

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИС(М-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ

А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Реакцией окислительного присоединения из трис(м-толил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной и пентафторбензойной кислотами в присутствии трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мол.) получены неизвестные ранее дикарбоксилаты трис(м-толил)сурьмы: *m*-Tol₃Sb[OC(O)C₆HF₄]₂ (**1**) с выходом 80 % и *m*-Tol₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ (**2**) с выходом 85 %. Структура соединений **1** и **2** установлена методом РСА, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker. Кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения **1**: размер кристалла 0,65 × 0,22 × 0,11 мм, *a* = 12,787(14), *b* = 12,957(19), *c* = 13,726(16) Å, α = 64,27(6)°, β = 88,18(4)°, γ = 69,13(6)°, *V* = 1894(4) Å³, ρ_{выч} = 1,507 г/см³, *Z* = 2, пространственная группа *P*-1. В кристаллической ячейке дикарбоксилата **1** присутствует молекула растворителя, использованного для перекристаллизации (бензол). Для кристалла соединения **2**: размер кристалла 0,46 × 0,39 × 0,3 мм, *a* = 13,68(5), *b* = 14,03(3), *c* = 17,95(4) Å, α = 104,75(8)°, β = 98,65(11)°, γ = 102,66(13)°, *V* = 3172(15) Å³, ρ_{выч} = 1,712 г/см³, *Z* = 2, пространственная группа *P*-1. Кристаллическая ячейка соединения **2** содержит две кристаллографически независимые молекулы. Атомы сурьмы в соединениях **1**, **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. В кристалле **1** карбоксилатные лиганды находятся в *цис*-положении, тогда как в кристалле **2** – в *транс*-положении. В ИК-спектрах соединений **1**, **2** колебания при 1653, 1637 см⁻¹ (**1**) и 1699, 1681 см⁻¹ (**2**) могут быть отнесены к валентным колебаниям С=О-групп. Интенсивные полосы в области 1400–1100 см⁻¹ в ИК-спектрах дикарбоксилатов **1**, **2** можно отнести к валентным колебаниям С-Ф: 1483, 1369 см⁻¹ для соединения **1** и 1334, 1246 см⁻¹ для соединения **2**.

Ключевые слова: дикарбоксилаты, трис(м-толил)сурьма, 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота, пентафторбензойная кислота, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Один из результативных способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы с общей формулой Ar₃SbX₂ основан на реакции окислительного присоединения. Реакция заключается во взаимодействии триарильных соединений сурьмы, кислоты НХ, пероксида и впервые была проведена для синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [1]. По такой же схеме были получены дикарбоксилаты трифенилсурьмы [2–4], три-*мета*-толилсурьмы [5], дикарбоксилаты трис-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [6–9], трис-(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [10–12]. По аналогичной схеме реакции окислительного присоединения протекает взаимодействие *орто*-фталевой кислоты с трифенилсурьмой в присутствии Н₂О₂, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в структуре *орто*-фталевой кислоты [13]. Не менее эффективным методом синтеза соединений пятивалентной сурьмы является взаимодействие триарилсурьмы с гидропероксидами в присутствии карбоновой кислоты. Так, например, при взаимодействии триарилсурьмы с карбоновыми кислотами в эфире в присутствии трет-бутилгидропероксида могут быть получены дикарбоксилаты трифенилсурьмы [14–18], трис-(4-фторфенил)сурьмы [19–21], трис-(3-фторфенил)сурьмы [22, 23].

В настоящей работе изучена реакция окислительного присоединения трис(м-толил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной, пентафторбензойной кислотами в присутствии трет-бутилгидропероксида.

Экспериментальная часть

Синтез соединений **1**, **2** осуществляли по методике, описанной в [6].

Синтез бис(2,3,4,5-тетрафторбензоата) трис(м-толил)сурьмы (**1**). Кристаллы белого цвета с т. пл. 121–122 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3084, 3061, 3034, 3012, 2962, 2929, 2875, 1824, 1764, 1653,

Химия элементоорганических соединений

1637, 1627, 1608, 1589, 1570, 1525, 1483, 1456, 1369, 1305, 1257, 1193, 1178, 1122, 1097, 1074, 1035, 991, 943, 914, 885, 792, 779, 767, 719, 713, 696, 686, 682, 626, 532, 511, 480, 424. Найдено: С 57,21; Н 3,39 %. Для $C_{41}H_{29}O_4F_8Sb$ вычислено: С 57,30; Н 3,40 %.

Синтез бис(пентафторбензоата) трис(м-толил)сурьмы (2). Бесцветные кристаллы с т. пл. 134–135 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3057, 3014, 2960, 2929, 2875, 1699, 1681, 1653, 1591, 1570, 1521, 1500, 1456, 1417, 1384, 1334, 1246, 1219, 1174, 1139, 1111, 1097, 1072, 1043, 995, 927, 891, 877, 829, 817, 771, 754, 686, 667, 615, 584, 518, 486, 424. Найдено: С 51,35; Н 2,50 %. Для $C_{70}H_{42}O_8F_{20}Sb_2$ вычислено: С 51,44; Н 2,59 %.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединений **1, 2** осуществлен с использованием автоматического четырехкружного дифрактометра 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 программы SMART SAINT-Plus [24]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [25] и OLEX2 [26]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*.

Кристаллы соединения **1**: $C_{41}H_{29}O_4F_8Sb$, $M = 859,39 \text{ г/моль}$; $a = 12,787(14)$, $b = 12,957(19)$, $c = 13,726(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 64,27(6)^\circ$, $\beta = 88,18(4)^\circ$, $\gamma = 69,13(6)^\circ$, $V = 1894(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 1,507 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Измерено всего 34719 отражений, 7735 независимых отражений, $\mu = 0,808 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 0,0847$ и $wR_2 0,1523$ (по всем рефлексам), $R_1 0,0578$ и $wR_2 0,1330$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Кристаллы соединения **2**: $C_{70}H_{42}O_8F_{20}Sb_2$, $M = 1634,54 \text{ г/моль}$; $a = 13,68(5)$, $b = 14,03(3)$, $c = 17,95(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 104,75(8)^\circ$, $\beta = 98,65(11)^\circ$, $\gamma = 102,66(13)^\circ$, $V = 3172(15) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 1,712 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Измерено всего 62109 отражений, 14795 независимых отражений, $\mu = 0,969 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 0,1246$ и $wR_2 0,2215$ (по всем рефлексам), $R_1 0,0797$ и $wR_2 0,1798$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Структуры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 2049697 (**1**), 2049698 (**2**) <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Основные длины связей и валентные углы соединений **1, 2** приведены в таблице.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах **1, 2**

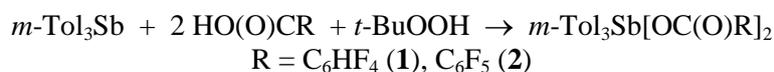
Связь	d , \AA	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–O(1)	2,133(4)	O(1)Sb(1)O(3)	176,95(13)
Sb(1)–O(3)	2,143(4)	C(1)Sb(1)O(1)	91,07(19)
Sb(1)–C(1)	2,105(6)	C(1)Sb(1)O(3)	90,7(2)
Sb(1)–C(11)	2,129(6)	C(1)Sb(1)C(11)	109,6(2)
Sb(1)–C(21)	2,109(6)	C(1)Sb(1)C(21)	138,9(2)
O(1)–C(37)	1,288(6)	C(11)Sb(1)O(1)	89,50(18)
F(3)–C(34)	1,353(8)	C(11)Sb(1)O(3)	87,57(19)
F(1)–C(32)	1,335(7)	C(21)Sb(1)O(1)	90,2(2)
F(2)–C(33)	1,329(8)	C(21)Sb(1)O(3)	90,1(2)
F(4)–C(35)	1,363(8)	C(21)Sb(1)C(11)	111,4(2)
O(2)–C(37)	1,209(7)	C(37)O(1)Sb(1)	113,8(3)
O(3)–C(47)	1,284(7)	C(47)O(3)Sb(1)	113,0(4)
F(7)–C(44)	1,332(9)	C(6)C(1)Sb(1)	122,8(4)
F(6)–C(43)	1,331(10)	C(2)C(1)Sb(1)	115,7(4)
F(5)–C(42)	1,309(8)	O(1)C(37)C(31)	116,3(5)
O(4)–C(47)	1,218(7)	O(2)C(37)O(1)	124,3(5)
F(8)–C(45)	1,331(10)	O(2)C(37)C(31)	119,4(5)

Окончание таблицы

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
2			
Sb(1)–O(3)	2,144(6)	O(3)Sb(1)C(11)	98,1(3)
Sb(1)–O(1)	2,143(6)	O(1)Sb(1)O(3)	178,03(17)
Sb(1)–C(1)	2,085(8)	O(1)Sb(1)C(11)	80,9(3)
Sb(1)–C(11)	2,151(10)	C(1)Sb(1)O(3)	82,6(3)
Sb(1)–C(21)	1,990(7)	C(1)Sb(1)O(1)	96,2(3)
Sb(2)–O(7)	2,227(7)	C(1)Sb(1)C(11)	115,8(3)
Sb(2)–O(5)	2,235(7)	C(21)Sb(1)O(3)	87,8(3)
Sb(2)–C(51)	2,040(10)	C(21)Sb(1)O(1)	94,1(3)
Sb(2)–C(61)	2,057(9)	C(21)Sb(1)C(1)	120,9(3)
Sb(2)–C(71)	1,936(8)	C(21)Sb(1)C(11)	123,3(3)
O(3)–C(47)	1,266(8)	O(7)Sb(2)O(5)	176,98(18)
F(8)–C(44)	1,389(12)	C(51)Sb(2)O(7)	89,5(3)
F(9)–C(45)	1,337(10)	C(51)Sb(2)O(5)	91,7(3)
F(10)–C(46)	1,259(10)	C(51)Sb(2)C(61)	112,4(3)
F(7)–C(43)	1,259(12)	C(61)Sb(2)O(7)	89,5(3)
F(6)–C(42)	1,331(11)	C(61)Sb(2)O(5)	92,6(3)
O(4)–C(47)	1,210(9)	C(71)Sb(2)O(7)	90,0(3)
O(1)–C(37)	1,268(9)	C(71)Sb(2)O(5)	87,1(3)
F(2)–C(33)	1,274(11)	C(71)Sb(2)C(51)	123,4(4)
F(1)–C(32)	1,291(11)	C(71)Sb(2)C(61)	124,2(4)
F(3)–C(34)	1,399(11)	C(47)O(3)Sb(1)	118,2(5)
F(4)–C(35)	1,286(10)	C(37)O(1)Sb(1)	114,6(5)
F(5)–C(36)	1,286(10)	C(97)O(7)Sb(2)	120,3(5)
O(2)–C(37)	1,248(10)	C(87)O(5)Sb(2)	121,2(5)
O(7)–C(97)	1,301(9)	C(2)C(1)Sb(1)	112,7(6)
F(17)–C(93)	1,259(12)	C(6)C(1)Sb(1)	123,5(5)
F(18)–C(94)	1,364(12)	O(3)C(47)C(41)	110,6(6)
F(20)–C(96)	1,257(10)	O(4)C(47)O(3)	124,3(7)
F(16)–C(92)	1,283(13)	O(4)C(47)C(41)	125,0(7)
O(5)–C(87)	1,308(10)	C(16)C(11)Sb(1)	125,4(5)
F(11)–C(82)	1,257(12)	C(12)C(11)Sb(1)	112,6(6)
F(12)–C(83)	1,323(12)	C(26)C(21)Sb(1)	110,9(6)
F(13)–C(84)	1,375(12)	C(22)C(21)Sb(1)	118,7(6)
F(14)–C(85)	1,263(11)	O(1)C(37)C(31)	107,9(6)
F(15)–C(86)	1,325(11)	O(2)C(37)O(1)	125,8(7)
F(19)–C(95)	1,332(13)	O(2)C(37)C(31)	126,2(7)
O(8)–C(97)	1,177(9)	C(56)C(51)Sb(2)	117,4(6)
O(6)–C(87)	1,162(9)	C(52)C(51)Sb(2)	118,2(6)

Обсуждение результатов

В литературе имеются данные о синтезе трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [27], на основе которой получены соединения, являющиеся перспективными для поиска новых биологически активных соединений [28–31]. В настоящей работе из трис(*m*-толил)сурьмы с фторпроизводными бензойной кислоты в присутствии *t*-BuOOH по реакции окислительного присоединения получены неизвестные ранее дикарбоксилаты триарилсурьмы:



Отметим, что продукт реакции трис(*m*-толил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой был перекристаллизован из бензола. По данным PCA, структура **1** содержит сольватную молеку-

Химия элементоорганических соединений

лу бензола. Кристаллическая ячейка соединения **2** содержит две кристаллографически независимые молекулы. Атомы сурьмы в соединениях **1, 2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 1, 2). Интересно, что в кристалле **1** карбоксилатные лиганды находятся в *цис*-положении, тогда как в кристалле **2** – в *транс*-положении.

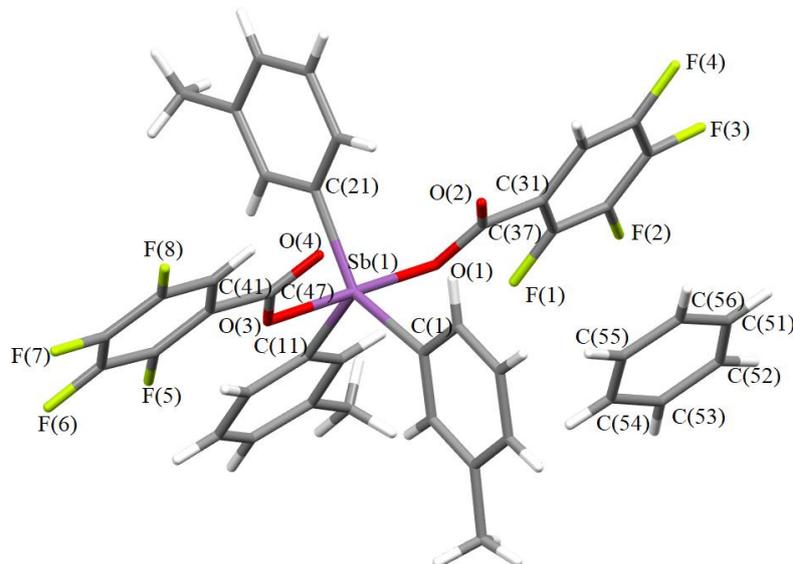


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1** (сольватная молекула бензола не показана)

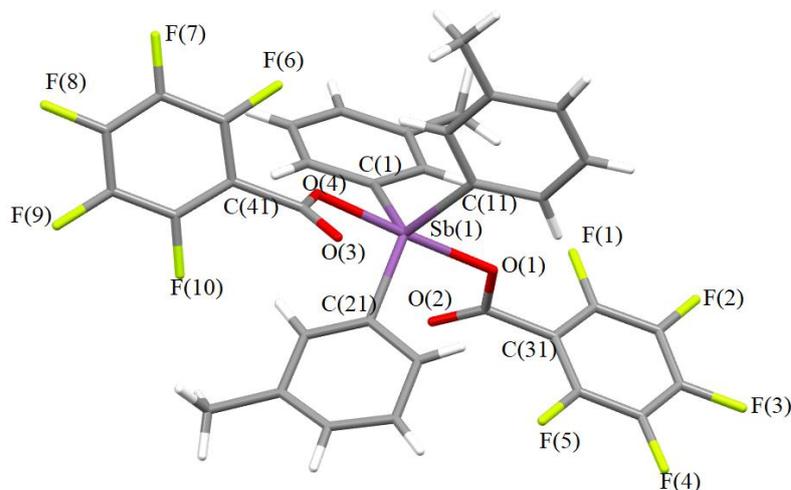


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **2** (показана только одна молекула)

Углы OSbO соединений **1, 2** равны $176,95(13)^\circ$, $178,03(17)^\circ$ соответственно. Суммы углов C-Sb-C в экваториальной плоскости близки к 360° . Аксиальные связи Sb-O равны: 2,133(4), 2,143(4) Å (**1**); 2,144(6), 2,143(6) Å (**2**), экваториальные связи Sb-C составляют 2,105(6)–2,129(6) Å (**1**) и 1,990(7)–2,151(10), 1,936(8)–2,057(9) Å (**2**), что близко к сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов [33]. Внутримолекулярные расстояния C=O...Sb равны: (2,956(10), 2,985(10) Å (**1**), 3,172(11), 3,219(11) Å и 3,099(11)–3,046(11) Å (**2**), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

Структурная организация в кристалле **1** обусловлена короткими контактами C=O...H (2,6 Å) с участием кислорода карбонильной группы и водорода в *орто*-положении толильного заместителя, а также короткими контактами F...H (2,6 Å), образованными фтором в *орто*-положении карбоксилатного лиганда и водородом в *орто*-положении толильного заместителя (рис. 3).

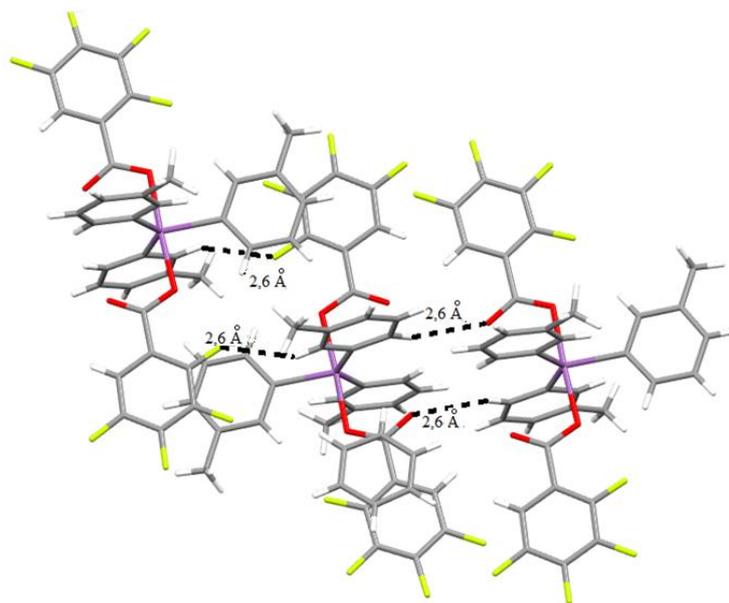


Рис. 3. Короткие контакты в кристалле 1

За счёт коротких контактов между атомом кислорода карбонильной группы и водородом метильной группы толильного заместителя $C=O \cdots H$ (2,3 и 2,4 Å) и коротких контактов $F \cdots H$ (2,6 Å) с участием ароматического водорода толильного заместителя в кристалле 2 реализуется определенный структурный мотив в виде последовательно связанных в цепь молекул. Цепи связаны между собой за счет коротких межмолекулярных контактов типа $F \cdots H$ (2,3 Å), но в отличие от похожего типа связи внутри цепей в данном случае участвуют не ароматические атомы водорода, а атомы водорода метильной группы толильного заместителя (рис. 4).

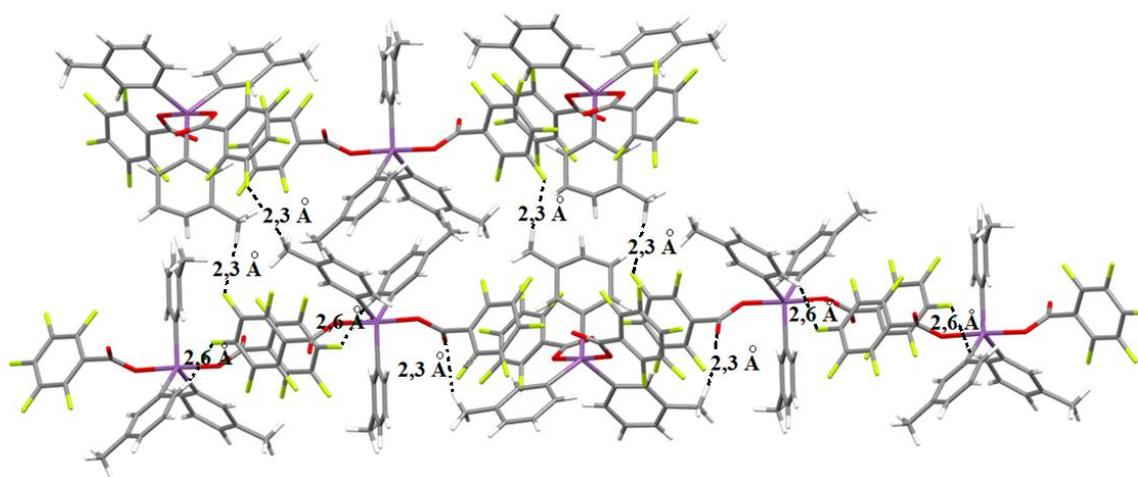


Рис. 4. Короткие контакты в кристалле 2

В ИК-спектрах соединений 1, 2 присутствуют полосы валентных колебаний $C=O$ -групп (1653, 1637 cm^{-1} (1), 1699, 1681 cm^{-1} (2)). Кроме того, ряд очень сильных полос в области 1400–1100 cm^{-1} в ИК-спектрах можно отнести к валентным колебаниям $C-F$ [32]: 1483, 1369 cm^{-1} для соединения 1 и 1334, 1246 cm^{-1} для соединения 2.

Выводы

Таким образом, взаимодействием трис(*m*-толил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной и пентафторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мол.) в эфире синтезированы дикарбоксилаты трис(*m*-толил)сурьмы: $m-Tol_3Sb[OC(O)C_6HF_4]_2$ с выходом 80 % и $m-Tol_3Sb[OC(O)C_6F_5]_2$ с выходом 85 %.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за проведение рентгеноструктурных исследований.

Литература

1. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonyl Diacetate and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski et al. // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
2. Синтез и строение дикротоната трифенилсурьмы / А.В. Гушин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1. – С. 86–90.
3. Синтез и строение бис(1-адамantanкарбоксилата)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
4. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, O.S. Kalistratova et al. // Struct. Chem. – 2016. – V. 27, no. 1. – P. 357–365. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x.
5. Синтез и строение бис(1-адамantanкарбоксилата) три-*m*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1125–1128.
6. Синтез и особенности строения бис(циклопропанкарбоксилата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 1646–1649.
7. Синтез и особенности строения бис(2-нитробензоата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(моногоалогенацетатов) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Д.С. Толстогузов // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 1516–1522.
9. Шарутин, В.В. Синтез и особенности строения дикарбоксилатов трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 481–486. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
10. Синтез и строение дифторида, дихлорида и дибензоата трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 1999–2006.
11. Синтез и строение дикарбоксилатов и диароксидов трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1129–1135.
12. Синтез и строение бис(4-метилбензоата) трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 1789–1792.
13. Шарутин, В.В. Синтез и строение дифталата трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1178–1181. DOI: 10.7868/S0044457X14090177.
14. Шарутин, В.В. Синтез и строение фенилпропионатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Котляров // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 525–528. DOI: 10.7868/S0044457X15040236.
15. Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-оксибензоатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1182–1186. DOI: 10.7868/S0044457X14090189.
16. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.

17. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гушин, Л.К. Прыткова, Д.В. Шашкин и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 1. – С. 95–99.
18. 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 / 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
19. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(4-фторфенилсурьмы: (4- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = CH_2I , C_6F_5 / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Изв. АН. Серия хим. – 2017. – № 4. – С. 707–710.
20. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты трис(4-фторфенил)сурьмы (4- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, C_3H_5 -цикло) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232.
21. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(4-фторфенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1366–1370.
22. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенилсурьмы: (3- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -3,5, CH_2Br , CH_2Cl , $\text{CH}=\text{CHPh}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2018. – Т. 44, № 5. – С. 333–339. DOI: 10.1134/S0132344X18050109.
23. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенилсурьмы: (3- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = CH_2Cl , Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // Журн. неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. 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.
26. OLEX2: a 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.
27. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.
28. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
29. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурина и др. // Журн. неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
30. Шарутин, В.В. Окисление трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом. Строение сольвата $[(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{SbO}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1631–1634. DOI: 10.7868/S0044457X15120211.
31. Артемьева, Е.В. Синтез и строение комплексов $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2)_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2$ (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-2-Br-5}$) / Е.В. Артемьева, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 11. – С. 1184–1190. DOI: 10.1134/S0044457X19110035.
32. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
33. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Поступила в редакцию 23 августа 2021 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *TRIS(M-TOLYL)ANTIMONY DICARBOXYLATES*

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By an oxidative addition reaction the previously unknown *tris(m-tolyl)antimony dicarboxylates* were obtained: *m-Tol*₃Sb[OC(O)C₆H₄]₂ (**1**) with a yield of 80 % and *m-Tol*₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ (**2**) with a yield of 85 %, from *tris(m-tolyl)antimony* with 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic and pentafluorobenzoic acids in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (1:2:1 mol.). The structure of compounds **1** and **2** was established by the X-ray method performed on a Bruker D8 QUEST diffractometer. Crystallographic parameters of the unit cell of compound **1**: the crystal size is 0.65 × 0.22 × 0.11 mm, a = 12.787(14), b = 12.957(19), c = 13.726(16) Å, α = 64.27(6)°, β = 88.18(4)°, γ = 69.13(6)°, V = 1894 (4) Å³, ρ_{calc} = 1.507 g/cm³, Z = 2, space group *P*-1. In the crystal cell of dicarboxylate **1**, there is a molecule of the solvent used for recrystallization (benzene). Parameters of the crystal of compound **2**: the crystal size is 0.46 × 0.39 × 0.3 mm, a = 13.68(5), b = 14.03(3), c = 17.95 (4) Å, α = 104.75 (8)°, β = 98.65 (11)°, γ = 102.66 (13)°, V = 3172 (15) Å³, ρ_{calc} = 1.712 g/cm³, Z = 2, space group *P*-1. The crystal cell of compound **2** contains two crystallographically independent molecules. The antimony atoms in compounds **1**, **2** have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with carboxylate ligands in axial positions. In crystal **1** the carboxylate ligands are in the *cis*-position, whereas in crystal **2** they are in the *trans*-position. In the IR spectra of compounds **1**, **2** the bands at 1653, 1637 cm⁻¹ (**1**) and 1699, 1681 cm⁻¹ (**2**) can be attributed to valence vibrations of the C=O groups. The intense bands in the region of 1400–1100 cm⁻¹ in the IR spectra of dicarboxylates **1**, **2** can be attributed to the valence vibrations of C-F: 1483, 1369 cm⁻¹ for compound **1** and 1334, 1246 cm⁻¹ for compound **2**.

Keywords: dicarboxylates, *tris(m-tolyl)antimony*, 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic acid, pentafluorobenzoic acid, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate and Pentaphenylantimony. *Ohio J. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
2. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhovych R.A., Somov N.V., Shashkin D.V., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dicrotonate]. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*, 2013, no. 1, pp. 86–90. (in Russ.)
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Molokova O.V., Nevmeshkina L.A., Senchurin V.S. *Bis*(1-adamantanecarboxylato)triphenylantimony: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 8, pp. 1242–1248. DOI: 10.1134/S0036023608080160.
4. 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. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x.
5. Shaturin V.V., Shaturina O.K., Senchurin V.S., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tri-*m*-tolylantimony *Bis*(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, pp. 1060–1063. DOI: 10.1134/S0036023611070242.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. Synthesis and Structural Features of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony *Bis*(cyclopropanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 10, pp. 1665–1668. DOI: 10.1134/S1070363212100064.
7. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Zelevets L.E. *Tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony *Bis*(2-nitrobenzoate): Synthesis and Specific Features of the Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 781–784. DOI: 10.1134/S1070328411090089.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. Synthesis and Structure of *Bis*(monohaloacetates) of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 9, pp. 1754–1760. DOI: 10.1134/S1070363214090199.

9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structural Features of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony Dicarboxylates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 4, pp. 326–331. DOI: 10.1134/S0036023614040202.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Akulova E.V. Synthesis and Structure of *Tris*(4-N,N-dimethylaminophenyl)antimony(V) Difluoride, Dichloride, and Dibenzoate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, vol. 78, no. 12, pp. 2344–2352. DOI: 10.1134/S1070363208120098.
11. Shaturin V.V., Senchurin V.S., Shaturina O.K., Chagarova O.V. Synthesis and Structure of *Tris*(4-N,N-dimethylaminophenyl) Antimony(V) Dicarboxylates and Diaroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1064–1070. DOI: 10.1134/S0036023611070254.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. (2011). Synthesis and Structure of *Tris*(4-N,N-dimethylaminophenyl)antimony *Bis*(4-methyl benzoate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 11, pp. 2242–2245. DOI:10.1134/s1070363211110053.
13. Sharutin V. V., Sharutina O. K., Senchurin V. S. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Diphthalate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 947–950. DOI: 10.1134/S0036023614090162.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Phenylpropiolates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 4, pp. 465–468. DOI: 10.1134/S0036023615040221.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony and Triphenylantimony 4-Oxybenzoates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 951–955. DOI: 10.1134/S0036023614090174.
16. 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.
17. Gushchin A.V., Prytkova L.K., Shashkin D.V., Dodonov V.A., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Diakrylate]. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*, 2010, no. 1, pp. 95–99. (in Russ.)
18. 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.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenylantimony) Dicarboxylates: $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = CH_2I , C_6F_5 . *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 707–710. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, or cyclo- C_3H_5 : Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X.
21. Sharutin V. V., Sharutina O. K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 8, pp. 1902–1906. DOI:10.1134/s107036321608020x.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates: $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$, CH_2Br , CH_2Cl , $\text{CH}=\text{CHPh}$]] *Russ. J. Coord. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 333–339. DOI: 10.1134/S0132344X18050109.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = CH_2Cl , Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. 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.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Химия элементоорганических соединений

27. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Synthesis of New Antimony(III) and Bismuth(III) Aryl Compounds: Crystal and Molecular Structure of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1561–1564. DOI:10.1134/s0036023611100196.

28. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. 2-Methoxy-5-bromophenyl Antimony Compounds. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 10, pp. 2102–2105. DOI: 10.1134/S1070363211100100.

29. 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.

30. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Oxidation of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with Tert-butylhydroperoxide: Structure of the Solvate [(5-Br-2-MeOC₆H₃)₃SbO]₂ · C₄H₈O. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 12, pp. 1491–1494. DOI:10.1134/s0036023615120219

31. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Complexes Ar₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-2)₂ · 0.5C₆H₆, Ar₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-3)₂ · 2C₆H₆ and Ar₃Sb(OC(O)CH₂C₆H₄F-3)₂ (Ar = C₆H₃OMe-2-Br-5): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 11, pp. 1410–1417. DOI:10.1134/s0036023619110032.

32. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012. 55 p.

33. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 23 August 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рыбакова, А.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(*m*-толил)сурьмы / А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 91–100. DOI: 10.14529/chem210407

FOR CITATION

Rybakova A.V. Synthesis and Structure of *Tris*(dicarboxylates) (*m*-tolyl)antimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 91–100. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210407
