

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2,5-ДИФТОРБЕНЗОАТА) ТРИС(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ

А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакции окислительного присоединения между *трис*(2-метоксифенил)сурьмой, 2,5-дифторкарбоновой кислотой и гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире получен с выходом 72 % *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**). Соединение идентифицировано методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, в кристалле соединения **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул **а** и **б**, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. В молекулах **а** и **б** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Также в кристалле присутствует сольватная молекула диэтилового эфира, разупорядоченная по двум положениям. Уточненные соотношения вкладов положений составляют 0,50/0,50. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости молекул **1а** и **1б** составляют 359,9(3)° и 359,8(3)° соответственно. Аксиальные углы OSbO составляют 174,60(16)° (**1а**) и 175,51(17)° (**1б**). Выход атома сурьмы из экваториальной плоскости [C₃] составляет 0,040 Å для обеих молекул. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C₃] пропеллерная. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2,097(7)–2,127(6) Å в **1а**, 2,107(7)–2,115(6) Å в **1б**. Расстояния Sb–O (2,112(5), 2,131(5) Å в **1а**, 2,107(5), 2,128(5) Å в **1б**) соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O. Бидентатные карбоксилатные лиганды координируют на атом металла менее симметрично в молекуле **1а**, при этом внутримолекулярные расстояния Sb…O(=C) равны 3,116(7), 3,063(7) Å в **1а**, а в **1б** – 3,120(6), 3,126(7) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O. В молекулах в **1а** и **1б** наблюдаются короткие расстояния между атомами кислорода метокси-групп и атомами сурьмы (3,080(6), 3,138(7), 3,164(4) Å для **1а**, 3,023(6), 3,085(5), 3,194(7) Å для **1б**), что повышает координационное число атома сурьмы. Структура кристалла представлена таким образом, что сольватные молекулы диэтилового эфира, расположенные в одну цепочку вида (…CH₃CH₂OCH₂CH₂…F…)_n, окружены молекулами *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, образующими своего рода оболочку для цепочки из эфирных молекул. Данное взаимодействие обусловлено водородными связями: –OCH(CH₃)–H…F, Et₂O…H_{MeO}–, –OCH₂CH₂–H…F. Молекулы типов **а** и **б** контактируют между собой посредством водородных связей C=O…H_{MeO}–, F…H_{MeO}–, F…H_{Ar} и Sb–O…H_{Ar}. Также в упаковке молекул наблюдаются CН…π-взаимодействия и стэкинг-эффект. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2077192 (**1**), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: *трис*(2-метоксифенил)сурьма, 2,5-дифторбензойная кислота, реакция окислительного присоединения, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Наиболее изученными арильными производными сурьмы являются соединения с фенильными лигандами [1, 2]. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов сурьмы позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами, что приводит к увеличению координационного числа металла и часто влияет на реакционную способность соединений. Однако арильные соединения сурьмы, содержащие в фенильных заместителях такие потенциальные координирующие центры, как атомы азота [3–10] или кислорода [11–25], изучены в меньшей степени.

В настоящей работе впервые синтезирован *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) по реакции окислительного присоединения между *трис*(2-метоксифенил)сурьмой, 2,5-дифторбензойной кислотой и *трет*-бутилгидропероксидом в диэтиловом эфире и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходный реагент – трис(2-метоксифенил)сурьму получали по методике, описанной в монографии [26], из 2-метоксифениллития и трихлорида сурьмы. В работе использовали 2,5-дифторбензойную кислоту производства фирмы «Alfa Aesar».

Синтез (2-МеОС₆Н₄)₃Sb[ОС(О)С₆Н₃F₂-2,5]₂ (1).

Смесь 0,150 г (0,338 ммоль) трис(2-метоксифенил)сурьмы, 0,107 г (0,676 ммоль) 2,5-дифторбензойной кислоты и 0,044 г (0,338 ммоль) 70%-ного водного раствора гидропероксида третичного бутила в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После удаления растворителя получили 0,184 г (72 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. пл. 191 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3076, 3001, 2974, 2947, 2910, 2841, 1664, 1625, 1581, 1483, 1450, 1436, 1423, 1411, 1338, 1313, 1273, 1251, 1244, 1186, 1165, 1126, 1072, 1058, 1018, 979, 939, 904, 893, 858, 823, 806, 794, 758, 692, 669, 605, 574, 543, 505, 476, 441, 418. Найдено, %: С 55,37; Н 3,83. С₃₅Н₂₇F₄O₇Sb. Вычислено, %: С 55,50; Н 3,60.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [27]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [28], OLEX2 [29]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2077192 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

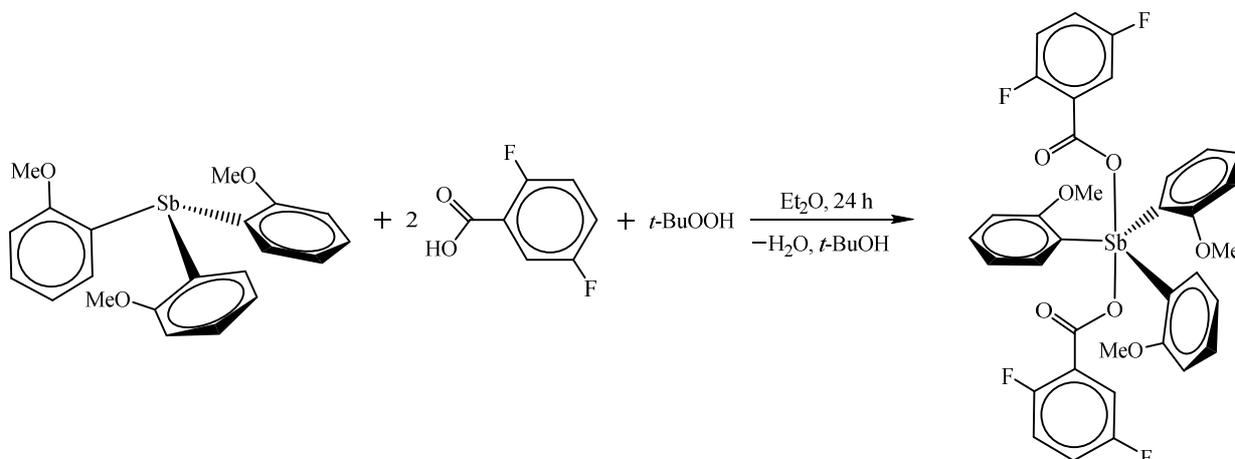
Параметр	Значение
<i>M</i>	757,37
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2/n</i>
<i>a</i> , Å	24,92(4)
<i>b</i> , Å	9,687(19)
<i>c</i> , Å	29,59(5)
α , град.	90
β , град.	106,56(7)
γ , град.	90
<i>V</i> , Å ³	6848(22)
<i>Z</i>	1
ρ (выч.), г/см ³	1,505
μ , мм ⁻¹	0,875
<i>F</i> (000)	3124,0
Размер кристалла, мм	0,19 × 0,17 × 0,05
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,656–55,236
Интервалы индексов отражений	$-32 \leq h \leq 32, -12 \leq k \leq 12, -38 \leq l \leq 38$
Измерено отражений	173678
Независимых отражений	15693 ($R_{\text{int}} = 0,1955$)
Переменных уточнения	901
<i>GOOF</i>	1,017
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0607, wR_2 = 0,1248$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1357, wR_2 = 0,1560$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,88/–0,95

Обсуждение результатов

В данной работе синтез бис(2,5-дифторбензоата) трис(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) осуществлен по реакции окислительного присоединения между трис(2-метоксифенил)сурьмой (полученной

Химия элементоорганических соединений

нами из 2-метоксифениллития и трихлорида сурьмы), 2,5-дифторбензойной кислотой и 70%-ным водным раствором гидропероксида третичного бутила (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире:



Соединение **1** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение соединения подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 476 см^{-1} . Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1665 см^{-1} . Полосы поглощения, характеризующие колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ в арильных и карбоксилатных лигандах, наблюдаются при 1273 , 1252 и 1244 см^{-1} . Валентным колебаниям связей C–F соответствуют две интенсивные полосы поглощения при 1186 и 1314 см^{-1} . Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектре при 2974 см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2841 см^{-1} (симметричные колебания). ИК-спектр соединения **1** также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1582 , 1483 , 1437 см^{-1} . Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3076 см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 823 , 794 и 758 см^{-1} , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1126 , 1072 и 1018 см^{-1} . Отсутствие в ИК-спектре соединения полос поглощения колебаний гидроксильной группы определяет образование связей Sb–O [30–32].

По данным РСА, в кристалле соединения **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул **а** и **б**, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга (рис. 1). В молекулах **а** и **б** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Также в кристалле присутствует сольватная молекула диэтилового эфира, разупорядоченная по двум положениям. Уточненные соотношения вкладов положений составляют 0,50/0,50.

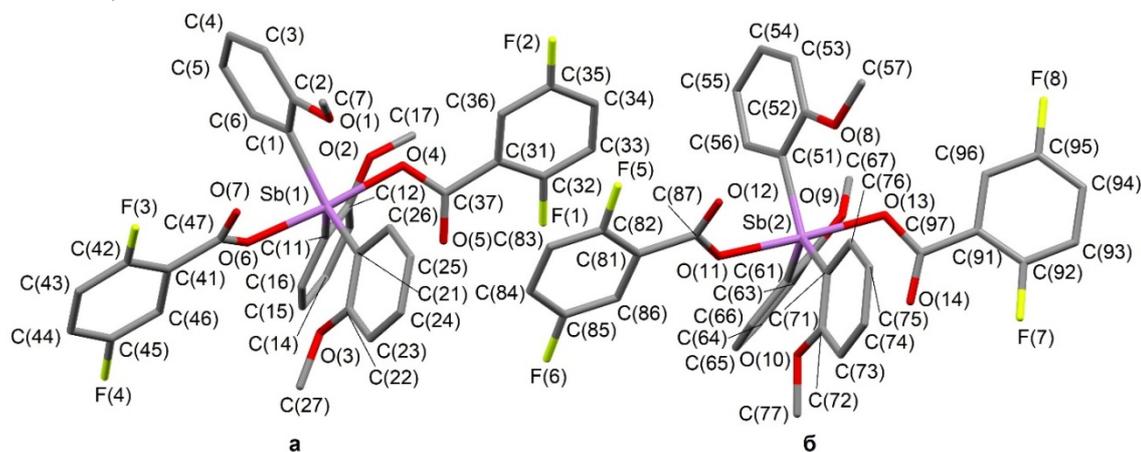


Рис. 1. Строение соединения **1** (атомы водорода и сольватная молекула эфира не указаны)

Суммы углов $CSbC$ в экваториальной плоскости молекул **1a** и **1b** составляют $359,9(3)^\circ$ и $359,8(3)^\circ$ соответственно. Аксиальные углы $OSbO$ составляют $174,60(16)^\circ$ (**1a**) и $175,51(17)^\circ$ (**1b**). Выход атома сурьмы из экваториальной плоскости $[C_3]$ составляет $0,040 \text{ \AA}$ для обеих молекул. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости $[C_3]$ пропеллерная. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец и экваториальной плоскостью составляют $19,04^\circ [C(1)-C(6)]$, $55,68^\circ [C(11)-C(16)]$, $41,96^\circ [C(21)-C(26)]$ (**1a**); $25,31^\circ [C(51)-C(56)]$, $51,33^\circ [C(61)-C(66)]$, $19,17^\circ [C(71)-C(76)]$. Длины связей $Sb-C$ имеют близкие значения: $2,097(7)-2,127(6) \text{ \AA}$ в **1a**, $2,107(7)-2,115(6) \text{ \AA}$ в **1b**. Расстояния $Sb-O$ ($2,112(5)$, $2,131(5) \text{ \AA}$ в **1a**, $2,107(5)$, $2,128(5) \text{ \AA}$ в **1b**) соизмеримы с ковалентными длинами связей $Sb-O$ ($2,05 \text{ \AA}$ [33]).

Известно, что карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты $Sb \cdots O(=C)$ формируются внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до $161,47(6)^\circ$ [1]. Однако в молекулах соединения **1** карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов, которые изменяются в интервалах $110,9(2)-126,4(3)^\circ$ в **1a**, $106,3(3)-127,4(3)^\circ$ в **1b**. Бидентатные карбоксилатные лиганды координируют на атом металла менее симметрично в молекуле **1a**, при этом внутримолекулярные расстояния $Sb \cdots O(=C)$ равны $3,116(7)$, $3,063(7) \text{ \AA}$ в **1a**, а в **1b** – $3,120(6)$, $3,126(7) \text{ \AA}$, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O ($3,58 \text{ \AA}$ [34]).

В молекулах **1a** и **1b** наблюдаются короткие расстояния между атомами кислорода метоксигрупп и атомами сурьмы ($3,080(6)$, $3,138(7)$, $3,164(4) \text{ \AA}$ для **1a**, $3,023(6)$, $3,085(5)$, $3,194(7) \text{ \AA}$ для **1b**), что повышает координационное число атома сурьмы. Для сравнения: в молекуле трис(2-метоксифенил)сурьмы аналогичные расстояния составляют $3,040(4)$, $3,052(3)$ и $3,079(3) \text{ \AA}$ [1].

Очевидно, что невалентные взаимодействия $Sb \cdots OCH_3$ в молекулах соединения **1**, в результате чего возрастает координационное число металла до 10 (5+5), являются причиной необычной ориентации карбоксилатных групп относительно экваториальной плоскости.

Интерес представляет упаковка молекул в кристалле соединения **1**. Структура кристалла представлена таким образом, что сольватные молекулы диэтилового эфира, расположенные в одну цепочку вида $(\cdots CH_3CH_2OCH_2CH_3 \cdots F \cdots)_n$, окружены молекулами бис(2,5-дифторбензоата) трис(2-метоксифенил)сурьмы, образующими своего рода оболочку для цепочки из эфирных молекул. При этом одна молекула эфира взаимодействует с шестью молекулами соединения **1** (2 молекулы типа **a** и 4 молекулы типа **б**) (рис. 2). Данное взаимодействие обусловлено водородными связями: $-OCH(CH_3)-H \cdots F$ ($1,92 \text{ \AA}$) в **1a**, $Et_2O \cdots H_{MeO-}$ ($2,53 \text{ \AA}$), $-OCH_2CH_2-H \cdots F$ ($2,40$, $2,46 \text{ \AA}$) в **1b**. Молекулы типов **a** и **б** контактируют между собой посредством водородных связей $C=O \cdots H_{MeO-}$ ($3,00$, $2,42$, $2,45 \text{ \AA}$), $F \cdots H_{MeO-}$ ($2,51 \text{ \AA}$), $F \cdots H_{Ar}$ ($2,51$, $2,42 \text{ \AA}$) и $Sb-O \cdots H_{Ar}$ ($2,68 \text{ \AA}$). Также в упаковке молекул наблюдаются $CH \cdots \pi$ -взаимодействия и стэкинг-эффект.

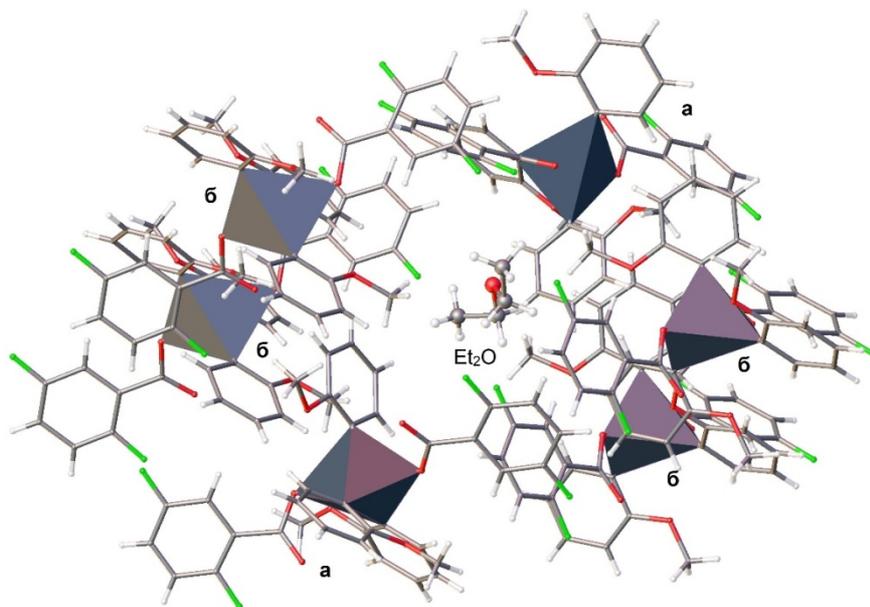


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения **1**

Выводы

Таким образом, взаимодействие *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с 2,5-дифторбензойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**). Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристалле соединения **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул **а** и **б**, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы сурьмы в молекулах **а** и **б** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. В структурах соединений наблюдаются внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ и $\text{Sb}\cdots\text{OCH}_3$. Формирование пространственной структуры кристалла обусловлено образованием водородных связей с участием атомов фтора, кислорода карбонильных, карбоксильных и метокси-групп.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
3. A Novel Organobismuth Compound, 1-[(2-di-*p*-tolylbismuthanophenyl)diazenyl]pyrrolidine, Induces Apoptosis in the Human Acute Promyelocytic Leukemia Cell Line NB4 via Reactive Oxygen Species. / K. Onishi, M. Douke, T. Nakamura et al. // J. Inorg. Biochem. – 2012. – V. 117. – P. 77–84. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.09.009.
4. Palladium(II) Complexes with Chiral Organoantimony(III) Ligands. Solution Behaviour and Solid State Structures. / D. Copolovici, F. Isaia, H.J. Breunig et al. // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 26569–26576. DOI: 10.1039/C4RA03482A.
5. Homoleptic Organometallic Compounds of Heavy Pnictogens. Crystal and Molecular Structure of $[2-(i\text{-Pr}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{M}$ (M = Sb, Bi) / I. Chirca, A. Soran, A. Silvestru et al. // Rev. Roum. Chim. – 2015. – V. 60. – P. 643–650.
6. New Chiral Organoantimony(III) Compounds Containing Intramolecular N → Sb Interactions – Solution Behaviour and Solid State Structures / D. Copolovici, V.R. Bojan, C.I. Rat et al. // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 6410–6418. DOI: 10.1039/C003318A.
7. Synthesis of Sb-Chiral Organoantimony Compounds Having Intramolecular $\text{Sb}\cdots\text{N}$ Interaction and Their Separation into Optically Pure Compounds via *Ortho*-Palladated Benzylamine Complexes / S. Okajima, S. Yasuike, N. Kakusawa et al. // J. Organomet. Chem. – 2002. – V. 656. – P. 234–242. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01622-4.
8. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination / H. Yamamichi, S. Matsukawa, S. Kojima et al. // Heteroat. Chem. – 2011. – V. 22. – P. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
9. Synthesis and Cytostatic Activity of Pt(II) Complexes of Intramolecularly Coordinated Phosphine and Stibine Ligands / T. Reznicek, L. Dostal, A. Ruzicka et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2012. – V. 26, № 5. – P. 237–245. DOI: 10.1002/aoc.2845.
10. Synthesis, Structural Characterization and Antitumor Activity Of 2-(di-*p*-Tolylstibano)- and 2-(di-*p*-Tolylbismuthano)-*N-p*-tolylbenzamide / T. Obata, M. Matsumura, M. Kawahata et al. // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 807. – P. 17–21. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.02.008.
11. Diverse Structures and Remarkable Oxidizing Ability of Triarylbiuthane Oxides. Comparative Study on the Structure and Reactivity of a Series of Triarylpnictogen Oxides / Y. Matano, H. Nomura, T. Hisanaga et al. // Organometallics. – 2004. – V. 23, № 23. – P. 5471–5480. DOI: 10.1021/om0494115.
12. 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. неорг. химии. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1631–1634. DOI: 10.7868/S0044457X15120211.

13. Синтез и особенности строения бис(2-нитробензоата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
14. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
15. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.
16. Шарутин, В.В. Трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма: синтез и реакции окислительного присоединения / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 10. – С. 1577–1582. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.
17. Hirai, M. Squeezing Fluoride out of Water with a Neutral Bidentate Antimony(V) Lewis Acid / M. Hirai, F.P. Gabbai // Angew. Chem., Int. Ed. – 2015. – V. 54, № 4. – P. 1205–1209. DOI: 10.1002/anie.201410085.
18. Matano, Y. Synthesis and First X-ray Structural Analysis of Monomeric Imino- λ^5 -stibanes / Y. Matano, H. Nomura, H. Suzuki // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39, № 7. – P. 1340–1341. DOI: 10.1021/ic991120e.
19. Matano, Y. Synthesis and Structural Comparison of Triaryl(sulfonylimino)pnictoranes / Y. Matano, H. Nomura, H. Suzuki // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41, № 7. – P. 1940–1948. DOI: 10.1021/ic0110575.
20. Синтез и особенности строения бис(циклопропанкарбоксилата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 1646–1649.
21. Шарутин, В.В. Синтез и особенности строения дикарбоксилатов трис(5-бром,2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов // Журн. неорг. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 481–486. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
22. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов и др. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
23. Новые сурьмаорганические соединения $[2,6-(OMe)_2C_6H_3]_3SbO$ и $[2,6-(OMe)_2C_6H_3]_3Sb(NCO)_2 \cdot 0.5(CH_3)_2CO$. Синтез и строение / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак и др. // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 11. – С. 1841–1848.
24. Диазид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы. Синтез и строение / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак и др. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 745–749. DOI: 10.7868/S0044457X18060132.
25. Комплексные соединения сурьмы: $\{[2,6-(OMe)_2C_6H_3]_3SbCH_2C(O)OEt\}_2^+ [Hg_2I_6]^{2-}$ и $\{[2,6-(OMe)_2C_6H_3]_3SbMe\}_2^+ [HgI_4]^{2-} \cdot DMCO$. Синтез и строение / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак и др. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 15–22. DOI: 10.1134/S0044457X19010070.
26. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
28. 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.
29. 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.
30. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
31. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
32. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

33. 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, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru.

Поступила в редакцию 21 июля 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210410

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *TRIS*(2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY *BIS*(2,5-DIFLUOROBENZOATE)

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tris(2-methoxyphenyl)antimony bis(2,5-difluorobenzoate) (**1**) has been obtained by the oxidative addition reaction between *tris*(2-methoxyphenyl)antimony, 2,5-difluorocarboxylic acid and tertiary butyl hydroperoxide in diethyl ether with the 72% yield. The compound has been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, the crystal of compound **1** contains two types of crystallographically independent molecules **a** and **b**, the geometric parameters of which are slightly different. In molecules **a** and **b** the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate ligands in the axial positions. The crystal also contains a solvate molecule of diethyl ether, disordered in two positions. The updated ratios of position contributions are 0.50/0.50. The sums of the CSbC angles in the equatorial plane of molecules **1a** and **1b** are 359.9(3)° and 359.8(3)°, respectively. The OSbO axial angles are 174.60(16)° (**1a**) and 175.51(17)° (**1b**). The antimony atom departs from the equatorial plane [C_3] by 0.040 Å for both molecules. The conformation of the aryl ligands with respect to the equatorial plane [C_3] is propeller-like. The Sb–C bond lengths have close values: 2.097(7)–2.127(6) Å in **1a**, 2.107(7)–2.115(6) Å in **1b**. The Sb–O distances (2.112(5), 2.131(5) Å in **1a**, 2.107(5), 2.128(5) Å in **1b**) are commensurate with the covalent Sb–O bond lengths. Bidentate carboxylate ligands are coordinated to the metal atom less symmetrically in molecule **1a**, while the Sb···O(=C) intramolecular distances are 3.116(7), 3.063(7) Å in **1a**, and 3.120(6) Å, 3.126(7) Å in **1b**, which is less than the sum of the van der Waals radii of the Sb and O atoms. In molecules **1a** and **1b** short distances are observed between the oxygen atoms of the methoxy groups and the antimony atoms (3.080(6), 3.138(7), 3.164(4) Å for **1a**, 3.023(6), 3.085(5), 3.194(7) Å for **1b**), which increases the coordination number of the antimony atom. The structure of the crystal is presented in such a way that the solvate molecules of diethyl ether, arranged in one chain of the form (···CH₃CH₂OCH₂CH₃···F···)_n, are surrounded by molecules of *tris*(2-methoxyphenyl)antimony bis(2,5-difluorobenzoate), forming a shell of sorts for a chain of ether molecules. This interaction is due to hydrogen bonds: –OCH(CH₃)–H···F, Et₂O···H_{MeO}, –OCH₂CH₂–H···F. Molecules of the **a** and **b** types contact each other through hydrogen bonds C=O···H_{MeO}, F···H_{MeO}, F···H_{Ar}, and Sb–O···H_{Ar}. Also, the CH···π interactions and the stacking effect are observed in the packing of molecules. Complete tables of atom coordinates, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2077192 (**1**), deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: *tris*(2-methoxyphenyl)antimony, 2,5-difluorobenzoic acid, oxidative addition reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. 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.
3. Onishi K., Douke M., Nakamura T., Ochiai Y., Kakusawa N., Yasuike S., Kurita J., Yamamoto C., Kawahata M., Yamaguchi K., Yagura T. A Novel Organobismuth Compound, 1-[(2-di-*p*-tolylbismuthanophenyl)diazenyl]pyrrolidine, Induces Apoptosis in the Human Acute Promyelocytic Leukemia Cell Line NB4 via Reactive Oxygen Species. *J. Inorg. Biochem.*, 2012, vol. 117, pp. 77–84. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.09.009.
4. Copolovici D., Isaia F., Breunig H.J., Rat C.I., Silvestru C. Palladium(II) Complexes with Chiral Organoantimony(III) Ligands. Solution Behaviour and Solid State Structures. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 26569–26576. DOI: 10.1039/C4RA03482A.
5. Chirca I., Soran A., Silvestru A., Silvestru C. Homoleptic Organometallic Compounds of Heavy Pnictogens. Crystal and Molecular Structure of [2-(*i*-Pr₂NCH₂)C₆H₄]₃M (M = Sb, Bi). *Rev. Roum. Chim.*, 2015, vol. 60, pp. 643–650.
6. Copolovici D., Bojan V.R., Rat C.I., Silvestru A., Breunig H.J., Silvestru C. New Chiral Organoantimony(III) Compounds Containing Intramolecular N → Sb Interactions – Solution Behaviour and Solid State Structures. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, pp. 6410–6418. DOI: 10.1039/C003318A.
7. Okajima S., Yasuike S., Kakusawa N., Osada A., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J. Synthesis of Sb-Chiral Organoantimony Compounds Having Intramolecular Sb···N Interaction and Their Separation into Optically Pure Compounds via *Ortho*-Palladated Benzylamine Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2002, vol. 656, pp. 234–242. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01622-4.
8. Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S., Ando K., Yamamoto Y. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination. *Heteroat. Chem.*, 2011, vol. 22, pp. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
9. Reznicek T., Dostal L., Ruzicka A., Vinklerek J., Rezacova M., Jambor R. Synthesis and Cytostatic Activity of Pt(II) Complexes of Intramolecularly Coordinated Phosphine and Stibine Ligands. *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, vol. 26, no. 5, pp. 237–245. DOI: 10.1002/aoc.2845.
10. Obata T., Matsumura M., Kawahata M., Hoshino S., Yamada M., Murata Y., Kakusawa N., Yamaguchi K., Tanaka M., Yasuike S. Synthesis, Structural Characterization and Antitumor Activity of 2-(di-*p*-Tolylstibano)- and 2-(di-*p*-Tolylbismuthano)-*N*-*p*-tolylbenzamide. *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 807, pp. 17–21. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.02.008.
11. Matano Y., Nomura H., Hisanaga T., Nakano H., Shiro M., Imahori H. Diverse Structures and Remarkable Oxidizing Ability of Triarylbiomuthane Oxides. Comparative Study on the Structure and Reactivity of a Series of Triarylpnictogen Oxides. *Organometallics*, 2004, vol. 23, no. 23, pp. 5471–5480. DOI: 10.1021/om0494115.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K. *Tris*(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony: Synthesis and Oxidative Addition Reactions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 10, pp. 1901–1905. DOI: 10.1134/S1070363220100138.
17. Hirai M., Gabbai F.P. Squeezing Fluoride out of Water with a Neutral Bidentate Antimony(V) Lewis Acid. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, vol. 54, no. 4, pp. 1205–1209. DOI: 10.1002/anie.201410085.
18. Matano Y., Nomura H., Suzuki H. Synthesis and First X-ray Structural Analysis of Monomeric Imino-λ⁵-stibanes. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 7, pp. 1340–1341. DOI: 10.1021/ic991120e.

19. Matano Y., Nomura H., Suzuki H. Synthesis and Structural Comparison of Triaryl(sulfonylimino)pnictoranes. *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 7, pp. 1940–1948. DOI: 10.1021/ic0110575.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A. Novel Organoantimony Compounds [2,6-(OMe)₂C₆H₃]₃SbO and [2,6-(OMe)₂C₆H₃]₃Sb(NCO)₂·0.5(CH₃)₂CO. Synthesis And Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 11, pp. 2484–2491. DOI: 10.1134/S1070363216110141
24. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V. *Tris*(2,6-dimethoxyphenyl)antimony Diazide: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 6, pp. 781–785. DOI: 10.1134/S0036023618060086.
25. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Kuratev N.V. Antimony Complexes {[2,6-(OMe)₂C₆H₃]₃SbCH₂C(O)OEt}₂⁺[Hg₂I₆]²⁻ and {[2,6-(OMe)₂C₆H₃]₃SbMe}₂⁺[HgI₄]²⁻ · DMSO: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 28–35. DOI: 10.1134/S0036023619010078
26. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyansky N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut* [Methods of the Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow: Nauka, 1976. 483 p.
27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998
28. 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.
29. 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.
30. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
31. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedinenii* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
32. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
33. 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 21 July 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Синтез и строение *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 120–128. DOI: 10.14529/chem210410

FOR CITATION

Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of *Tris*(2-methoxyphenyl)antimony *Bis*(2,5-difluorobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 120–128. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210410