

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС(2-МЕТИЛКАРБОРАНИЛКАРБОКСИЛАТ) ТРИС(3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

В.И. Брегадзе¹, А.Н. Ефремов², В.В. Шарутин²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Окисление *трис*(3-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты приводит к образованию *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**1**), особенности строения которого установлены методом рентгеноструктурного анализа. 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), кристаллы характеризуются: C₂₆H₃₈B₂₀F₃O₄Sb, M 809,52; сингония моноклинная, группа симметрии C2/c; параметры ячейки: $a = 19,050(13)$, $b = 14,441(9)$, $c = 14,568(9)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,51(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3964(4)$ Å³; $Z = 4$; размер кристалла 0,8 × 0,55 × 0,29 мм; интервалы индексов отражений $-25 \leq h \leq 25$, $-18 \leq k \leq 18$, $-18 \leq l \leq 19$; всего отражений 37401; независимых отражений 4709; $R_{\text{int}} 0,0545$; $GOOF 1,108$; $R_1 = 0,0578$, $wR_2 = 0,1482$; остаточная электронная плотность $-0,59/1,09$ e/Å³. По данным РСА, в молекулах соединения **1** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Связи Sb–C (2,104(4)–2,114(8) Å) короче расстояний Sb–O (2,113(3) Å), аксиальный угол OSbO составляет 178,48(15)°, углы CSbC равны 109,7(2)°, 118,4(2)°, 131,8(3)°, при этом значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C₃] пропеллерная. В структуре **1** присутствуют внутримолекулярные контакты Sb \cdots O=C между атомами сурьмы и кислорода карбонильных групп карбоксилатных лигандов, которые составляют 3,089(3) Å. Формирование пространственной сетки в кристалле соединения **1** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов: B \cdots H (3,19 Å) и F \cdots B (3,45 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2178731; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: *трис*(3-фторфенил)сурьма, 2-метилкарборанилкарбоновая кислота, трет-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, строение, рентгеноструктурный анализ

Введение

Дикарбоксилаты триарилсурьмы представлены наиболее широким рядом соединений с различными карбоксилатными и арильными лигандами [1, 2]. Методы синтеза соединений этого класса также разнообразны. Так, например, в работах [3–12] приведены методы синтеза в две и более стадии, основанные на реакциях замещения. Однако наиболее перспективными являются методы, в основе которых лежит реакция окислительного присоединения [13–23]. Преимуществами данных методов являются одностадийность, мягкие условия протекания реакции, высокий выход и чистота 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 представлены единичными случаями структурно охарактеризованных соединений [19–22]. В настоящей работе впервые синтезирован *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**1**) по реакции окислительного присоединения из *трис*(3-фторфенил)сурьмы, 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты и трет-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Химия элементоорганических соединений

Экспериментальная часть

(3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₂(B₁₀H₁₀)Me-2]₂ (**1**). Смесь 0,100 г (0,246 ммоль) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, 0,100 г (0,492 ммоль) 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты и 0,031 г (0,246 ммоль) 70%-ного водного раствора гидропероксида третичного бутила в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей бензол-октан (2:1 объемн.) получили 0,151 г (76 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. разл. 182 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3071, 2945, 2617, 2558, 1692, 1676, 1585, 1518, 1472, 1425, 1317, 1298, 1259, 1231, 1219, 1163, 1144, 1113, 997, 943, 907, 858, 787, 777, 725, 675, 621, 582, 521, 478, 457, 434. Найдено, %: С 38,09; Н 4,81; В 27,08. C₂₆H₃₈B₂₀F₃O₄Sb. Вычислено, %: С 38,54; Н 4,69; В 27,17.

Элементный анализ 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 IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [24–26]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	1
Формула	C ₂₆ H ₃₈ B ₂₀ F ₃ O ₄ Sb
<i>M</i>	809,51
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	19,050(13)
<i>b</i> , Å	14,441(9)
<i>c</i> , Å	14,568(9)
α , град.	90,00
β , град.	98,51(2)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	3964(4)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1,357
μ , мм ⁻¹	0,743
<i>F</i> (000)	1616,0
Размер кристалла, мм	0,8×0,55×0,29
Область сбора данных по θ , град.	6,312–55,884
Интервалы индексов отражений	$-25 \leq h \leq 25, -18 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	37401
Независимых отражений	4709
<i>R</i> _{int}	0,0545
Переменных уточнения	336
GOOF	1,108
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0578, wR_2 = 0,1482$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0741, wR_2 = 0,1647$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1,09/–0,59

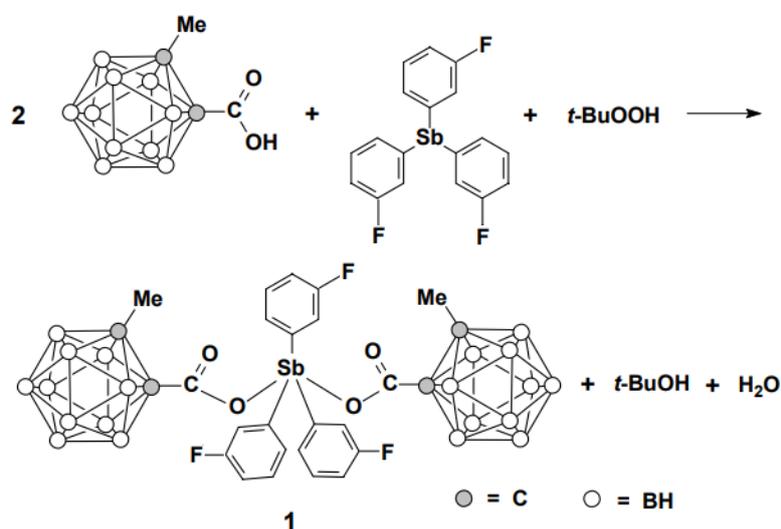
Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь d , Å		Угол ω , °	
Sb(1)–O(1)	2,113(3)	O(1 ¹)Sb(1)O(1)	178,48(15)
Sb(1)–C(11)	2,104(4)	O(1)Sb(1)C(1)	87,8(5)
Sb(1)–C(1)	2,114(8)	O(1 ¹)Sb(1)C(1)	90,7(5)
O(1)–C(7A)	1,275(6)	C(11)Sb(1)O(1 ¹)	92,07(15)
O(1)–C(7B)	1,09(2)	C(11)Sb(1)O(1)	88,81(14)
F(2A)–C(13)	1,343(9)	C(11 ¹)Sb(1)O(1)	92,06(15)
C(15)–F(2B)	1,290(15)	C(11 ¹)Sb(1)C(11)	109,7(2)
C(3)–F(1)	1,333(17)	C(11 ¹)Sb(1)C(1)	118,4(2)
B(4)–B(3)	1,716(17)	C(11)Sb(1)C(1)	131,8(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2178731, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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 [13–23]. Эффективность метода заключается в ряде преимуществ: одностадийности, мягких условиях протекания реакции (комнатная температура, доступные растворители, воздушная атмосфера), высоком выходе и чистоте синтезируемого продукта. В данной работе синтез бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(3-фторфенил)сурьмы (**1**) осуществлен по реакции окислительного присоединения трис(3-фторфенил)сурьмы с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой и гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире с последующей перекристаллизацией из смеси растворителей бензол–октан:

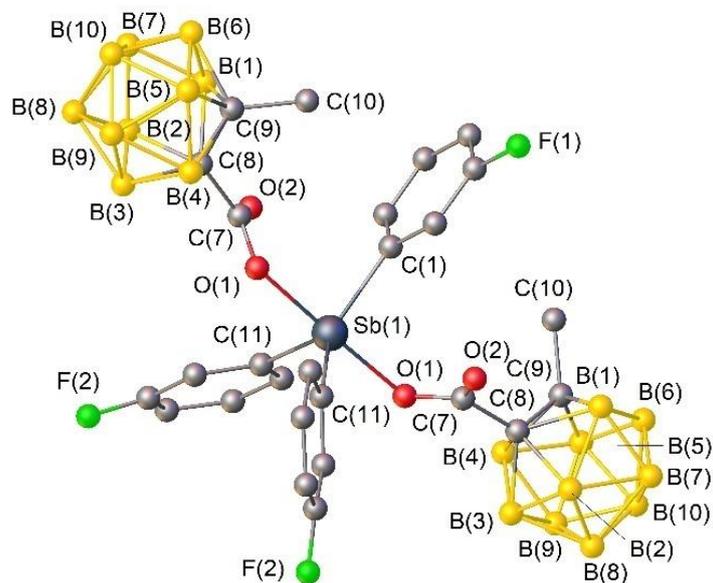


Строение соединения **1** подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдаются полосы поглощения, характерные для арильных и метильных групп (3071 и 2945 см^{-1} соответственно). На наличие карбонильной группы в **1** указывают полосы поглощения сильной интенсивности при 1692 и 1676 см^{-1} (валентные колебания связи C=O). Полоса поглощения, характеризующая колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$, наблюдается в области 1298 см^{-1} . Также в ИК-спектре **1** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний B–H и B–C при 2617 и 1259 см^{-1} соответственно.

Химия элементоорганических соединений

По данным РСА, centrosymmetric молекулы соединения **1** (центр инверсии – атом сурьмы) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (см. рисунок). Один из арильных лигандов и карборанил-карбоксилатные лиганды разупорядочены по двум положениям.



Общий вид бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(3-фторфенил)сурьмы (атомы водорода и разупорядоченные атомы не приведены)

Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,104(4)–2,104(4) Å, что сопоставимо с аналогичными изменениями расстояний в изомере бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы (**2**) 2,086(4)–2,110(3) Å [22]. Связи Sb–O (2,113(3) Å) сравнимы с аналогичными длинами связей Sb–O (2,116(3), 2,130(3) Å) в **2** и значительно длиннее расстояний Sb–C, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [2]. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости в структурах **1** и **2** составляет 360° (в пределах погрешности эксперимента). При этом значения индивидуальных углов в **1** и **2** несколько отличаются и составляют 109,7(2)°, 118,4(2)°, 131,8(3)° (**1**) и 115,97(15)°, 116,70(14)°, 127,32(15)° (**2**). Значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Наибольший угол располагается со стороны внутримолекулярных контактов Sb⋯O=C. Аксиальные углы OSbO составляют 178,48(15)° (**1**) и 172,66(10)° (**2**). Фрагменты SbC₃ плоские, значения валентных углов между экваториальными и аксиальными заместителями незначительно отличаются от теоретического значения 90° и варьируются в пределах 87,8(5)–92,07(15)° (**1**), 86,33(12)–93,52(13)° (**2**). Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C₃] пропеллерная.

В структуре дикарборанилкарбоксилата трис(3-фторфенил)сурьмы присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов, которые составляют 3,089(3) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å) [27] и аналогичных контактов в **2** (3,349(3), 3,237(3) Å). Формирование пространственной сетки в кристаллах соединения **1** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов: B⋯H (3,186 Å), F⋯B (3,461 Å).

Выводы

Таким образом, взаимодействие трис(3-фторфенил)сурьмы с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(3-фторфенил)сурьмы. Рентгеноструктурный анализ пока-

зал, что атомы сурьмы в молекулах бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(3-фторфенил)сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. В кристалле соединения наблюдаются внутримолекулярные контакты $Sb \cdots O=C$ и слабые водородные связи $B \cdots H$ и $F \cdots B$.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
2. Шарутин О.К., Шарутин В.В. 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, D. Li, X. Li, F. Liu, M. Niu // 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, A. Badshah, D. Waseem, M.N. Tahir, A. Khan, K.M. Khan, G.M. Khan // 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, J.-S. Li // 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, X.-Y. You // 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, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse // 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. Triphenylbis(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V) / L. Wen, H. Yin, L. Quan, D. Wang // 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, S.M. Da Silva, B.L. Rodrigues, H. Beraldo, M.N. Melo, F. Frézar, C. Demicheli // 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, M.N. Klimova, O.V. Kalistratova, A.V. Gushchin // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. Vol. 125, no. 1. P. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
14. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутин, А.П. Пакушина, Т.П. Платонова, С.В. Смирнова, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Журн. коорд. химии. 2003. Т. 29, № 11. P. 843–851.
15. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Ефремов А.Н. Дикарбоксилаты трис(4-фторфенил)сурьмы (4- FC_6H_4) $_3Sb[OC(O)R]_2$ (R = $C_{10}H_{15}$, C_3H_5 -цикло): синтез и строение // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61, № 1. С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232.
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, N.V. Somov,

E.V. Chuprunov // 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, P.C. Andrews // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, no. 3. P. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.

18. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄(NO₂)-4, C₁₀H₁₅) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова, Е.В. Лобанова, А.Н. Ефремов // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.

19. Синтез и строение *бис*(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, В.И. Брегадзе, Г.Г. Жигарева // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80, № 10. С. 1630–1633.

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

21. Синтез и молекулярные структуры *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилатов) трифенилсурьмы и трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, З.А. Старикова, С.А. Глазун, В.И. Брегадзе // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51–56.

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. Investigations into a change of aryl group on the cytotoxicity and anti-leishmanial activity of a series of *tris*-aryl Sb(V) pentafluoropropionates / E.V. Artem'eva, R.N. Duffin, S. Munuganti, A.N. Efremov, P.C. Andrews, O.K. Sharutina, V.V. Sharutin // Polyhedron. 2022. Vol. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.

24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

25. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

26. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726

27. Consistent van der waals radii for the whole main group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113, iss. 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Брегадзе Владимир Иосифович – заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений, доктор химических наук, профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва). E-mail: bre@ineos.ac.ru

Ефремов Андрей Николаевич – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: efremov_an94@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TRIS(3-FLUOROPHENYL)ANTIMONY BIS(2-METHYLCARBORANYLCARBOXYLATE)

V.I. Bregadze¹, bre@ineos.ac.ru
A.N. Efremov², efremov_an94@mail.ru
V.V. Sharutin², sharutin50@mail.ru

¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Oxidation of *tris*(3-fluorophenyl)antimony with hydrogen hydroperoxide in the presence of 2-methylcarboranylcarboxylic acid leads to the formation of *tris*(3-fluorophenyl)antimony *bis*(2-methylcarboranylcarboxylate) (**1**), the structural features of which have been established by X-ray diffraction analysis. 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, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), the crystals are characterized by: C₂₆H₃₈B₂₀F₃O₄Sb, M 809.52; monoclinic system, space group C2/c; cell parameters: $a = 19.050(13)$, $b = 14.441(9)$, $c = 14.568(9)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.51(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3964(4)$ Å³; $Z = 4$; crystal size $0.8 \times 0.55 \times 0.29$ mm; index ranges $-25 \leq h \leq 25$, $-18 \leq k \leq 18$, $-18 \leq l \leq 19$; total reflections 37401; independent reflections 4709; R_{int} 0.0545; GOOF 1.108; $R_1 = 0.0578$, $wR_2 = 0.1482$; residual electron density $-0.59/1.09$ e/Å³. According to X-ray diffraction analysis data, in the molecules of compound **1**, the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate ligands in the axial positions. The Sb–C bonds (2.104(4)–2.114(8) Å) are shorter than the Sb–O distances (2.113(3) Å), the OSbO axial angle is 178.48(15)°, the CSbC angles are 109.7(2)°, 118.4(2)°, 131.8(3)°, while a significant increase in one of the angles is associated with the *cis*-conformation of the carboxylate ligands relative to the equatorial plane. The conformation of aryl ligands with respect to the equatorial plane [C₃] is propeller. Structure **1** contains intramolecular Sb⋯O=C contacts between the antimony and oxygen atoms of the carbonyl groups of the carboxylate ligands, which are 3.089(3) Å. The formation of a spatial network in the crystal of compound **1** is due to the presence of weak hydrogen bonds with the participation of boron atoms of carboxylate ligands and fluorine of aryl ligands: B⋯H (3.19 Å) and F⋯B (3.45 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles are deposited at the Cambridge Structural Data Center (no. 2178731; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: *tris*(3-fluorophenyl)antimony, 2-methylcarboranylcarboxylic acid, *tert*-butylhydroperoxide, oxidative addition, *tris*(3-fluorophenyl)antimony *bis*(2-methylcarboranylcarboxylate), structure, X-ray analysis

Received 14 November 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. Синтез и кристаллическая структура бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(3-фторфенил)сурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 43–49. DOI: 10.14529/chem230104

FOR CITATION

Bregadze V.I., Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and crystal structure of *tris*(3-fluorophenyl)antimony *bis*(2-methylcarboranylcarboxylate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(1):43–49. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230104