

РЕАКЦИИ ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Д.Р. Галиуллина, А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-ToI}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**1**) синтезирован из эквивалентных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в бензоле при комнатной температуре. Нагревание исходных реагентов при мольном 1:2 в кипящем бензоле (1 ч) приводит к образованию *бис*(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-ToI}_3\text{Sb[OC(O)CH}_2\text{Cl]}_2$ (**2**). При комнатной температуре реакция протекает с образованием аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой $p\text{-ToI}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HOOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**3**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), атомы сурьмы в кристаллах **1** (сольват с бензолом) $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Sb}]$, $M 657,85$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 15,540(5)$, $b = 18,925(9)$, $c = 11,639(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90$, $\beta = 109,046(12)$, $\gamma = 90$ град.; $V = 3236(2) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,52 \times 0,34 \times 0,24$ мм; интервалы индексов отражений $-20 \leq h \leq 20$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 194800; независимых отражений 8200; $R_{int} 0,0383$; $GOOF 1,035$; $R_1 = 0,0286$, $wR_2 = 0,0726$; остаточная электронная плотность $0,68/-0,88 \text{ e/\AA}^3$, **2** $[\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}]$, $M 582,10$; сингония триклинная, группа симметрии $P\bar{1}$; параметры ячейки: $a = 10,301(7)$, $b = 11,674(8)$, $c = 12,839(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 106,82(3)$, $\beta = 104,09(4)$, $\gamma = 108,56(3)$ град.; $V = 1301,8(15) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,5 \times 0,35 \times 0,25$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 49027; независимых отражений 6552; $R_{int} 0,0337$; $GOOF 1,156$; $R_1 = 0,0600$, $wR_2 = 0,1798$; остаточная электронная плотность $2,16/-2,14 \text{ e/\AA}^3$, **3** $[\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}]$, $M 674,23$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,74(5)$, $b = 18,95(7)$, $c = 13,98(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$, $\beta = 96,3(2)$, $\gamma = 90,00$ град.; $V = 3092(22) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,28 \times 0,16 \times 0,07$ мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 76298; независимых отражений 6867; $R_{int} 0,1695$; $GOOF 1,077$; $R_1 = 0,0623$, $wR_2 = 0,1311$; остаточная электронная плотность $1,03/-0,70 \text{ e/\AA}^3$, имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют $179,25(7)$ и $179,28(7)^\circ$ для **1**, $174,99(15)^\circ$ для **2**, $178,60(17)^\circ$ для **3**). Расстояния Sb–O составляют $2,2613(18) \text{ \AA}$ для **1**, $2,151(4)$ и $2,160(4) \text{ \AA}$ для **2** и $2,405(9) \text{ \AA}$ для **3**. Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ($2,110(2)$ – $2,128(2) \text{ \AA}$ для **1**, $2,107(5)$ – $2,112(5) \text{ \AA}$ для **2**, $2,060(8)$ – $2,205(9) \text{ \AA}$ для **3**). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$ ($2,68$ – $2,68 \text{ \AA}$ для **1**, $2,56$ – $2,63 \text{ \AA}$ для **2**, $2,23$ – $2,71 \text{ \AA}$ для **3**). В кристаллах **1** и **3** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl} \cdots \text{H}$ ($2,87$ – $2,88 \text{ \AA}$ и $2,80$ – $2,89 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159564 для **1**, № 2127828 для **2**, № 2142928 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: хлоруксусная кислота, пента(*пара*-толил)сурьма, хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма, аддукт хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

К настоящему времени известны эффективные методы синтеза фенильных производных сурьмы общей формулы Ph_4SbX , среди которых следует выделить их получение из пентафенилсурьмы и кислоты HX [1]. Так, описаны реакции пентафенилсурьмы с сульфоновыми кислотами [2–4], фенолами [5, 6], карбоновыми кислотами [7–10], β -дикетонами [11, 12], оксимами [13, 14].

Химия элементоорганических соединений

При избытке кислоты (2 моль) могут образовываться аддукты, например, $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ или $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ [15].

Стоит отметить, что при взаимодействии пентафенилсурьмы и кислоты НХ, как правило, происходит отщепление только одной фенильной группы от атома сурьмы. В то же время показано, что взаимодействие диоксима метилендициклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90 °С, 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы], в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками Ph_3Sb [16]. При взаимодействии оксима ацетофенона с пента(*пара*-толил)сурьмой и оксима циклогексанона с пентафенилсурьмой (1:1 мольн.) при нагревании реакционной смеси в течение часа на водяной бане образовывался бис(ацетофеноноксимат) три(*пара*-толил)сурьмы (выход 89 %) и бис(циклогексаноксимат) трифенилсурьмы (выход 66 %). Если же реакцию проводили при комнатной температуре, то выделяли соответственно бензофеноноксимат тетра(*пара*-толил)сурьмы (выход 93 %) и циклогексаноксимат тетрафенилсурьмы (выход 70 %) [17]. Неожиданный результат был получен авторами [18] в реакции пентафенилсурьмы с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле, когда в качестве основного продукта была выделена бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$.

Весьма эффективным методом синтеза карбоксилатов тетраарилсурьмы является их получение по реакции перераспределения радикалов из пентаарилсурьмы и дикарбоксилата триарилсурьмы [19, 20].

В продолжение исследования реакционной способности пента(*пара*-толил)сурьмы с кислотами изучено ее взаимодействие с хлоруксусной кислотой в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез сольвата хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с бензолом (1). Смесь 0,577 г (1,0 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,094 г (1,0 ммоль) хлоруксусной кислоты в 15 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 12 ч, добавляли 2 мл октана и медленно удаляли растворитель (24 ч). Получили 0,58 г (88 %) неокрашенных кристаллов сольвата **1** с бензолом с т. разл. 109 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3061, 3034, 2960, 2916, 2862, 1639, 1491, 1481, 1391, 1362, 1331, 1252, 1223, 1188, 1061, 1015, 934, 922, 797, 773, 675, 571, 481. Найдено: С 65,59; Н 5,54. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 65,65; Н 5,47.

Синтез бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьмы (2). Смесь 0,253 г (0,5 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,189 г (1,0 ммоль) хлоруксусной кислоты в 15 мл бензола нагревали до образования прозрачного раствора, добавляли 2 мл октана и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Получили 0,27 г (82 %) неокрашенных кристаллов **2** с т. разл. 115 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3017, 2954, 2922, 1684, 1589, 1490, 1448, 1395, 1219, 1211, 1186, 1165, 1119, 1063, 1009, 934, 827, 795, 694, 677, 515, 482. Найдено: С 51,38; Н 4,37. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 51,54; Н 4,29.

Проведение реакции при комнатной температуре приводило к образованию аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой (**3**) (84 %), неокрашенных кристаллов с т. разл. 106 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3013, 2959, 2918, 2864, 1714, 1645, 1591, 1578, 1491, 1447, 1402, 1354, 1331, 1244, 1188, 1114, 1063, 1040, 1015, 920, 841, 797, 775, 687, 637, 571, 486, 422. Найдено: С 56,85; Н 4,99. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 56,97; Н 4,90.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе «Carlo Erba CHNS-O EA 1108». Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [22] OLEX2 [23]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода

уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эвк}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{ClSb}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$
M	657,85	528,10	674,23
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	15,540(5)	10,301(7)	11,74(5)
$b, \text{Å}$	18,925(9)	11,674(8)	18,95(7)
$c, \text{Å}$	11,639(4)	12,839(9)	13,98(6)
$\alpha, ^\circ$	90	106,82(3)	90,00
$\beta, ^\circ$	109,046(12)	104,09(4)	96,3(2)
$\gamma, ^\circ$	90	108,56(15)	90,00
$V, \text{Å}^3$	3236(2)	1301,8(15)	3092(22)
Z	4	2	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,350	1,485	1,448
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,964	1,292	1,099
$F(000)$	1344,0	584,0	1368,0
Размер кристалла, мм	$0,52 \times 0,34 \times 0,24$	$0,5 \times 0,35 \times 0,25$	$0,28 \times 0,16 \times 0,07$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,678–57	5,786–56,998	5,864–56,998
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	194800	49027	76298
Независимых отражений	8200	6552	6867
R_{int}	0,0383	0,0337	0,1695
Переменных уточнения	354	292	357
GOOF	1,035	1,156	1,077
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0286,$ $wR_2 = 0,0726$	$R_1 = 0,0600,$ $wR_2 = 0,1798$	$R_1 = 0,0623,$ $wR_2 = 0,1311$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0380,$ $wR_2 = 0,0726$	$R_1 = 0,0634,$ $wR_2 = 0,1819$	$R_1 = 0,1270,$ $wR_2 = 0,1570$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,68/–0,88	2,16/–2,14	1,03/–0,70

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1–3

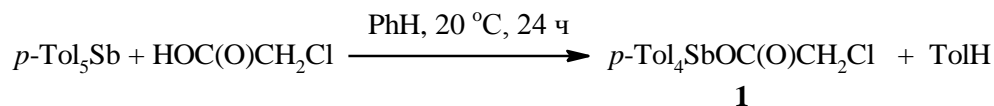
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–O(1)	2,2616(17)	O(1)Sb(1)C(31)	179,26(7)
Sb(1)–C(21)	2,115(2)	C(11)Sb(1)C(21)	128,65(8)
Sb(1)–C(31)	2,169(2)	C(11)Sb(1)C(1)	110,69(8)
Sb(1)–C(11)	2,111(2)	C(21)Sb(1)C(1)	117,32(8)
Sb(1)–C(1)	2,127(2)	C(21)Sb(1)O(1)	83,80(8)
O(1)–C(8)	1,267(3)	C(11)Sb(1)O(1)	84,33(8)
O(2)–C(8)	1,224(3)	C(21)Sb(1)C(31)	95,76(8)
Sb(1)⋯O(2)	3,335(2)	C(1)Sb(1)O(1)	83,65(8)
2			
Sb(1)–O(1)	2,170(5)	O(1)Sb(1)O(3)	175,19(18)
Sb(1)–O(3)	2,155(5)	C(21)Sb(1)C(1)	110,8(2)
Sb(1)–C(21)	2,193(3)	C(1)Sb(1)C(11)	136,1(3)
Sb(1)–C(1)	2,110(6)	C(21)Sb(1)C(11)	113,1(2)

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–C(11)	2,113(6)	C(21)Sb(1)O(1)	87,4(2)
Cl(1)–C(9)	1,760(8)	C(21)Sb(1)O(3)	88,1(2)
Cl(2)–C(19)	1,787(11)	C(1)Sb(1)O(1)	91,1(2)
O(1)–C(8)	1,208(8)	C(11)Sb(1)O(3)	89,9(2)
O(2)–C(8)	1,238(8)	C(1)Sb(1)O(3)	92,0(2)
Sb(1)⋯O(2)	3,056(5)	C(11)Sb(1)O(1)	90,3(2)
Sb(1)⋯O(4)	3,076(8)	O(2)C(8)O(1)	127,7(6)
3			
Sb(1)–O(1)	2,405(9)	O(1)Sb(1)C(31)	178,59(17)
Sb(1)–C(31)	2,188(10)	C(31)Sb(1)C(21)	114,7(4)
Sb(1)–C(21)	2,192(10)	C(31)Sb(1)C(11)	82,0(3)
Sb(1)–C(1)	2,061(8)	C(21)Sb(1)C(11)	129,3(3)
Sb(1)–C(11)	2,204(9)	C(1)Sb(1)C(31)	96,3(3)
O(1)–C(8)	1,257(9)	O(1)Sb(1)C(1)	85,1(3)
O(2)–C(8)	1,217(8)	C(1)Sb(1)C(21)	101,2(3)
Sb(1)–C(1)	2,060(8)	C(1)Sb(1)C(11)	125,2(3)
Sb(1)⋯O(2)	3,43(1)	O(2)C(8)O(1)	124,4(7)

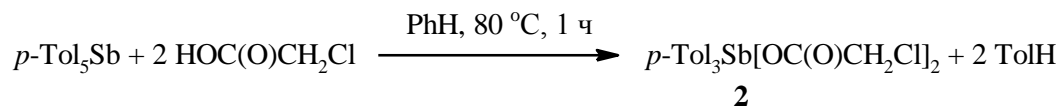
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159564 для **1**, № 2127828 для **2**, № 2142928 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

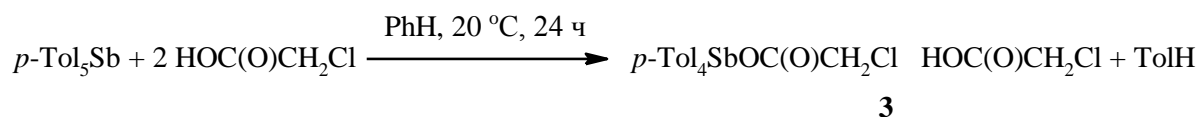
Нами найдено, что продуктом реакции эквимольных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в бензоле при комнатной температуре является хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы (88 %):



При непродолжительном нагревании реакционной смеси нами была получена с малым выходом бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма (**2**), поэтому мы исследовали взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с избыточным количеством хлоруксусной кислоты в бензоле при нагревании. Нами установлено, что продуктом реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в кипящем бензоле (мольное соотношение 1:2, 1 ч) является бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма, которую выделяли после перекристаллизации из смеси бензол-октан (2:1 объемн.) в виде бесцветных кристаллов с выходом 82 %:



Найдено, что проведение указанной выше реакции (1:2 мольн.) при комнатной температуре в течение 24 ч приводит к образованию аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой:



Прозрачные бесцветные кристаллы **1–3**, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане.

По данным РСА, в **1–3** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения. Аксиальные углы OSbC в **1** и **3** составляют $179,25(7)^\circ$ и $178,60(17)^\circ$ соответственно, угол OSbO в **2** равен $174,99(15)^\circ$ (рис. 1–3). Молекула соединения **1** выделена в форме сольвата с молекулой бензола.

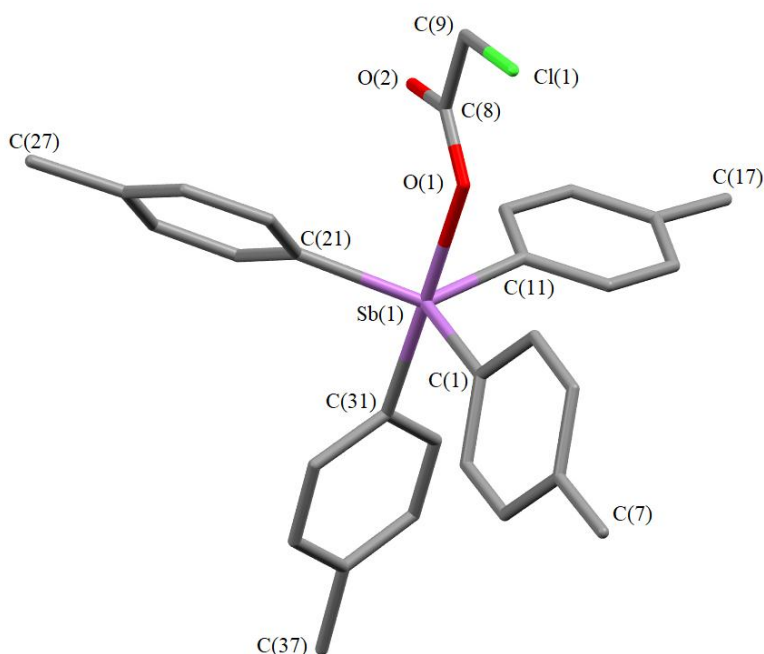


Рис. 1. Строение соединения **1** (атомы водорода и сольватная молекула бензола не приведены)

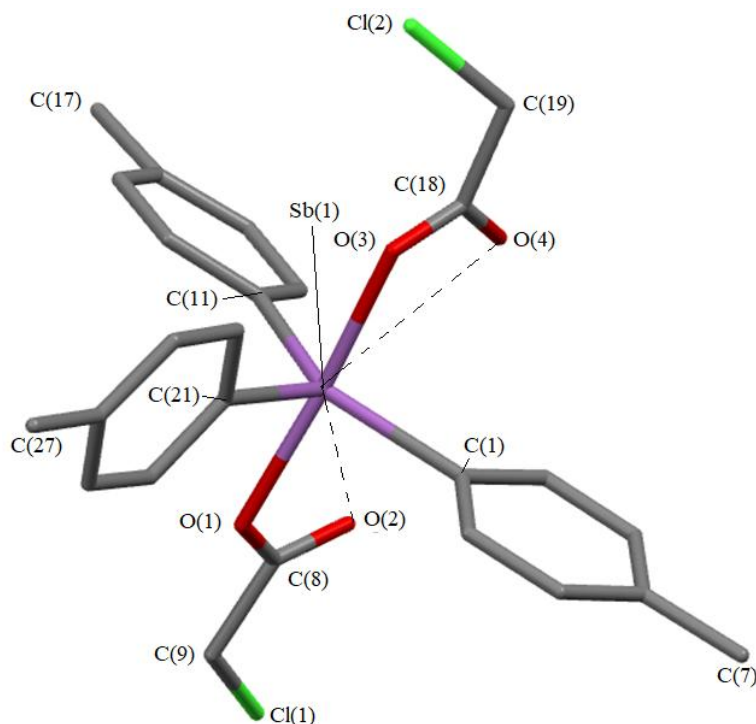
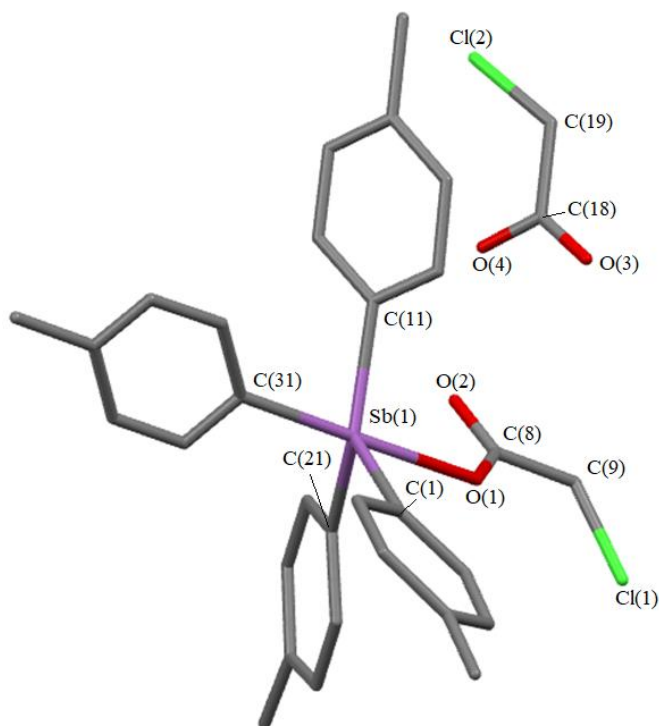


Рис. 2. Строение соединения **2** (атомы водорода не приведены)

Рис. 3. Строение аддукта **3** (атомы водорода не приведены)

Искажение координационного полиэдра атомов сурьмы в **1** и **3** проявляется в выходе центрального атома из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода на 0,225 и 0,253 Å соответственно, что сопровождается уменьшением суммы углов в экваториальной плоскости ($356,64(8)^\circ$ и $369,2(4)^\circ$) по сравнению с 360° , при этом интервалы изменения углов CSbC составляют $117,64(8)^\circ$ – $128,65(8)^\circ$ и $114,7(4)^\circ$ – $129,3(3)^\circ$. В **2** атом сурьмы лежит практически в экваториальной плоскости, сумма экваториальных углов равна $359,9(2)^\circ$, а искажение координации центрального атома обусловлено увеличением одного из экваториальных углов до $136,1(2)^\circ$ за счет уменьшения двух других.

Длины связей Sb–C изменяются в следующих интервалах значений: 2,111(2)–2,169(2) Å в **1**, 2,101(6)–2,113(6) Å в **2**, 2,061(8)–2,204(9) Å в **3**, при этом максимальные значения в **1** и **3** соответствуют аксиальным связям. Связи Sb–O составляют 2,155(5) и 2,170(5) Å в **2**, что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов указанных атомов (2,14 Å [24]) и значительно больше расстояний Sb–O в **1** (2,2616(17) Å) и **3** (2,405(9) Å). В **2** имеют место внутримолекулярные контакты O(2)⋯Sb и O(4)⋯Sb (3,056(5) и 3,076(8) Å). В молекулах **1** и **3** асимметрия координации карбоксилатного лиганда проявляется в большей степени (соответствующие расстояния C=O⋯Sb 3,335(2) и 3,43(1) Å).

В аддукте **3** молекула хлоруксусной кислоты связана с молекулой хлорацетата тетра(*para*-толил)сурьмы водородной связью O(3)–H(3)⋯O(2) (расстояние H(3)⋯O(2) равно 2,71 Å).

Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа C=O⋯H (2,69 Å для **1**, 2,59–2,64 Å для **2**, 2,23–2,65 Å для **3**). В кристаллах **1** и **3** присутствуют межмолекулярные контакты Cl⋯H (2,85–2,92 Å и 2,80–2,89 Å).

В ИК-спектрах соединений **1**, **2** и **3** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 480, 482 и 486 см^{-1} соответственно. Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1639 (**1**), 1684 (**2**) и 1645 (**3**) см^{-1} , которая смещена в низкочастотную область спектра по сравнению с полосой поглощения карбонильной группы хлоруксусной кислоты. В ИК-спектре **3** также наблюдается полоса поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1715 см^{-1} , относящаяся к молекуле свободной карбоновой кислоты. Полосы поглощения, характеризующие колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ в карбоксилатных лигандах, наблюда-

ются при 1251 (1), 1255 (2) и 1244 (3) см^{-1} . Валентные колебания связи С–Сl регистрируются при 796, 794 и 796 см^{-1} в ИК-спектрах соединений 1–3 соответственно. Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектрах при 2960 (1), 2954 (2) и 2959 (3) см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2862 (1), 2864 (2) и 2864 (3) см^{-1} (симметричные колебания). ИК-спектры соединений также содержат характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1589, 1490, 1461 см^{-1} для 1, 1589, 1490, 1448 см^{-1} для 2, 1591, 1490, 1446 см^{-1} для 3. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3034 (1), 3016 (2) и 3012 (3) см^{-1} [25–27].

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы. Нагревание раствора пента(пара-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в кипящем бензоле (мольное соотношение 1:2, 1 ч) сопровождалось разрывом двух связей Sb–C, при этом из реакционной смеси были выделены кристаллы бис(хлорацетата) три(пара-толил)сурьмы. Аналогичная реакция (1:2 мольн.) при комнатной температуре приводила к образованию аддукта хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой.

По данным рентгеноструктурного анализа, искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в молекуле хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы выражено в меньшей степени, чем в аналогичной молекуле аддукта, в котором молекула хлорацетата связана с молекулой свободной кислоты водородной связью.

Финансирование работы

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

Благодарность

Выражаем признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов и помощь при работе над статьей.

Литература

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. хим. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531–1535.
3. 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.
4. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176–183.
5. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, М.А. Пушилилин, Д.В. Муслин, Н.С. Ляпина, В.В. Жидков, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1528–1530.
6. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, Е.В. Воробьева, Д.В. Муслин, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931–936.
7. Синтез и термическое разложение производных ацилокситетрафенилсурьмы / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194–198.
8. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 536, no. 1. P. 87–92.
9. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082–2085.

10. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423–427.
11. Синтез β-дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746–747.
12. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672–1674.
13. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317–1321.
14. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990–1996.
15. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1194–1198.
16. Синтез и строение бис-μ-[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, Е.А. Алябьева // Журн. коорд. химии. 2005. Т. 31, № 3. С. 172–176.
17. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600–1607.
18. Шарутин В.В., Ефремов А.Н. Трифенилсурьма и пентафенилсурьма – исходные соединения в синтезе фенильных производных пентавалентной сурьмы. Строение трифенилсурьмы, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14–24. DOI: 10.14529/chem220202
19. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph₄SbX [X=Cl, Br, OS(O)Ph, SCN] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755–1756.
20. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536–1541.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. Iss. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
26. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
27. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. [Электронный ресурс]. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (дата обращения: 25.03.2022).

Галиуллина Дина Ринатовна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, dina.galiullina@internet.ru

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

Поступила в редакцию 16 апреля 2022 г.

REACTIONS OF PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY
WITH CHLOROACETIC ACID

D.R. Galiullina, dina.galiullina@internet.ru

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate *p*-Tol₄SbOC(O)CH₂Cl (**1**) have been synthesized from equimolar amounts of penta(*para*-tolyl)antimony and chloroacetic acid in benzene at room temperature. Heating of the initial reagents at the 1:2 molar ratio in refluxing benzene for 1 h leads to formation of bis(chloroacetato)tri(*para*-tolyl)antimony *p*-Tol₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ (**2**). At room temperature the reaction leads to formation of an adduct of tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate with chloroacetic acid *p*-Tol₄SbOC(O)CH₂Cl · HOC(O)CH₂Cl (**3**). According to X-ray diffraction analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD detector, Mo K_α radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator), the antimony atoms in crystals **1** (benzene solvate) [C₃₆H₃₆ClO₂Sb, *M* 657.85; monoclinic system, space group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 15.540(5), *b* = 18.925(9), *c* = 11.639(4) Å; α = 90, β = 109.046(12), γ = 90 deg.; *V* = 3236(2) Å³; crystal size 0.52×0.34×0.24 mm; index ranges -20 ≤ *h* ≤ 20, -25 ≤ *k* ≤ 25, -15 ≤ *l* ≤ 15; total reflections 194800; independent reflections 8200; *R*_{int} 0.0383; *GOOF* 1.035; *R*₁ = 0.0286, *wR*₂ = 0.0726; residual electron density 0.68/-0.88 e/Å³], **2** [C₂₅H₂₅O₄Cl₂Sb, *M* 582.10; triclinic system, space group *P* $\bar{1}$; cell parameters: *a* = 10.301(7), *b* = 11.674(8), *c* = 12.839(9) Å; α = 106.82(3), β = 104.09(4), γ = 108.56(3) deg.; *V* = 1301.8(15) Å³; crystal size 0.5×0.35×0.25 mm; index ranges -13 ≤ *h* ≤ 13, -15 ≤ *k* ≤ 15, -17 ≤ *l* ≤ 17; total reflections 49027; independent reflections 6552; *R*_{int} 0.0337; *GOOF* 1.156; *R*₁ = 0.0600, *wR*₂ = 0.1798; residual electron density 2.16/-2.14 e/Å³], **3** [C₃₂H₃₃O₄Cl₂Sb, *M* 674.23; monoclinic system, space group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 11.74(5), *b* = 18.95(7), *c* = 13.98(6) Å; α = 90.00, β = 96.3(2), γ = 90.00 deg.; *V* = 3092(22) Å³; crystal size 0.28×0.16×0.07 mm; index ranges -15 ≤ *h* ≤ 15, -25 ≤ *k* ≤ 25, -15 ≤ *l* ≤ 15; total reflections 76298; independent reflections 6867; *R*_{int} 0.1695; *GOOF* 1.077; *R*₁ = 0.0623, *wR*₂ = 0.1311; residual electron density 1.03/-0.70 e/Å³], have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the carbon and oxygen atoms in axial positions (the axial angles are 179.25(7)° and 179.28(7)° for **1**, 174.99(15)° for **2**, 178.60(17)° for **3**). The Sb–O distances are 2.2613(18) Å for **1**, 2.151(4) and 2.160(4) Å for **2**, and 2.405(9) Å for **3**. The Sb–C bond lengths vary within a narrow range of values (2.110(2)–2.128(2) Å for **1**, 2.107(5)–2.112(5) Å for **2**, 2.060(8)–2.205(9) Å for **3**). Structural organization in crystals is due to weak intermolecular contacts of the C=O···H type (2.68–2.68 Å for **1**, 2.56–2.63 Å for **2**, 2.23–2.71 Å for **3**). Crystals **1** and **3** contain Cl···H intermolecular contacts (2.87–2.88 Å and 2.80–2.89 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2159564 for **1**, No. 2127828 for **2**, No. 2142928 for **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: chloroacetic acid, penta(*para*-tolyl)antimony, tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate, bis(chloroacetato)tri(*para*-tolyl)antimony, adduct of tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate with chloroacetic acid, synthesis, structure, X-ray diffraction 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;46(10):663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Bel'skii V.K. Tetra- and Triarylantimony Sulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1438–1442.
3. 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;30(1):13–22. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000011636.28262.d3
4. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Organoantimony and Organo-bismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *Russ. J. Coord. Chem.* 2007;33(3):168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037

5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Pushilin M.A., Muslin D.V., Lyapina N.S., Zhidkov V.V., Bel'skij V.K.. Reactions of Pentaarylantimony with Ortho-Substituted Phenols. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1435–1437.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skii V.K.. Aroxytetraaryl Antimony Compounds. Synthesis, Structure, and Thermolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(6): 867–872.
7. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. Synthesis and Thermal Decomposition of Derivatives of Acyloxytetraphenylantimony. *Russ. Chem. Bull.* 1996;45(1):186–190. DOI: 10.1007/BF01433760
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids. *Russ. J. Organomet. Chem.* 1997;536(1):87–92.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mel'nikova I.G., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T.. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Phthalate. *Russ. Chem. Bull.* 1996;45(8):1997–1980. DOI: 10.1007/BF01457791
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Y., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-p-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *J. Coord. Chem.* 2001;27(6):423–427. DOI: 10.1023/A:1011335724711
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Senchurin V.S., Gukhman E.V., Reutov V.A., Shapkin N.P. Synthesis and Structure β -Diketonates from Tetraarylantimony Pentaarylantimony and β -Diketonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(5):696–697.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Zakharova A.N., Reutov V.A., Shapkin N.P., Belsky V.K. Synthesis and Structure Chloroacetylacetate Tetraphenylantimony. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(10):1672–1674.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Ettenko E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triarylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001;71(8):1243–1247. DOI: 10.1023/A:1013220911661
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Rokhmanenko S.I., Troinina T.G., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(12):1872–1878.
15. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid: Syntheses and Structures. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008;15(7):1110–1114.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Alyab'eva E.A. Synthesis and Structure of Bis- μ -[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005;31(3):159–163. DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4
17. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Triarylantimony Dioximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004;74(10):1485–1491. DOI: 10.1007/s11176-005-0041-4
18. Sharutin V.V., Efremov A.N. [Triphenylantimony and Pentaphenylantimony – Initial Compounds in the Synthesis of Phenyl Derivatives of Pentavalent Antimony. Structure of Triphenylantimony, Bis(3,4-difluorobenzoyl)triphenylantimony and Tetraphenylantimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(2):14–24. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220202
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P. [Synthesis Method of Tetraphenylstibonium Salts with the General Formula Ph_4SbX [X=Cl, Br, OC(O)Ph, SCN]]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1996;66(10):1755–1756. (In Russ.)
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentarylantimony with Triarylantimony Diacylates. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1443–1448.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
26. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
27. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>

Received 16 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н. Реакции пента(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23–33. DOI: 10.14529/chem220303

FOR CITATION

Galiullina D.R., Efremov A.N. Reactions of penta(para-tolyl)antimony with chloroacetic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):23–33. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220303
