1,229 Å [29]), что свидетельствует о наличии взаимодействия Sb···O(1).

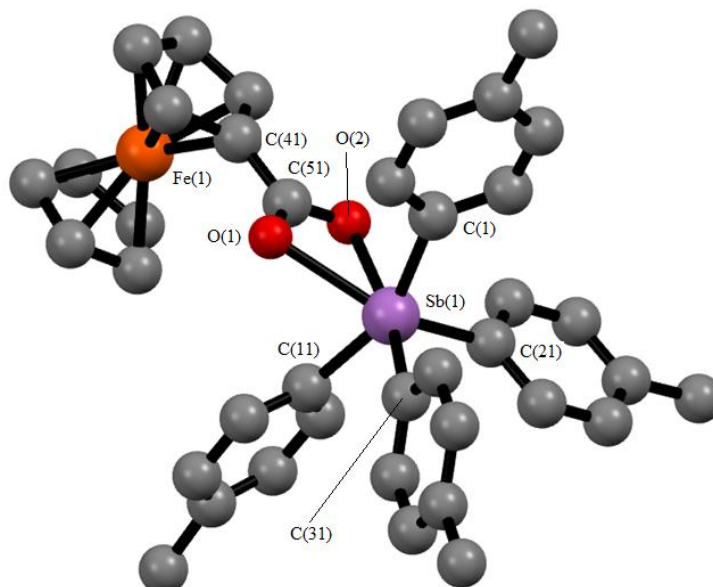


Рис. 1. Строение ферроценкарбоксилата тетра(*пара*-толил)сурьмы (1) (атомы водорода не показаны)

Атом сурьмы выходит из плоскости карбоксильной группы на $0,076 \text{ \AA}$, плоскости металлоцикла $[\text{SbO}_2\text{C}]$ и цикlopentadiенильного фрагмента $[\text{C}(41)\text{--C}(45)]$ практически совпадают, двугранный угол между ними составляет лишь $1,19^\circ$. Циклы фрагмента $\text{Cp}\text{--Fe}\text{--Cp}'$ почти параллельны друг другу, двугранный угол между плоскостями Cp и Cp' равен $1,89^\circ$.

Ферроцен может существовать как в заслонённой D_{5h} (eclipsed), так и в заторможенной D_{5d} (staggered) конформациях, которые различаются лишь углом поворота углеродных колец вокруг центральной оси молекулы [33]. В молекуле **1** конформация сэндвичей близка к заслоненной (псевдоторсионный угол $\text{C}(41)\text{--Cnt}\text{--Cnt}'\text{--C}(46)$ равен $4,54^\circ$), которая чаще всего наблюдается в производных ферроцена и, как доказали авторы [34], характеризуется настоящим энергетическим минимумом, в то время как заторможенная конформация – лишь седлообразной точкой.

Среднее значение длин связей $\text{Fe}\text{--C}$ равно $2,038(8) \text{ \AA}$, что близко к найденным значениям в других замещенных ферроцена [7, 20, 35, 36]. Атом железа расположен на расстоянии $1,638(5)$ и $1,652(5) \text{ \AA}$ от центроидов замещенного (Cnt) и незамещенного (Cnt') Cp -колец молекулы соответственно.

Структурная организация кристалла формируется в основном за счет межмолекулярных контактов $\text{C}\text{--H}\cdots\pi$ -типа (рис. 2).

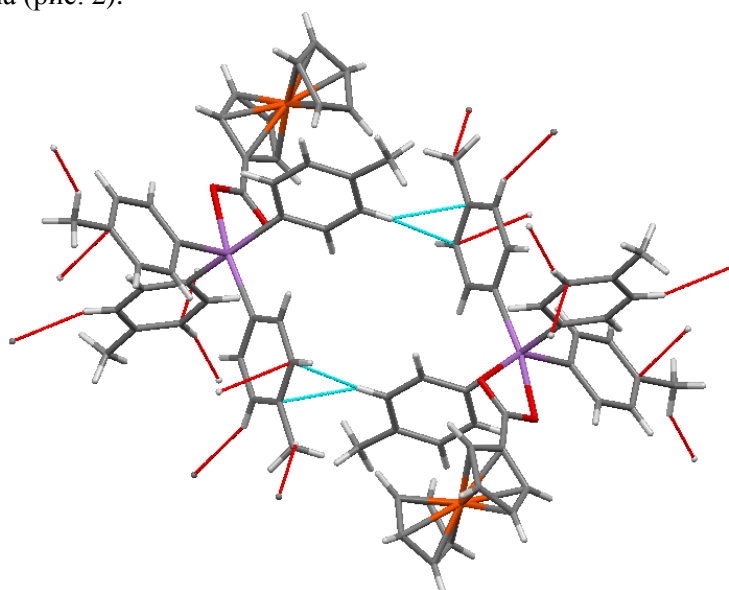


Рис. 2. Межмолекулярные контакты в кристалле 1

Выводы

Таким образом, взаимодействием ферроценкарбоновой кислоты с пента(пара-толил)сурьмой в бензоле синтезирован неизвестный ранее ферроценкарбоксилат тетра(пара-толил)сурьмы, в котором атом сурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию с бидентатным карбоксилатным лигандом.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенный рентгеноструктурный анализ образцов.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2019. – V. 494. – P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
3. Bone, S.P. The Crystal Structures of Tetraphenylantimony Acetate and Its / S.P. Bone, D.B. Sowerby // *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.* – 1989. – V. 45, Iss. 1–2. – P. 23–29. DOI: 10.1080/10426508908046072.
4. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // *Корд. химия.* – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.
5. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, H.-D. Yin, J.-C. Cui et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
6. New Organoantimony Complexes with the Isomers of Chlorophenylacetic Acid: Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of 1D Polymeric Chain, 2D Network Structure and 3D Framework / L.-Y. Wen, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, no. 4. – P. 676–684. DOI: 10.1016/j.ica.2009.11.022.
7. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.
8. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid / J.-S. Li, Y.-Q. Ma, J.-R. Cui et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 15, no. 7. – P. 639–645. DOI: 10.1002/aoc.200.
9. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes / L. Quan, H. Yin, J. Cui et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694, no. 23. – P. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
10. Millington, P.M. Phenylantimony(V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of [SbPh₄][SbPh₂(ox)₂], [SbPh₃(OMe)₂ox] and (SbPh₄)₂ox / P.M. Millington, D.B. Sowerby // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1992. – V. 7. – P. 1199–1204. DOI: 10.1039/DT9920001199.
11. Synthesis, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Various Isomers of Fluoromethylbenzoate Ligands / H.-D. Yin, Li-Y. Wen, Ji-C. Cui et al. // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28, no. 14. – P. 2919–2926. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.065.
12. Термохимические свойства Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) и Ph₃Sb(OC(O)C₁₀H₁₅)₂ / Д.В. Лякаев, А.В. Маркина, Е.В. Хабарова и др. // *Журн. физ. химии.* – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1384–1389. DOI: 10.1134/S0044453718090170.
13. Синтез и строение 3,3,3-трифторпропанатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2019. – Т. 64, № 10. – С. 1051–1056. DOI: 10.1134/S0044457X19100131.
14. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2020. – Т. 65, № 4. – С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
15. Синтез и строение 1-адамтанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамтанкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 1636–1643.

16. Шарутин, В.В. Синтез и строение производных тетра-*пара*-толилсурьмы (4- MeC_6H_4)₄SbX, X = $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-2)$, $\text{OC}(\text{O})\text{C}=\text{CPh}$, $\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NMe}_2-4)$ / В.В. Шарутин, О. К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 7. – С. 925–929. DOI: 10.7868/S0044457X17070224.
17. Сенчурин, В.С. 4-Нитрофенилацетаты тетра- и три- (*пара*-толил)сурьмы. Синтез и особенности строения / В.С. Сенчурин, Е.Д. Орленко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem190207
18. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 66, № 4. – С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
19. Исследование кристаллических структур 2,4,6-трихлорфеноксида и 3,4,5-трифторбензоата тетра(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О. К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. структ. хим. 2020. – Т. 61, № 9. – С. 1490–1497. DOI: 10.26902/JSC_id60682.
20. 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.
21. Synthesis, Characterization and Antitumor Activity of Some Arylantimony Triphenylgermanylpropionates and Crystal Structures of $\text{Ph}_3\text{GeCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $[\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2]_2\text{Sb}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ / Y. Ma, J. Li, Z. Xuan et al. // J. Organomet. Chem. – 2001. – V. 620 – P. 235–242. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3.
22. 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 // Inorg. Chem. Comm. – 2008. – V. 11. – P. 1121–1124. doi. 10.1016/j.inoche.2008.06.017.
23. Synthesis, Characterization and DNA Binding Studies of Organoantimony(V) Ferrocenylbenzoates / F. Asghar, A. Badshah, A. Shah et al. // J. Organomet. Chem. – 2012. – V. 717. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.07.028.
24. Tin(IV) and Antimony(V) Complexes Bearing Catecholate Ligand Connected to Ferrocene. Synthesis, Molecular Structure and Electrochemical Properties / S. V. Baryshnikova, E. V. Bellan, A. I. Poddel'sky et al. // Europ. J. Inorgan. Chem. – 2016. – V. 33. – P. 5230–5241. DOI: 10.1002/ejic.201600885.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. 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.
28. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
29. Lippincott, E.R. The Thermodynamic Functions of *Bis*-cyclopentadienyl Iron, *Bis*-cyclopentadienylnickel and *Bis*-cyclopentadienylruthenium / E.R. Lippincott, R.D. Nelson // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 19. – P. 4990–4993. DOI: 10.1021/ja01624a012.
30. Смит, А Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. к.х.н. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир, 2001. – 327 с.
31. Takusagawa, F. A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Ferrocene / F. Takusagawa, T.F. Koetzle // Acta Crystallogr. Sec. B. – 1979. – V. 35, № 5. – P. 1074–1081. DOI: 10.1107/S0567740879005604.
32. Supplement. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the *d*- and *f*-Block metals / A.G. Orpen, G. Brammer, F.H. Allen et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. – P. S1–S83. DOI: 10.1039/DT989000000S1.
33. U-Turn Compression to a New Isostructural Ferrocene Phase / D. Paliwoda, K. Kowalska, M. Hanfland et al. // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – V. 4, № 23. – P. 4032–4037. DOI: 10.1021/jz402254b.

34. Differentiation of Ferrocene D5d and D5h Conformers Using IR Spectroscopy / N. Mohammadi, A. Ganesan, C. T. Chantler et al. // *J. Organometal. Chem.* – 2012. – V. 713. – P. 51–59. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.04.009.

35. Кристаллическая и молекулярная структура 2-ферроценил-2-пропанола / А.Д. Васильев, П.В. Фабинский, Е.Е. Сергеев и др. // *Журн. структ. химии.* – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 968–972.

36. Кристаллическая и молекулярная структура 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена / А.Д. Васильев, О.А. Баюков, А.А. Кондрасенко и др. // *Журн. структ. химии.* – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 120–125.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Поступила в редакцию 30 августа 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210404

TETRA(PARA-TOLYL)ANTIMONY FERROCENE CARBOXYLATE: SYNTHESIS AND STRUCTURE

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The reaction of penta(*para*-tolyl)antimony with ferrocene carboxylic acid in benzene (heating at 80 °C for 15 minutes) leads to the formation of tetra(*para*-tolyl)antimony ferrocene carboxylate (4-MeC₆H₄)₄SbOC(O)C₅H₄FeC₅H₅ (**1**). Complex **1** has been characterized by IR spectroscopy, and its structure has been established by X-ray diffraction analysis. The IR spectrum of **1**, recorded on a Shimadzu IRAffinity-1S FTIR spectrometer in KBr matrix contains bands characterizing the vibrations of the Sb–C, Sb–O bonds, the CO₂-group, and the ferrocene fragment in the range of 4000–400 cm⁻¹. The X-ray structural analysis of the complex was carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (MoK_α-radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystallographic characteristics of **1**: triclinic syngony, space group *P*-1, *a* = 11.02(2), *b* = 13.00(2), *c* = 13.519(19) Å, α = 68.92(5), β = 81.26(7), γ = 65.71(7) deg., *V* = 1648(5) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.442 g/cm³, 2θ 5.6–74.32 deg., total reflections 96987, independent reflections 16158, number of refined parameters 392, *R*_{int} = 0.0701, *GOOF* 1.060, *R*-factors for *F*² > 2σ(*F*²) *R*₁ = 0.0829, *wR*₂ = 0.2390, *R*-factors for all reflections *R*₁ = 0.1224, *wR*₂ = 0.2597, residual electron density (max/min), 3.38/–2.04 e/Å³. In the monomeric molecule of crystal **1** the coordination of the antimony atom is distorted octahedral, due to the fact that the carboxylate ligand is a bidentate chelating one. The diagonal angles in the octahedron are 147.5(2)°, 156.7(2)°, 167.0(2)°. The Sb–O(1) and Sb–O(2) distances are 2.475(6) and 2.313(5) Å, the Sb–C bonds differ significantly (2.114(6), 2.142(6), 2.152(6), 2.168(6) Å). The structural organization of the crystal is mainly due to the C–H···π-type interactions.

Keywords: tetra(*para*-tolyl)antimony ferrocene carboxylate, synthesis, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., Eltsov O.S. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, vol. 494, pp. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
3. Bone S.P., Sowerby D.B. The Crystal Structures of Tetraphenylantimony Acetate and Its. *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.*, 1989, vol. 45, no. 1–2, pp. 23–29. DOI: 10.1080/10426508908046072.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.

5. Quan L., Yin H.-D., Cui J.-C., Hang M., Wang D.-Q. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
6. Wen L.-Y., Yin H.-D., Li W.-K., Wang D. New Organoantimony Complexes with the Isomers of Chlorophenylacetic Acid: Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of 1D Polymeric Chain, 2D Network Structure and 3D Framework. *Inorg. Chim. Acta*, 2010, vol. 363, no. 4, pp. 676–684. DOI: 10.1016/j.ica.2009.11.022.
7. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, vol. 357, pp. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.
8. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R., Wang R.-Q. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid. *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 15, no. 7, pp. 639–645. DOI: 10.1002/aoc.200.
9. L. Quan, H. Yin, J. Cui, Hong M., Cui L., Yang M., Wang D. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
10. Millington P.M., Sowerby D.B. Phenylantimony(V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of [SbPh₄][SbPh₂(ox)₂], [SbPh₃(OMe)₂ox] and (SbPh₄)₂ox. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, vol. 7, pp. 1199–1204. DOI: 10.1039/DT9920001199.
11. Yin H.-D., Wen Li-Y., Cui Ji-C., Li W.-K. Synthesis, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Various Isomers of Fluoromethylbenzoate Ligands. *Polyhedron*, 2009, vol. 28, no. 14, pp. 2919–2926. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.065.
12. Lyakaev D.V., Markin A.V., Khabarova E.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermochemical Properties of Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) and Ph₃Sb(OC(O)C₁₀H₁₅). *Russ. J. Physical Chem. A*, 2018, vol. 92, no. 9, pp. 1659–1663. DOI: 10.1134/S0036024418090170.
13. Sharuti V.V. Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Tri- and Tetraphenylantimony 3,3,3-Trifluoropropanates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 10, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/S0036023619100139.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva, E.V. Fluorine-Containing Tetraarylantimony Carboxylates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 4, pp. 502–506. DOI:10.1134/S0036023620040178.
15. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 1-Adamantanecarboxylate and Triphenylantimony Bis(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. General Chem.*, 2009, vol. 79, no. 10, pp. 2131–2136. DOI: 10.1134/S1070363209100107.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tetra-*para*-tolylantimony Derivatives (4-MeC₆H₄)₄SbX, X = OC(O)C₆H₄(NO₂-2), OC(O)C≡CPH, ON=CHC₆H₄(NMe₂-4): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 7, pp. 905–909. DOI: 10.1134/S003602361707021X.
17. Senchurin V.S., Orlenko E.D. 4-Nitrophenylacetates of Tetra- and Tri-(*para*-tolyl) Antimony. Synthesis and Structural Features. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 66–74. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190207
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Fluorine-Containing Tetraarylantimony Carboxylates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 4, pp. 502–506. DOI: 10.1134/S0036023620040178.
19. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., Efremov, A.N. A Study of Crystal Structures of Tetra(*p*-tolyl)antimony 2,4,6-Trichlorophenoxide and 3,4,5-Trifluorobenzoate. *J. Struct. Chem.*, 2020, vol. 61, no. 9, pp. 1414–1421. DOI: 10.1134/S0022476620090085.
20. 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 C₅H₅FeC₃H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₃H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃. *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
21. Ma Y., Li J., Xuan Z. RunchangLiu Synthesis, Characterization and Antitumor Activity of Some Arylantimony Triphenylgermanylpropionates and Crystal Structures of Ph₃GeCH(Ph)CH₂CO₂SbPh₄ and [Ph₃GeCH₂CH(CH₃)CO₂]₂Sb(4-ClC₆H₄)₃. *J. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 620, pp. 235–242. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3.

22. Yin H., Quan L., Li L. Synthesis, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complex with Internally Functionalized Acetylferroceneoxime: Crystal and Molecular Structures of $[C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NO]_2SbPh_3$ and $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NOH$. *Inorg. Chem. Comm.*, 2008, vol. 11, pp. 1121–1124. DOI: 10.1016/j.inoche.2008.06.017
23. Asghar F., Badshah A., Shah A., Rauf M.K., Ali M.I., Tahir M.N., Nosheen E., Rehman Z., Qureshi R. Synthesis, Characterization and DNA Binding Studies of Organoantimony(V) Ferrocenylbenzoates. *J. Organomet. Chem.*, 2012, vol. 717, pp. 1–8. DOI: org/10.1016/j.jorganchem.2012.07.028.
24. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Smolyaninov I.V., Fukin G.K., Piskunov A.V., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Tin(IV) and Antimony(V) Complexes Bearing Catecholate Ligand Connected to Ferrocene. Synthesis, Molecular Structure and Electrochemical Properties. *Eur. J. Inorgan. Chem.*, 2016, vol. 33, pp. 5230–5241. DOI: 10.1002/ejic.201600885.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Nakamoto K. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow. Mir, 1991, 536 p.
29. Lippincott E.R., Nelson R.D. The Thermodynamic Functions of *Bis*-cyclopentadienyl Iron, *Bis*-cyclopentadienylnickel and *Bis*-cyclopentadienylruthenium. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, no. 19, pp. 4990–4993. DOI:org/10.1021/ja01624a012.
30. Smith A. *Прикладная ИК-спектроскопия* [Applied Infrared Spectroscopy]. Moscow. Mir, 2001, 327 p.
31. Takusagawa F., Koetzle T.F. A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Ferrocene. *Acta Crystallogr. Sec. B.*, 1979, vol. 35, no. 5, pp. 1074–1081. DOI: 10.1107/S0567740879005604.
32. Orpen A.G., Brammer G., Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Taylor R. Supplement. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the *d*- and *f*-Block metals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, pp. S1– S83. DOI: 10.1039/DT989000000S1.
33. Paliwoda D., Kowalska K., Hanfland M., Katrusiak A. U-Turn Compression to a New Isostructural Ferrocene Phase. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 23, 4032–4037. DOI:org/10.1021/jz402254b
34. Mohammadi N., Ganesan A., Chantler C. T., Wang F. Differentiation of Ferrocene D5d and D5h Conformers Using IR Spectroscopy. *J. Organometal. Chem.*, 2012, vol. 713, pp. 51–59. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.04.009.
35. Vasiliev A.D., Fabinskii P.V., Sergeev E.E., Fedorov V.A. Crystal and Molecular Structure of 2-Ferrocenyl-2-propanol. *J. Struct. Chem.*, 2011, vol. 52, no. 5, pp. 941–945. DOI: 10.1134/S0022476611050155.
36. Vasiliev A.D., Bayukov O.A., Kondrasenko A.A., Sergeev E.E., Fabinskiy P.V., Fedorov V.A. Crystal and Molecular Structure of 1,1'-*Bis*-(acetoacetyl)ferrocene. *J. Struct. Chem.*, 2010, vol. 51, no. 1–2, pp. 114–119. DOI: 10.1007/s10947-010-0016-0.

Received 30 August 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутина, О.К. Ферроценкарбоксилат тетра(пара-толил)сурьмы. Синтез и строение / О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 63–71. DOI: 10.14529/chem210404

FOR CITATION

Sharutina O.K. Tetra(*Para*-Tolyl)Antimony Ferrocene Carboxylate: Synthesis and Structure. Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021, vol. 13, no. 4, pp. 63–71. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210404