

ДИКАРБОКСИЛАТЫ ТРИАРИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$ **О.К. Шарутина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакции окислительного присоединения между трифенилсурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмой и три(*пара*-толил)сурьмой и карбоновой кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире получены с высоким выходом *бис*(гептафторбутанато)трифенилсурьма (**1**), *бис*(пентафторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьма (**2**) и *бис*(бромдифторацетато)*трис*(*пара*-толил)сурьма (**3**). Соединения идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, кристалл **1** состоит из четырех типов кристаллографически независимых молекул, целевой продукт **2** является сольватом с бензолом, в **3** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул. В молекулах соединений **1–3** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,083(6)–2,117(6) Å (**1**), 2,095(4)–2,111(3) Å (**2**), 2,03(3)–2,12(2) Å (**3**). Расстояния Sb–O (2,142(4), 2,128(5) Å (**1**), 2,108(3), 2,116(3) Å (**2**), 2,156(16), 2,140(15) Å (**3**)) длиннее связей Sb–C, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы. Значения углов CSbC составляют 111,9(2)°–124,7(2)° (**1**), 111,69(13)°–130,72(14)° (**2**), 114,2(6)°–131,6(11)° (**3**). Аксиальные углы OSbO составляют 172,66(10)°–179,08(18)° (**1**), 175,53(10)° (**2**) и 174,6(7)° (**3**). В молекулах **1–3** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов (3,210(8)–3,235(8) Å (**1**), 3,048(4), 3,250(4) Å (**2**), 3,239(17)–3,254(18) Å (**3**)), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å). Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений **1–3** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода O··H (2,69, 2,70 Å) (**1**), 2,50 Å (**2**), фтора F··H 2,49, 2,57, 2,65 Å (**2**) и атомов брома Br··H (2,89, 2,94 Å) (**3**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2089436 для **1**; № 1919922 для **2**; № 1851632 для **3**, deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: дикарбоксилаты триарилсурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Введение

В современных публикациях дикарбоксилаты триарилсурьмы представлены широким рядом [1, 2]. Интерес к этим соединениям обусловлен их доступностью и различными областями применения, что обусловлено разнообразием свойств, достигаемым введением различных арильных радикалов и карбоксилатных лигандов. Методы синтеза соединений этого класса основаны на реакциях замещения и на реакциях окислительного присоединения. Так, например, в работах [3–12] приведены методы синтеза, основанные на реакциях замещения, проходящих в две и более стадии. Однако наиболее перспективными являются методы, в основе которых лежит реакция окисления триарильных соединений сурьмы различными окислителями в присутствии Н-кислот [13–22]. Преимуществами данного метода являются одностадийность, мягкие условия протекания реакции, высокий выход целевого продукта.

Вне зависимости от метода синтеза возникают трудности, связанные с выделением индивидуального вещества из реакционной смеси в кристаллическом виде, что необходимо для рентгеноструктурных исследований. Именно по этой причине дикарборанилкарбоксилаты триарилсурьмы, например, представлены единичными случаями структурно охарактеризованных соединений [19, 20].

В настоящей работе впервые синтезированы *бис*(гептафторбутанато)трифенилсурьма (**1**), *бис*(пентафторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьма (**2**) и *бис*(бромдифторацетато)*трис*(*пара*-толил)сурьма (**3**) по реакции окислительного присоединения между трифенилсурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмой и три(*пара*-толил)сурьмой и карбоновой кислотой в присутствии гидропе-

роксида третичного бутила в диэтиловом эфире и определены их структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Целевые соединения были синтезированы по методике [22].

$Ph_3Sb[OC(O)CF_2CF_2CF_3]_2$ (1). Выход 87 %, т. пл. 72 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3059, 1725, 1506, 1437, 1373, 1339, 1317, 1271, 1227, 1217, 1121, 1082, 997, 966, 932, 814, 733, 699, 455, 419. Найдено, %: С 40,00; Н 2,08. $C_{104}H_{60}O_{16}F_{56}Sb_4$. Вычислено, %: С 40,05; Н 1,93.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**: $M = 3116,52$; сингония триклинная, группа симметрии \bar{P} ; a 13,741(7), b 19,701(7), c 22,862(13) Å; α 90,09(2), β 102,60(3), γ 90,01(2) град.; V 6040(5) Å³; Z 2; ρ 1,714 г/см³, μ 1,030 мм⁻¹; $F(000)$ 3040,0; размер кристалла 0,88×0,61×0,11 мм; область сбора данных по 2θ 5,858–62,184 град.; интервалы индексов отражений $-19 \leq h \leq 19$, $-28 \leq k \leq 28$, $-33 \leq l \leq 33$; всего отражений 316060; независимых отражений 38383; R_{int} 0,0744; переменных уточнения 1621, $GOOF$ 1,008; $R_1 = 0,0839$; $wR_2 = 0,2005$; остаточная электронная плотность 0,86/–1,15 е/Å³.

$(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6F_5]_2 \cdot 1/2 PhH$ (2). Выход 93 %, т. разл. 123 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3064, **1697**, 1653, 1589, 1578, 1521, 1497, 1473, 1420, 1398, 1339, 1246, 1215, 1119, 1088, 993, 926, 876, 854, 787, 756, 677, 521, 436. Найдено, %: С 51,97; Н 2,34. $C_{41}H_{21}O_4F_{13}Sb$. Вычислено, %: С 52,01; Н 2,22.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **2**: $M = 946,33$; сингония триклинная, группа симметрии \bar{P} ; a 12,974(5), b 13,239(7), c 13,397(5) Å; α 69,79(2), β 61,877(14), γ 86,465(17) град.; V 1890,3(14) Å³; Z 2; ρ 1,663 г/см³, μ 0,836 мм⁻¹; $F(000)$ 934,0; размер кристалла 0,81×0,54×0,25 мм; область сбора данных по 2θ 6,18–81,78 град.; интервалы индексов отражений $-23 \leq h \leq 22$, $-23 \leq k \leq 23$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 110260; независимых отражений 21597; R_{int} 0,2712; переменных уточнения 533, $GOOF$ 0,927; $R_1 = 0,1122$; $wR_2 = 0,1354$; остаточная электронная плотность 1,91/–1,10 е/Å³.

$p-Tol_3Sb[OC(O)CF_2Br]_2$ (3). Выход 90 %, т. пл. 176 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3057, 2922, 1717, 1489, 1456, 1395, 1338, 1196, 1157, 1136, 1069, 1015, 943, 814, 799, 710, 604, 484, 419. Найдено, %: С 40,24; Н 2,92. $C_{25}H_{21}O_4F_4Br_2Sb$. Вычислено, %: С 40,38; Н 2,83.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **3**: $M = 742,99$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2/n$; a 12,68(3), b 11,78(2), c 19,24(4) Å; α 90,00, β 102,47(10), γ 90,00 град.; V 2805(10) Å³; Z 4; ρ 1,759 г/см³, μ 3,886 мм⁻¹; $F(000)$ 1440,0; размер кристалла 0,43×0,31×0,15 мм; область сбора данных по 2θ 6,58–41,88 град.; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 11$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 19927; независимых отражений 2949; R_{int} 0,0581; переменных уточнения 334, $GOOF$ 1,792; $R_1 = 0,1236$; $wR_2 = 0,3661$; остаточная электронная плотность 2,87/–2,10 е/Å³.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **1–3** 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* [23]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [24], *OLEX2* [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2089436 для **1**; № 1919922 для **2**; № 1851632 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

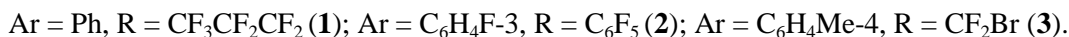
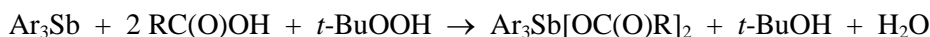
Обсуждение результатов

Наиболее эффективным методом синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы является метод, в основе которого лежит реакция окислительного присоединения между триарилсурьмой и органическим пероксидом (или пероксидом водорода) в присутствии карбоновой кислоты [13–22].

Химия элементоорганических соединений

Эффективность метода заключается в ряде преимуществ: одностадийность, мягкие условия протекания реакции (комнатная температура, доступные растворители, воздушная атмосфера), высокий выход и чистота синтезируемого продукта.

В данной работе осуществлен синтез *бис*(гептафторбутанато)трифенилсурьмы (**1**), *бис*(пентафторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьмы (**2**), *бис*(бромдифторацетато)*трис*(пара-толил)сурьмы (**3**) по реакции окислительного присоединения между триарилсурьмой и карбоновой кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире:



Соединения **1–3** были выделены в кристаллическом виде после перекристаллизации из смеси бензол-октан (2:1 объемн.). Особенности их строения подтверждены методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектрах соединений **1–3** наблюдается полоса поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_3 при 419, 435, 419 cm^{-1} соответственно. Валентным колебаниям связи C–F в ИК-спектре **2** соответствует интенсивная полоса поглощения в области 993–1246 cm^{-1} . Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1725, 1697, 1717 cm^{-1} . Полосы поглощения, характеризующие колебания $\nu(\text{C–O})$, наблюдаются в области 1136–1216 cm^{-1} .

По данным РСА, кристалл **1** состоит из четырех типов кристаллографически независимых молекул, целевой продукт **2** является сольватом с бензолом, в **3** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (рис. 1–3).

В молекулах соединений **1–3** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,083(6)–2,117(6) Å (**1**), 2,095(4)–2,111(3) Å (**2**), 2,03(3)–2,12(2) Å (**3**), при этом какой-либо зависимости этих значений от наличия или природы заместителя в ароматическом кольце при атоме сурьмы не выявляется. Расстояния Sb–O (2,142(4), 2,128(5) Å (**1**), 2,108(3), 2,116(3) Å (**2**), 2,156(16), 2,140(15) Å (**3**)) длиннее связей Sb–C , что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы. Аксиальные углы OSbO равны 172,66(10)°–179,08(18)° (**1**), 175,53(10)° (**2**) и 174,6(7)° (**3**).

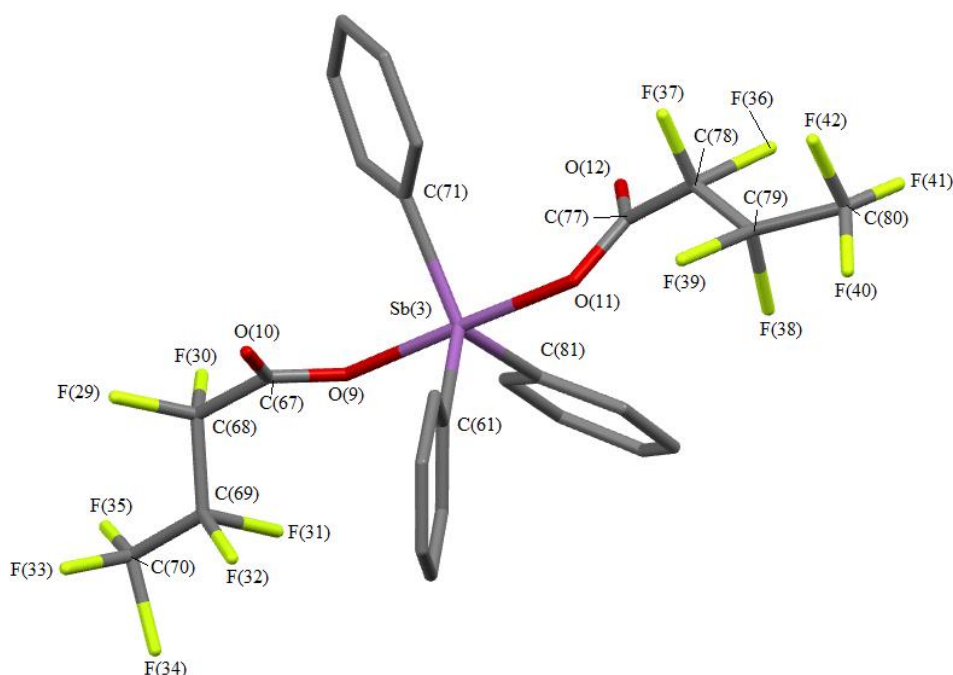


Рис. 1. Строение одной из четырех молекул соединения **1**

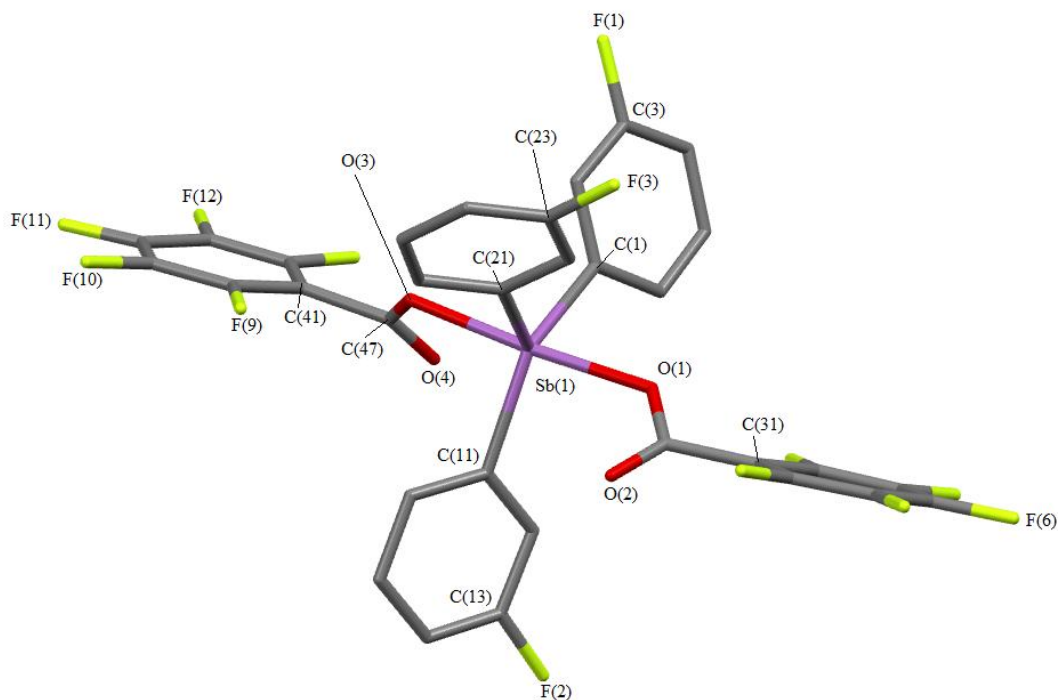


Рис. 2. Строение молекулы сольвата соединения 2 с бензолом
(сольватные молекулы бензола не показаны)

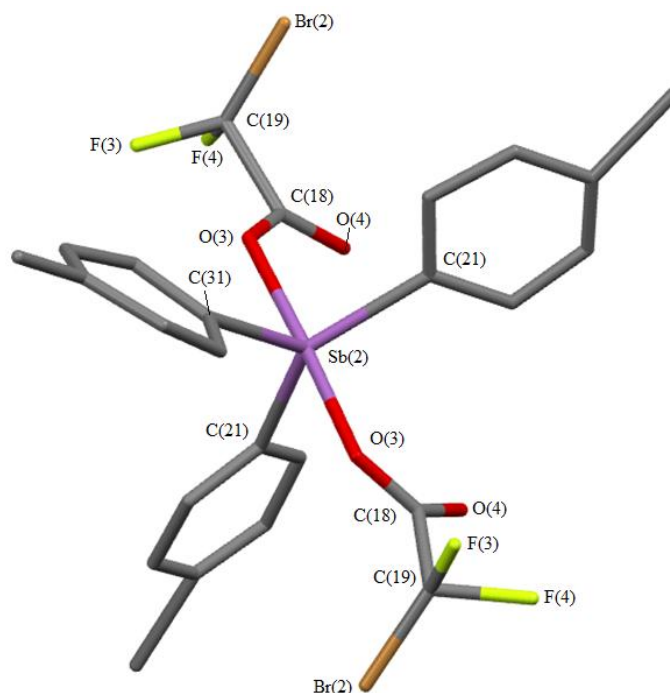


Рис. 3. Строение одной из двух молекул соединения 3

Значения углов $CSbC$ составляют $111,9(2)^\circ$ – $124,7(2)^\circ$ (**1**), $111,69(13)^\circ$ – $130,72(14)^\circ$ (**2**), $114,2(6)^\circ$ – $131,6(11)^\circ$ (**3**). В молекулах **1**–**3** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов ($3,210(8)$ – $3,235(8)$ Å (**1**), $3,048(4)$, $3,250(4)$ Å (**2**), $3,239(17)$ – $3,254(18)$ Å (**3**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода ($3,70$ Å [26]). Особенностью строения молекул **1** и **2** является необычная конформация карбоксильных групп. Как правило, в дикарбоксилатах триарилсурьмы карбоксильные

группы имеют *цис*-ориентацию относительно экваториальной плоскости, т. е. внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ образуются внутри одного экваториального угла. В **1** углы между плоскостями карбоксильных групп составляют $50,51^\circ$ – $52,12^\circ$, в **2** – $62,32^\circ$, что обуславливает появление контактов со стороны разных экваториальных углов. В **3** плоскости карбоксильных групп совпадают.

Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений **1–3** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода $\text{O}\cdots\text{H}$ (2,69, 2,70 Å) (**1**), 2,50 Å (**2**), фтора $\text{F}\cdots\text{H}$ 2,49, 2,57, 2,65 Å (**2**) и атомов брома $\text{Br}\cdots\text{H}$ (2,89, 2,94 Å) (**3**).

Выводы

Таким образом, взаимодействие трифенилсурьмы и триарилсурьмы, содержащей заместители различного типа в арильном кольце, с замещенными карбоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию дикарбоксилатов триарилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. В структурах соединений наблюдаются внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$. Наличие большого числа электроотрицательных атомов в органических радикалах кислот обуславливает образование сложной системы межмолекулярных водородных связей.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за проведение экспериментальных рентгеноструктурных исследований кристаллов соединений **1, 2, 3**.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Шарутин В.В., Шарутин О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
3. Saxena A.K., Ranjan A., Venkaramani P.S. Perfluorophenylantimony acetates (I): synthetic and spectroscopic studies (UV, IR proton and ^{19}F NMR) of some new *tris*(pentafluorophenyl)antimony (V) diacetates // *J. Fluor. Chem.* 1993. Vol. 64, no. 1–2. P. 107–115. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)80067-6.
4. Four triarylantimony(V) carboxylates: syntheses, structural characterization and *in vitro* cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Y. Yang et al. // *J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 68, no. 16. P. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
5. Structural elucidation and bioassays of newly synthesized pentavalent antimony complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar et al. // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 851. P. 89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
6. Synthesis and *in vitro* antitumor activity of some triarylantimony *di*(N-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // *Heteroat. Chem.* 2004. Vol. 15, no. 1. P. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
7. Quan L., Yin H., Wang D. *Bis*(5-bromopyridine-2-carboxylato- κO)triphenylantimony(V) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2008. Vol. 64, no. 12. P. m1503–m1503. DOI: 10.1107/s1600536808033783.
8. Highly symmetrical 24-membered macrocyclic organoantimony(V) complexes constructed from schiff base ligands possessing two terminal carboxyl groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. Vol. 14, no. 10. P. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
9. Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(V) and organobismuth(V) complexes / H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. Vol. 200, no. 14. P. 2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j.
10. Wen L., Yin H., Wang C. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2009. Vol. 65, no. 11. P. m1442–m1442. DOI: 10.1107/s160053680904358x.
11. Triphenyl*bis*(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V) / L. Wen, H. Yin, L. Quan et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2008. Vol. 64, no. 10. P. m1303–m1303. DOI: 10.1107/s1600536808029656.

12. Novel triphenylantimony(V) and triphenylbismuth(V) complexes with benzoic acid derivatives: structural characterization, *in vitro* antileishmanial and antibacterial activities and cytotoxicity against macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // *Molecules*. 2014. Vol. 19, no. 5. P. 6009–6030. DOI: 10.3390/molecules19056009.

13. Calorimetric study of organic compounds of Antimony and Bismuth $Ph_3Sb(O_2CCH=CHCH_3)_2$ and $Ph_3Bi(O_2CCH=CHCH_3)_2$ / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 125, no. 1. P. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.

14. Structural features of triorganylantimony dicarboxylates $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // *Rus. J. Coord. Chem.* 2003. Vol. 29, no. 11. P. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee.

15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony dicarboxylates (4- FC_6H_4)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₁₀H₁₅ or *cyclo*-C₃H₅): synthesis and structure // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61, no. 1. P. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X.

16. Synthesis and structure of *bis*[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $Ph_3Sb[O_2CCH=CH(C_4H_3O)]_2$ / O.S. Kalistratova, P.V. Andreev, A.V. Gushchin et al. // *Crystallogr. Rep.* 2016. Vol. 61, no. 3. P. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135.

17. Comparative stability, toxicity and *anti*-leishmanial activity of triphenyl antimony(V) and bismuth(V) α -hydroxy carboxylato complexes / R.N. Duffin, V.L. Blai, L. Kedzierski et al. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, no. 3. P. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.

18. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates (3- FC_6H_4)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): synthesis and structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, R.V. Reshetnikova et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62, no. 11. P. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.

19. Синтез и молекулярные структуры *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилатов) трифенилсурьмы и трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 29, № 3. С. 51 – 56.

20. Синтез и строение *бис*(фенилкарборанилкарбоксилата) *три*(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 28, № 19. С. 54–58.

21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and tetraphenylantimony propiolates: syntheses and structures // *Rus. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40, no. 2. P. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.

22. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н. Дикарборанилкарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2019. Т. 11, № 4. С. 17–25. DOI: 10.14529/chem190402.

23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

24. 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.

25. OLEX2: 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.

26. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // *Журн. неорган. химии*. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015–3037.

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

Поступила в редакцию 17 августа 2022 г.

TRIARYLANTIMONY DICARBOXYLATES $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The oxidative addition reaction between triphenylantimony, *tris*(3-fluorophenyl)antimony and *tris*(*para*-tolyl)antimony and carboxylic acid in the presence of *t*-butyl hydroperoxide in diethyl ether leads to high-yield synthesis of *bis*(heptafluorobutanato)triphenylantimony (**1**), *bis*(pentafluorobenzoato)*tris*(3-fluorophenyl)antimony (**2**), and *bis*(bromodifluoroacetato)*tris*(*para*-tolyl)antimony (**3**). The compounds have been identified by X-ray structural analysis. According to the X-ray diffraction data, crystal **1** consists of four types of crystallographically independent molecules, target product **2** is a solvate with benzene, and **3** contains two types of crystallographically independent molecules. In the molecules of compounds **1–3**, antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate ligands in the axial positions. The ranges in the Sb–C bond length changes are 2.083(6)–2.117(6) Å (**1**), 2.095(4)–2.111(3) Å (**2**), 2.03(3)–2.12(2) Å (**3**). The Sb–O distances (2.142(4), 2.128(5) Å (**1**), 2.108(3), 2.116(3) Å (**2**), 2.156(16), 2.140(15) Å (**3**)) are longer than the Sb–C bonds, which is typical for triarylantimony dicarboxylates, structurally characterized earlier. The CSbC angles are 111.9(2)°–124.7(2)° (**1**), 111.69(13)°–130.72(14)° (**2**), 114.2(6)°–131.6(11)° (**3**). The OSbO axial angles are 172.66(10)°–179.08(18)° (**1**), 175.53(10)° (**2**) and 174.6(7)° (**3**). Molecules **1–3** contain intramolecular contacts between antimony and the oxygen atoms of carboxylate ligands (3.210(8)–3.235(8) Å (**1**), 3.048(4), 3.250(4) Å (**2**), 3.239(17)–3.254(18) Å (**3**)), which is less than the sum of the van der Waals radii of antimony and oxygen (3.70 Å). The formation of a spatial network in crystals of compounds **1–3** is due to the presence of weak hydrogen bonds with the participation of carbonyl oxygen atoms O···H (2.69, 2.70 Å (**1**), 2.50 Å (**2**), fluorine F···H 2.49, 2.57, 2.65 Å (**2**) and bromine atoms Br···H (2.89, 2.94 Å (**3**)). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2089436 for **1**; No. 1919922 for **2**; No. 1851632 for **3**, deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: triarylantimony dicarboxylates, synthesis, structure, X-ray structural analysis

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2019. Cambridge.
2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my* (V). [The molecular structure of organic compounds antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.
3. Saxena A.K., Ranjan A., Venkaramani P.S. Perfluorophenylantimony Acetates (I): Synthetic and spectroscopic studies (UV, IR proton and ¹⁹F NMR) of some new *tris*(pentafluorophenyl)antimony (V) diacetates. *J. Fluor. Chem.* 1993;64(1–2):107–115. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)80067-6.
4. Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M. Four triarylantimony(V) carboxylates: syntheses, structural characterization and *in vitro* cytotoxicities. *J. Coord. Chem.* 2015;68(16):2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
5. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. Structural elucidation and bioassays of newly synthesized pentavalent antimony complexes. *J. Organomet. Chem.* 2017;851:89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
6. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and *in vitro* antitumor activity of some triarylantimony di(N-phenylglycinates). *Heteroat. Chem.* 2004; 15(1): 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
7. Quan L., Yin H., Wang D. *Bis*(5-bromopyridine-2-carboxylato-κO)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online.* 2008;64(12):m1503–m1503. DOI: 10.1107/s1600536808033783.
8. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. Highly symmetrical 24-membered macrocyclic organoantimony(V) complexes constructed from schiff base ligands possessing two terminal carboxyl groups. *Inorg. Chem. Commun.* 2011;14(10):1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
9. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F., Gelbrich T., Hursthouse M.B. Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(V) and organobismuth(V) complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000;200(14):2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j.
10. Wen L., Yin H., Wang C. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online.* 2009;65(11):m1442–m1442. DOI: 10.1107/s160053680904358x.

11. Wen L., Yin H., Quan L., Wang D. Triphenylbis(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online*. 2008;64(10):m1303–m1303. DOI: 10.1107/s1600536808029656.
12. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frézard F., Demicheli C. Novel triphenylantimony(V) and triphenylbismuth(V) complexes with benzoic acid derivatives: structural characterization, *in vitro* antileishmanial and antibacterial activities and cytotoxicity against macrophages. *Molecules*. 2014;19(5):6009–6030. DOI: 10.3390/molecules19056009.
13. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Klimova M.N., Kalistratova O.V., Gushchin A.V. Calorimetric study of organic compounds of antimony and bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016;125(1):339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Structural features of triorganylantimony dicarboxylates $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$. *Rus. J. Coord. Chem.* 2003;29(11):780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Tris(4-fluorophenyl)antimony dicarboxylates $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ or *cyclo*- C_3H_5): synthesis and structure. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2016;61(1):43–47. DOI: 10.1134/s003602361601023x.
16. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and structure of bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$. *Crystallogr. Rep.* 2016;61(3):391–394. DOI: 10.1134/s1063774516030135.
17. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative stability, toxicity and anti-leishmanial activity of triphenyl antimony(V) and bismuth(V) α -hydroxy carboxylato complexes. *Dalton Trans.* 2018;47(3):971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. Tris(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = CH_2Cl , Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$): synthesis and structure. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017;62(11):1450–1457. DOI: 10.1134/s003602361711016x.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Starikova Z.A., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and molecule structures of triphenylantimony and triphenylbismuth bis(2-methylcarboranylcarboxylates)]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications]. 2012;29(3):51–56. (In Russ.)
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and structures of tri(*p*-tolyl)antimony bis(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications]. 2011;28(19):54–58. (In Russ.)
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and tetraphenylantimony propiolates: syntheses and structures. *Rus. J. Coord. Chem.* 2014;40(2):109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
22. Bregadze V.I., Glazun S.A., Efremov A.N. Tris(4-fluorophenyl)antimony dicarboranylcarboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019;11(4):17–25. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem190402.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. Batsanov S.S. [Atomic radiuses of the elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991;36(12):3015–3037. (In Russ.)

Received 17 August 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутина О.К. Дикарбоксилаты триарилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 26–33. DOI: 10.14529/chem220402

FOR CITATION

Sharutina O.K. Triarylantimony dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(4):26–33. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220402