

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАМФОРА-10-СУЛЬФОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

В.В. Красносельская

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и камфора-10-сульфоновой кислоты в бензоле получен и структурно охарактеризован сольват камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot [\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристалла **1** [$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2$, M 1479,07; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,545(13)$, $b = 11,632(13)$, $c = 31,59(2)$ Å; $\alpha = 80,24(3)$ град., $\beta = 80,73(3)$ град., $\gamma = 66,65(6)$ град.; $V = 3487(7)$ Å³; размер кристалла $0,42 \times 0,24 \times 0,23$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-40 \leq l \leq 40$; всего отражений 106218; независимых отражений 15316; R_{int} 0,1156; GOOF 1,129; $R_1 = 0,1301$, $wR_2 = 0,3246$; остаточная электронная плотность $1,59/-3,29$ е/Å³]. В кристалле присутствуют молекулы аренсульфоната тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO 178,1(5), расстояние Sb–O составляет 2,495(12) Å), наряду с тетраэдрическими катионами тетрафенилстибония, камфора-10-сульфонатными анионами и сольватными молекулами бензола. Длины связей Sb–C и S–O в молекуле **1** изменяются в интервалах 2,071(18)–2,124(17) Å и 1,449(13)–1,485(12) Å. Тетраэдрические катионы тетрафенилстибония несколько искажены [CSbC 99,0(6)°–119,0(6)°, расстояния Sb–C равны 2,088(14)–2,175(17) Å], длины связей S–O в анионах составляют 1,425(13)–1,476(11) Å. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ (2,34–2,68 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: камфора-10-сульфоновая кислота, пентафенилсурьма, камфора-10-сульфонат тетрафенилсурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Методы синтеза и особенности строения арильных соединений сурьмы систематизированы и описаны в обзоре [1] и монографии [2]. Из органических производных сурьмы(V), безусловно, наименее распространены и разнообразны соединения общей формулы Ar_4SbX , которые со структурной точки зрения интересны тем, что характер связывания сурьмы с группой X может сильно различаться. Так, в гидрокситетрафенилсурьме Ph_4SbOH длина связи Sb–O равна 2,048 Å [3], в метокситетрафенилсурьме $\text{Ph}_4\text{SbOCH}_3$ – 2,061 Å [4], в бензилокситетрафенилсурьме $\text{Ph}_4\text{SbOCH}_2\text{Ph}$ – 2,092 Å [5], что близко к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров связи. В других соединениях подобного состава связь Sb–X характеризуется как координационная, поскольку указанное расстояние существенно превышает сумму ковалентных радиусов атомов, например, в нитрате тетра(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbNO}_3$ оно составляет 2,680 Å [6], в бензоилцианамиде тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbN}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ расстояние Sb–N равно 2,67 Å [7]. И наконец, существуют ионные соединения, состоящие из катионов $[\text{Ar}_4\text{Sb}]^+$ и анионов X^- , в которых отрицательный заряд делокализован (например, кислый сульфат тетрафенилсурьмы, хлорат тетрафенилсурьмы, перхлорат тетрафенилсурьмы и др. [2]).

Аренсульфоновые кислоты относятся к сильным кислотам (по кислотности сравнимы с серной кислотой). Неплоское тетраэдрическое строение сульфогруппы исключает π, π -сопряжение с бензольным ядром. Взаимодействие является индукционным и приводит к тому, что электрофильная сульфогруппа вызывает смещение электронов ароматического ядра. Наличие трех атомов кислорода обеспечивает эффективную делокализацию заряда в группе SO_3 и стабилизацию аниона,

поэтому связь Sb–O в аренсульфонатах тетраарилсурьмы $\text{Ar}_4\text{SbOSO}_2\text{R}$ имеет ионный характер. Расположение катиона и аниона в кристаллической ячейке, а также расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}$ (при наличии координации аниона и катиона) определяется влиянием факторов, обеспечивающих минимум энергии кристаллической решетки в целом [8–18].

Настоящая работа посвящена синтезу и установлению строения сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^-2\text{PhH}$ (**1**).

Экспериментальная часть

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температура плавления измерена на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [19]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [20] и OLEX2 [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Синтез сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^-2\text{PhH}$ (1**).** Смесь 0,357 г (0,7 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,163 г (0,7 ммоль) камфора-10-сульфоновой кислоты в 15 мл бензола нагревали до образования прозрачного раствора, добавляли 2 мл октана и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. При концентрировании раствора выделялись кристаллы, которые сушили и взвешивали. Получили 0,464 г (84 %) неокрашенных кристаллов **1** с т. разл. $201\text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3852, 3625, 3466, 2940, 2360, 1743, 1417, 1396, 1283, 1260, 1217, 1212, 1183, 1160, 1112, 1070, 1044, 966, 850, 808, 795, 770, 710, 694, 688, 621, 612, 588, 520, 507, 492, 428.

Найдено, %: С 64,79; Н 5,62. Для $\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 64,90; Н 5,54.

Таблица 1

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

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2$
M	1479,07
T , К	293
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P-1$
a , $\text{\AA}$	10,545(13)
b , $\text{\AA}$	11,632(13)
c , $\text{\AA}$	31,59(3)
α , $^\circ$	80,24(3)
β , $^\circ$	80,73(3)
γ , $^\circ$	66,65(6)
V , $\text{\AA}^3$	3487(7)
Z	2
$\rho(\text{выч.})$, г/см^3	1,409
μ , мм^{-1}	0,891

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
$F(000)$	1520,0
Размер кристалла, мм	$0,42 \times 0,24 \times 0,23$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,82–55,666
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -40 \leq l \leq 40$
Измерено отражений	106218
Независимых отражений	15316
R_{int}	0,1156
Переменных уточнения	865
GOOF	1,129
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1301, wR_2 = 0,3246$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1666, wR_2 = 0,3398$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,59/–3,29

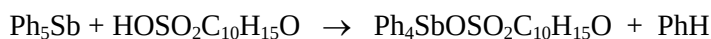
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–C(11)	2,099(16)	O(1)Sb(1)C(21)	178,1(5)
Sb(1)–C(31)	2,077(14)	C(11)Sb(1)C(21)	98,6(6)
Sb(1)–C(21)	2,124(17)	C(31)Sb(1)C(11)	114,5(6)
Sb(1)–C(1)	2,071(18)	C(31)Sb(1)C(21)	100,5(6)
Sb(1)–O(1)	2,495(12)	C(11)Sb(1)C(1)	120,5(7)
S(1)–O(1)	1,485(12)	C(1)Sb(1)C(31)	117,1(8)
S(1)–O(2)	1,450(11)	C(1)Sb(1)C(21)	99,0(7)
S(1)–O(3)	1,449(13)	C(1)Sb(1)O(1)	82,4(7)
Sb(2)–C(61)	2,102(14)	C(61)Sb(2)C(51)	99,0(6)
Sb(2)–C(41)	2,088(14)	C(41)Sb(2)C(61)	114,4(6)
Sb(2)–C(51)	2,175(17)	C(41)Sb(2)C(51)	100,0(6)
Sb(2)–C(71)	2,090(12)	C(41)Sb(2)C(71)	118,3(6)
S(2)–O(5)	1,476(11)	C(71)Sb(2)C(61)	119,0(6)
S(2)–O(7)	1,429(13)	C(71)Sb(2)C(51)	100,0(6)
S(2)–O(6)	1,425(13)	O(5)S(2)C(110)	106,8(7)

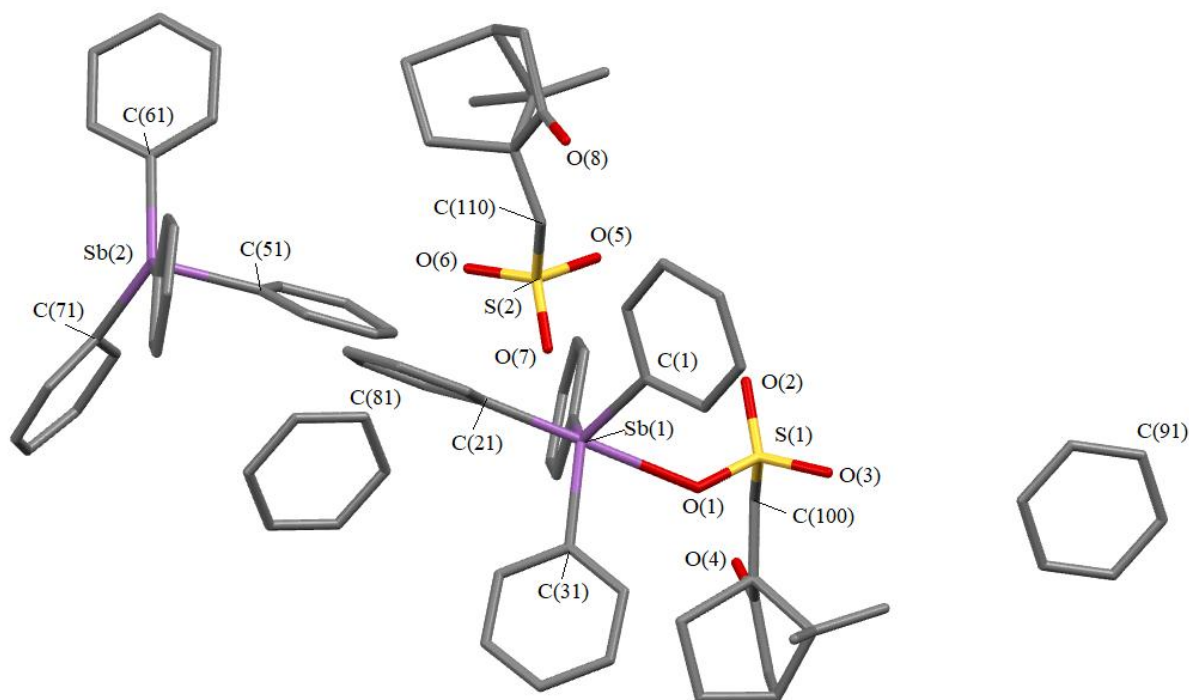
Обсуждение результатов

Найдено, что продуктом реакции пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой кислотой в бензоле является камфора-10-сульфонат тетрафенилсурьмы, который выделен из реакции в форме сольвата с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot [\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- \cdot 2\text{PhH}$ (**1**) с выходом 84 %:



Бесцветные прозрачные кристаллы, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимые в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане, выделялись из реакционной смеси в течение 24 ч.

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют молекулы аренсульфоната тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO равен $178,1(5)^\circ$, расстояние Sb–O составляет $2,495(12) \text{\AA}$, что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов кислорода и сурьмы ($2,14 \text{\AA}$ [22], но меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов ($3,7 \text{\AA}$ [23]), наряду с тетраэдрическими катионами тетрафенилстибония, камфора-10-сульфонатными анионами и сольватными молекулами бензола (см. рисунок).



Строение соединения 1

Длины связей Sb–C и S–O в молекуле **1** изменяются в интервалах 2,071(18)–2,124(17) Å и 1,449(13)–1,485(12) Å. Тетраэдрические катионы тетрафенилстибония несколько искажены [CSbC 99,0(6)°–119,0(6)°, расстояния Sb–C равны 2,088(14)–2,175(17) Å], длины связей S–O в анионах составляют 1,425(13)–1,476(11) Å. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа S=O $\cdots$ H–C 2,34–2,68 Å.

Известно, что ИК-спектры сульфоновых кислот содержат характерные полосы поглощения: 1260–1150 см^{–1} (сильная полоса) и 1080–1010 см^{–1} (полоса средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Отмечено, что первая из этих полос обычно расщепляется, а положение полосы в интервале 1080–1010 см^{–1} практически не зависит от строения кислоты. ИК-спектры комплекса **1** также содержат характерные для сульфогрупп полосы поглощения: 1260 см^{–1}, 1112 см^{–1} и 1044 см^{–1}. Очевидно, что смещение последней полосы в сторону меньших частот предполагает удлинение связей S=O и выравнивание трех связей в группе SO₃, что и наблюдается в аренсульфонатном анионе (длины связей S–O составляют 1,485(12), 1,476(11), 1,450(11), 1,449(13), 1,429(13), 1,425(13) Å). В ИК-спектре присутствует характерное колебание для C=O полос поглощения 1750–1700 см^{–1} (сильная полоса).

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой кислотой в бензоле приводит к образованию сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы, в кристалле которого имеются молекулы, ионные пары и сольватные молекулы бензола. Тетраэдрическая координация атома сурьмы в катионе искажена, в молекулах атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода сульфонатной группы в аксиальном положении.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за помощь в работе над публикацией и рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1**.

Литература

1. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
3. Beauchamp, A.L. Molecular Structure of Tetraphenylantimony Hydroxide / A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, № 2. – P. 297–301. DOI: org/10.1021/ja01030a015.
4. Crystal and Molecular Structures of Methoxytetraphenylantimony and Dimethoxytriphenylantimony / K. Shen, W.E. McEwen, S.J. La Placa et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 7. – P. 1718–1723. DOI: org/10.1021/ja01009a009.
5. Взаимодействие пентафенилфосфорана с параформом / В.В. Жидков, В.В. Шарутин, В.К. Бельский и др. // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 2. – С. 251–256.
6. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
7. Пономарева, В.В. Бензоилцианамиды органических производных олова(IV) и сурьмы(V) / В.В. Пономарева, К.В. Домасевич, В.В. Скопенко // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 11. – С. 1863–1868.
8. Ruther, R. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystall Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 295, № 1. – P. 21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2.
9. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. хим. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1531–1535.
10. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С. 1979–1981.
11. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1311–1314.
12. Синтез и строение новой кристаллической модификации 4-метилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, В.С. Сенчурин и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 577–580.
13. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 336–340.
14. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
15. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфопенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
16. Шарутин, В.В. Кристаллические модификации бензолсульфоната тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 11. – С. 1454–1457. DOI: 10.7868/S0044457X13110196.
17. Pan, B. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds / B. Pan, F.P. Gabbai // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 27. – P. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem.-Eur. J. – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7912. DOI: org/10.1002/chem.201406469.
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.

21. 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.
22. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
23. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Красносельская Вероника Валерьевна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Kveronikavalerevna@mail.ru

Поступила в редакцию 10 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220204

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY CAMPHOR-10-SULFONATE

V.V. Krasnoselskaya, Kveronikavalerevna@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylantimony camphor-10-sulfonate solvate with benzene $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- 2\text{PhH}$ (**1**) has been obtained by interaction of equimolar quantities of pentaphenylantimony and camphor-10-sulfonic acid in benzene; then it has been structurally characterized. According to X-ray structural analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD – detector, MoK_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator), crystal **1** has the following parameters: $[\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2]$, M 1479.07; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 10.545(13)$, $b = 11.632(13)$, $c = 31.59(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 80.24(3)^\circ$, $\beta = 80.73(3)^\circ$, $\gamma = 66.65(6)^\circ$; $V = 3487(7) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.42 \times 0.24 \times 0.23 \text{ mm}$; reflection index intervals $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-40 \leq l \leq 40$; total reflections 106218; independent reflections 15316; R_{int} 0.1156; GOOF 1.129; $R_1 = 0.1301$, $wR_2 = 0.3246$; residual electron density $1.59/-3.29 \text{ e/\AA}^3$. The tetraphenylantimony arenesulfonate molecules are present in the crystal, in which the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the carbon and oxygen atoms in axial positions (the CSbO angle is $178.1(5)^\circ$, the $\text{Sb}-\text{O}$ distance is $2.495(12) \text{ \AA}$), along with the tetrahedral tetraphenylstibonium cations, the camphor-10-sulfonate anions, and the solvating molecules of benzene. The $\text{Sb}-\text{C}$ and $\text{S}-\text{O}$ bond lengths in molecule **1** vary in intervals of $2.071(18)$ – $2.124(17) \text{ \AA}$ and $1.449(13)$ – $1.485(12) \text{ \AA}$. The tetrahedral tetraphenylstibonium cations are slightly distorted [the CSbC angles are $99.0(6)$ – $119.0(6)^\circ$, the $\text{Sb}-\text{C}$ distances are $2.088(14)$ – $2.175(17) \text{ \AA}$], the $\text{S}-\text{O}$ bonds in anions are $1.425(13)$ – $1.476(11) \text{ \AA}$. The structural organization in crystal **1** is caused by weak intermolecular contacts of the $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ type (2.34 – $2.68 \text{ \AA}$). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structure **1** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: camphor-10-sulfonic acid, pentaphenylantimony, tetraphenylantimony camphor-10-sulfonate, synthesis, structure, X-ray structural analysis.

References

1. 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, p. 663. DOI: org/10.1134/S1070328420100012.

2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p. (in Russ.).
3. Beauchamp A.L., Bennett M.J., Cotton F.A. Molecular Structure of Tetraphenylantimony Hydroxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, no. 2, pp. 297–301. DOI: org/10.1021/ja01030a015.
4. Shen K., McEwen W.E., La Placa S.J., Hamilton W.C., Wolf A.P. Crystal and Molecular Structures of Methoxytetraphenylantimony and Dimethoxytriphenylantimony. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 7, pp. 1718–1723. DOI: org/10.1021/ja01009a009.
5. Zhidkov V.V., Sharutin V.V., Belsky V.K., Magomedova N.S. [Interaction of Pentaphenylphosphorane with Paraform]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1995, vol. 65, no. 2, pp. 251–256. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Y., Starichenko V.F., Fokin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-*p*-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2001, vol. 27, no. 6, pp. 423–427. DOI: 10.1023/A:1011335724711.
7. Ponomareva V.V., Domasevich K.V., Skopenko V.V. [Benzoylcyanamides of Organic Derivatives of Tin(IV) and Antimony(V)]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1995, vol. 40, no. 11, pp. 1836–1868. (in Russ.)
8. Ruther R., Huber F., Preut H.. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no. 1, pp. 21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. Tetra- and Triphenylantimony Sulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1438–1442.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kharsika A.N., Bel'skii V.K. Synthesis and Structure of Tetra-*p*-Tolylantimony *p*-Toluenesulfonate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 12, pp. 1892–1894.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kovaleva T.A., Bel'sky V.K. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 2,4-Dimethylbenzenesulfonate]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 8, pp. 1311–1314. (in Russ.)
12. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Senchurin V.S., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Synthesis and Structure of New Crystal Modification of Tetraphenylantimony 4-Methylbenzenesulfonate. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 8, pp. 540–543. DOI: org/10.1023/A:1019749427770.
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S. Tetra-*p*-Tolylantimony 4-Methylbenzenesulfonate: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 5, pp. 312–316. DOI: org/10.1023/A:1023667500059.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCC.0000011636.28262.d3.
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Organoantimony and Organobismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Crystalline Modifications of Tetra-(*p*-tolyl)antimony Benzene Sulfonate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1302–1305. DOI: 10.1134/S0036023613110181
17. Pan B., Gabbai F.P. [Sb(C₆F₅)₄][B(C₆F₅)₄]: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 27, pp. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of Ph₄Sb(OTf) and Ph₃Sb(OTf)₂ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7912. DOI: org/10.1002/chem.201406469.
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.

21. 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.

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

23. 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 10 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Красносельская, В.В. Синтез и строение камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Красносельская // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 33–40. DOI: 10.14529/chem220204

FOR CITATION

Krasnoselskaya V.V Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Camphor-10-sulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 33–40. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220204
