

ОКИСЛЕНИЕ ТРИАРИЛСУРЬМЫ Ar_3Sb ($Ar = 4-FC_6H_4$, $(4-F_3C)C_6H_4$, $(2-MeO)C_6H_4$, $4-BrC_6H_4$, $3-MeC_6H_4$, $4-MeC_6H_4$, $(4-Me_2N)C_6H_4$, $(2-MeO)(5-Br)C_6H_3$) ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

В.В. Доценко¹, М.С. Головин²

¹ Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

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

Окислением триарилсурьмы Ar_3Sb пероксидом бензоила в бензоле получены соответствующие дибензоаты $Ar_3Sb[OC(O)Ph]_2$ [$Ar = 4-FC_6H_4$ (**1**), $(4-F_3C)C_6H_4$ (**2**), $(2-MeO)C_6H_4$ (**3**), $4-BrC_6H_4$ (**4**), $3-MeC_6H_4$ (**5**), $4-MeC_6H_4$ (**6**), $(4-Me_2N)C_6H_4$ (**7**), $(2-MeO)(5-Br)C_6H_3$] (**8**) с выходом до 94 %. Соединения **1–8** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа, а соединения **1, 2** – и рентгеноструктурным анализом. Согласно данным РСА, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединений: **1**, пространственная группа $P-1$, $a = 9,1154(3)$, $b = 11,0918(3)$, $c = 14,5437(4)$ Å, $\alpha = 69,9850(10)^\circ$, $\beta = 87,5980(10)^\circ$, $\gamma = 89,8020(10)^\circ$, $V = 1380,34(7)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,562$ г/см³, $Z = 1$, $F(000) = 648,0$, 2θ 5,96–52,88°, размеры кристалла 0,29 × 0,2 × 0,2 мм, интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$, всего отражений 31527, независимых отражений 11156, переменных уточнения 721, $GOOF$ 1,069, $R_1 = 0,0265$, $wR_2 = 0,0549$; **2**, пространственная группа $P-1$, $a = 10,944(7)$, $b = 12,548(9)$, $c = 13,730(14)$ Å, $\alpha = 83,52(4)^\circ$, $\beta = 82,34(5)^\circ$, $\gamma = 64,52(3)^\circ$, $V = 1684(2)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,577$ г/см³, $Z = 2$, $F(000) = 792,0$, 2θ 4,88–59,22°, размеры кристалла 0,32 × 0,28 × 0,19 мм, интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, всего отражений 44329, независимых отражений 8289, переменных уточнения 442, $GOOF$ 1,053, $R_1 = 0,0482$, $wR_2 = 0,1287$. Кристаллы **1** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул (А и В), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы сурьмы в **1** и **2** имеют координацию тригональной пирамиды с бензоатными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C равны 2,042(11), 2,081(11), 2,143(9) Å для **1A**, 2,091(10), 2,146(11), 2,162(9) Å для **1B** и 2,134(5), 2,135(4), 2,142(4) Å для **2**. Расстояния Sb–O составляют 2,117(7), 2,128(8) Å для **1A**, 2,117(7), 2,128(8) Å для **1B** и 2,127(3), 2,133(3) Å для **2**, однако атомы металла также координированы карбонильными атомами кислорода бидентатных карбоксилатных лигандов (расстояния $Sb \cdots O=C$ изменяются в интервалах 2,669(9)–2,876(9) Å). Экваториальные углы CSbC неравноценны: наибольший угол наблюдается со стороны внутримолекулярных контактов [103,6(5), 109,0(4), 147,2(4)° для **1A**, 105,0(4), 108,1(4), 146,6(4)° для **1B** и 104,39(17), 105,33(17), 150,21(16)° для **2**]. Аксиальные углы OSbO составляют 175,3(4), 176,0(4) и 175,10(10)° соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1016479 для **1**, № 2235776 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: триарилсурьма, окисление, пероксид бензоила, строение, рентгеноструктурный анализ

Введение

Триарильные соединения сурьмы представлены широким рядом соединений с различными заместителями в арильных лигандах [1, 2]. С помощью реакций окислительного присоединения из триарилсурьмы и кислот HX в присутствии окислителя были получены широкие ряды производных сурьмы, в частности, дикарбоксилаты триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ [3–14], диароксиды триарилсурьмы [15–25], дисульфонаты триарилсурьмы [26–29] и диоксиматы триарилсурьмы [30–38]. Указанные производные сурьмы Ar_3SbX_2 широко используют в препаративном синтезе для получения ониевых соединений сурьмы Ar_4SbX [39–44] и производных сурьмы несимметричного строения Ar_3SbXY [45, 46]. Гораздо реже для синтеза указанных производных использовали триарилсурьму и симметричный пероксид, например, пероксид бензоила [1, 10]. В связи

Химия элементоорганических соединений

с этим интересно было выяснить влияние заместителей в арильных лигандах при атоме сурьмы на возможность протекания реакций триарилсурьмы с одним из простейших представителей симметричных пероксидов – пероксидом бензоила.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей реакций триарилсурьмы Ar_3Sb ($Ar = 4-F_3C_6H_4$, $(4-F_3C)_2C_6H_4$, $(2-MeO)_2C_6H_4$, $4-BrC_6H_4$, $3-MeC_6H_4$, $4-MeC_6H_4$, $(4-Me_2N)C_6H_4$, $(2-MeO)(5-Br)C_6H_3$] с пероксидом бензоила.

Экспериментальная часть

Триарильные соединения сурьмы синтезировали по методикам, описанным в [1].

Дибензоат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (1).

К раствору 102 мг (0,25 ммоль) *трис*(4-фторфенил)сурьмы в 15 мл бензола прибавляли раствор 61 мг (0,25 ммоль) пероксида бензоила в 10 мл бензола, перемешивали, приливали 5 мл гептана и оставляли на ночь. При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые фильтровали и сушили. Получили 149 мг (92 %) соединения **1** с $t_{пл} = 199$ °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3096, 2926, 1616, 1578, 1450, 1395, 1339, 1300, 1229, 1165, 1128, 1067, 1026, 1013, 827, 712, 685, 548, 511, 446, 419.

Найдено, %: С 59,05; Н 3,44. $C_{32}H_{22}O_4F_3Sb$. Вычислено, %: С 59,17; Н 3,39.

Аналогично синтезировали соединения **2–8**.

Дибензоат *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (2).

Бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 205$ °С (выход 90 %) ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3030, 2934, 1601, 1574, 1493, 1452, 1395, 1326, 1177, 1132, 1076, 1053, 1011, 845, 827, 714, 685, 594, 548, 496, 446.

Найдено, %: С 52,38; Н 2,89. $C_{35}H_{22}O_4F_9Sb$. Вычислено, %: С 52,55; Н 2,75.

Дибензоат *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (3).

Бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 168$ °С (выход 94 %). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3059, 3030, 2995, 1651, 1580, 1477, 1449, 1431, 1321, 1300, 1277, 1252, 1175, 1161, 1121, 1065, 1055, 1018, 839, 795, 766, 748, 718, 679, 569, 480, 422.

Найдено, %: С 61,27; Н 4,63. $C_{35}H_{31}O_7Sb$. Вычислено, %: С 61,31; Н 4,53.

Дибензоат *трис*(4-бромфенил)сурьмы (4).

Бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 197$ °С (выход 89 %). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3067, 3034, 2955, 1616, 1558, 1447, 1449, 1379, 1335, 1300, 1186, 1173, 1125, 1070, 1055, 1024, 1001, 806, 716, 685, 482, 420.

Найдено, %: С 46,07; Н 2,74. $C_{32}H_{22}Br_3O_4Sb$. Вычислено, %: С 46,15; Н 2,64.

Синтез соединений **5–8** из триарилсурьмы и бензойной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида был ранее описан в [11–14]; ИК-спектры и температуры плавления полученных в настоящей работе соединений идентичны литературным данным.

ИК-спектры соединений **1–8** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Элементный анализ на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **1, 2** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_{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 [47]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [48], OLEX2 [49]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1016479 для **1**, № 2235776 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; https://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1, 2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{64}H_{44}O_8F_6Sb_2$	$C_{35}H_{22}O_4F_9Sb$
<i>M</i>	1298,49	799,28

Окончание табл. 1

Параметр	1	2
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$
$a, \text{Å}$	9,1154(3)	10,944(7)
$b, \text{Å}$	11,0918(3)	12,548(9)
$c, \text{Å}$	14,5437(4)	13,730(14)
$\alpha, \text{град.}$	69,9850(10)	83,52(4)
$\beta, \text{град.}$	87,5980(10)	82,34(5)
$\gamma, \text{град.}$	89,8020(10)	64,52(3)
$V, \text{Å}^3$	1380,34(7)	1684(2)
Z	1	2
ρ (выч.), г/см^3	1,562	1,577
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,056	0,906
$F(000)$	648,0	792,0
Размер кристалла, мм	$0,29 \times 0,2 \times 0,2$	$0,32 \times 0,28 \times 0,19$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,96–52,88	4,88–59,22
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-18 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-17 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	31527	44329
Независимых отражений	11156 ($R_{\text{int}} = 0,0258$)	8289 ($R_{\text{int}} = 0,0398$)
Переменных уточнения	721	442
$GOOF$	1,049	1,053
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0265, wR_2 = 0,0584$	$R_1 = 0,0482, wR_2 = 0,1287$
R -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,0361, wR_2 = 0,0584$	$R_1 = 0,0686, wR_2 = 0,1436$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,47/–0,30	1,28/–0,92

Таблица 2

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1, 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Sb(1)–O(1)	2,128(8)	O(1)Sb(1)O(3)	175,3(4)
Sb(1)–O(3)	2,117(7)	C(1)Sb(1)C(11)	109,0(4)
Sb(1)–C(11)	2,143(9)	C(21)Sb(1)C(1)	147,2(4)
Sb(1)–C(1)	2,042(11)	C(21)Sb(1)C(11)	103,6(5)
Sb(1)–C(21)	2,081(11)	C(1)Sb(1)O(1)	91,8(4)
Sb(1)⋯O(2)	2,852(12)	C(11)Sb(1)O(1)	87,4(4)
Sb(1)⋯O(4)	2,732(11)	C(21)Sb(1)O(1)	93,4(4)
Sb(2)–O(7)	2,139(7)	O(5)Sb(2)O(7)	176,0(4)
Sb(2)–O(5)	2,089(7)	C(61)Sb(2)C(51)	108,1(4)
Sb(2)–C(61)	2,091(9)	C(61)Sb(2)C(71)	105,0(4)
Sb(2)–C(51)	2,162(10)	C(71)Sb(2)C(51)	146,6(4)
Sb(2)–C(71)	2,146(11)	O(5)Sb(2)C(61)	87,7(4)
Sb(2)⋯O(6)	2,876(12)	O(5)Sb(2)C(51)	93,3(4)
Sb(2)⋯O(8)	2,732(11)	O(5)Sb(2)C(71)	92,3(4)
2			
Sb(1)–O(1)	2,127(3)	O(1)Sb(1)O(3)	175,10(10)
Sb(1)–O(3)	2,133(3)	C(1)Sb(1)C(21)	104,39(17)
Sb(1)–C(1)	2,135(4)	C(11)Sb(1)C(1)	105,33(17)
Sb(1)–C(11)	2,134(5)	C(11)Sb(1)C(21)	150,21(16)
Sb(1)–C(21)	2,142(4)	C(1)Sb(1)O(1)	99,08(13)
Sb(1)⋯O(2)	2,669(8)	C(11)Sb(1)O(1)	88,53(14)
Sb(1)⋯O(4)	2,779(9)	C(21)Sb(1)O(1)	90,46(13)

Обсуждение результатов

Дибензоаты триарилсурьмы **1–8** получали по известной методике, включающей нагревание раствора триарилсурьмы и пероксида бензоила в растворе бензола (40–80 °С, 1 ч) [1, 10]. Найдено, что реакции, независимо от природы заместителей в арильных группах, протекают по единой схеме с образованием целевого продукта с выходом до 95 %.



Ar = 4-FC₆H₄ (**1**), (4-F₃C)C₆H₄ (**2**), (2-MeO)C₆H₄ (**3**), 4-BrC₆H₄ (**4**), 3-MeC₆H₄ (**5**), 4-MeC₆H₄ (**6**), (4-Me₂N)C₆H₄ (**7**), (2-MeO)(5-Br)C₆H₃ (**8**)

Соединения **1–8** представляет собой бесцветные кристаллы с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение комплексов подтверждено методами ИК-спектроскопии (**1–8**) и рентгеноструктурного анализа (**1, 2**).

В ИК-спектрах соединений **1–8** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей Sb–C при ~ 420 см⁻¹, на наличие карбонильных групп указывают полосы высокой интенсивности при 1600–1616 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H отвечают полосы поглощения слабой интенсивности при 3067–3070 см⁻¹ [50, 51]. В ИК-спектрах соединений **1** и **2** также проявляются высокоинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний F–C (1026 и 1325 см⁻¹).

По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах **1** и **2** имеют конфигурацию тригональной бипирамиды с бензоатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 1, 2). Кристаллы **1** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул (А и В), геометрические параметры которых незначительно отличаются между собой.

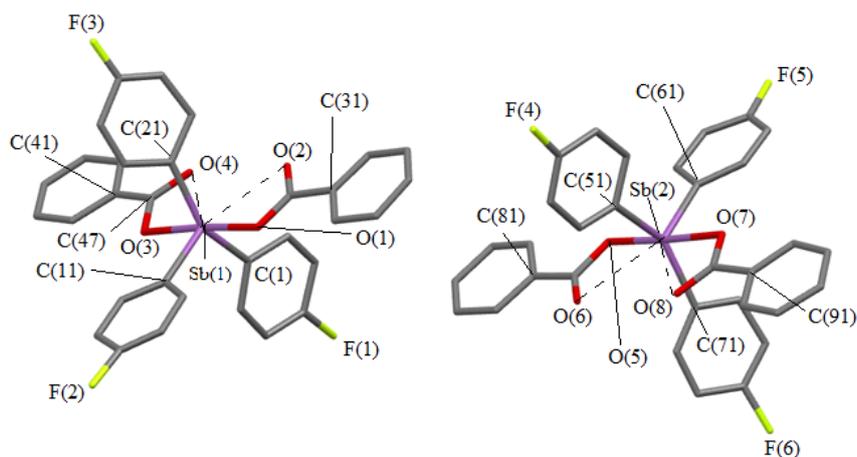


Рис. 1. Общий вид молекул дибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы (атомы водорода не показаны)

Длины связей Sb–C равны 2,042(11), 2,081(11), 2,143(9) Å для **1A**, 2,091(10), 2,146(11), 2,162(9) Å для **1B** и 2,134(5), 2,135(4), 2,142(4) Å для **2**. Расстояния Sb–O составляют 2,117(7), 2,128(8) Å для **1A**, 2,117(7), 2,128(8) Å для **1B** и 2,127(3), 2,133(3) Å для **2**. Аксиальные углы OSbO составляют 175,3(4), 176,0(4) и 175,10(10)° соответственно. Средние значения расстояний Sb–C в **2** (2,130(4) Å) несколько больше соответствующего значения для молекул **1** (2,111(4) Å) и существенно больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и C (2,07 Å) [52].

Карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Sb⋯O=C формируются внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до 161,47(6)° [53]. Подобная геометрия наблюдается и в соединениях **1** и **2**, в которых бидентатные карбоксилатные лиганды координируются к атому металла несимметрично, внутримолекулярные расстояния Sb⋯O=C [2,852(5), 2,732(5) Å (**1A**), 2,876(6), 2,732(5) Å (**1B**) и 2,669(4), 2,779(5) Å (**2**)] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3,58 Å [52]).

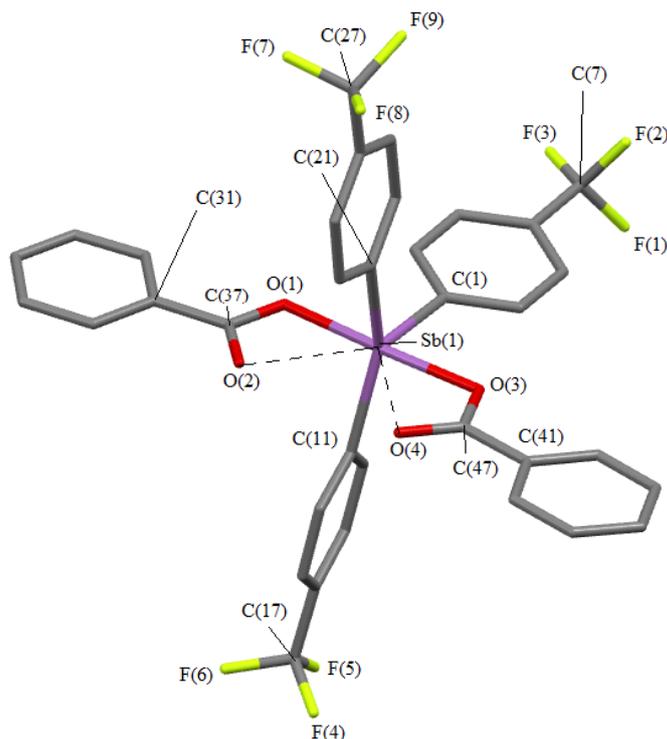


Рис. 2. Общий вид молекулы дибензоата *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (атомы водорода не показаны)

Экваториальные углы CSbC неравноценны: наибольший угол наблюдается со стороны внутримолекулярных контактов [103,6(5), 109,0(4), 147,2(4) $^\circ$ для **1A**, 105,0(4); 108,1(4); 146,6(4) $^\circ$ для **1B** и 104,39(17), 105,33(17), 150,21(16) $^\circ$ для **2**]. Расстояния Sb \cdots O в молекулах **1**, **2** сопоставимы с аналогичными расстояниями в других структурно охарактеризованных дикарбоксилатах триарилсурьмы, в кислотных остатках которых присутствуют электроотрицательные группы [53].

Выводы

Таким образом, по реакции триарилсурьмы с пероксидом бензоила в бензоле синтезированы дибензоаты триарилсурьмы, строение которых доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Молекулы соединений **1** и **2** имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами кислорода бензоатных лигандов, причем внутримолекулярные контакты Sb \cdots O=C [2,852(5), 2,732(5) Å (**1A**), 2,876(6), 2,732(5) Å (**1B**) и 2,669(4), 2,779(5) Å (**2**)] формируются внутри одного экваториального угла.

Благодарности

Выражаем признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1** и **2**.

Список источников

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
3. Синтез особенности строения *бис*(2-нитробензоата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782–785.

4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. Синтез и особенности строения бис(циклопропанкарбоксилата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646–1649. DOI: 10.1134/S1070363212100064.
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. Синтез и строение бис(моногалогенацетатов) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516–1522.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. Синтез и особенности строения дикарбоксилатов трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 4. С. 481–486. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
7. Синтез, строение и фотохимические свойства комплексов $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-}2,3,4,5]_2$, $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$, $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-}2\text{-Br-}5$) / Е.В. Артемьева, О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, А.В. Буланова // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25–33. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
8. Синтез и строение дикарбоксилатов и диароксидов трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1129–1135.
9. Синтез и строение бис(4-метилбензоата) трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 11. С. 1789–1792.
10. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенил)сурьмы ($3\text{-FC}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}4$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. Синтез и строение дибензоата три(метатоллил)сурьмы // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1352. DOI: 10.7868/S0044457X14100171.
12. The peculiarities of tri(*o*-tolyl)antimony and tri(*m*-tolyl)antimony reactions with 2-hydroxybenzaldehyde. The molecular structures of tri(*o*-tolyl)antimony bis(2-hydroxybenzaldehyde) and bis(μ^3 -2-hydroxybenzaldehyde-O,O',N)-(μ^2 -oxo)-bis[di(*m*-tolyl)antimony] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 3. С. 5–10. DOI: 10.14529/chem220101.
13. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. Окисление трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии соединений, содержащих подвижный атом водорода // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 5–16. DOI: 10.14529/chem220101.
14. Синтез и строение дифторида, дихлорида и дибензоата трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 12. С. 1999–2006.
15. Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакушина, М.А. Пушилин и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 6. С. 408–411.
16. Синтез и строение дифенокситрифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакушина, О.В. Субачева // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 6. С. 418–422.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and structure of tri- and tetraphenylantimony aroxides: $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{Br}_2\text{-}2,6)(\text{Me-}4)]_2$ and $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{-}2,6$, Me-4 // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2015. Т. 7, № 4. С. 86–92. DOI: 10.14529/chem150411.
18. Синтез и строение сольвата бис(4-нитрофенокси)трифенилсурьмы с толуолом и хлоро(4-нитрофенокси)трифенилсурьмы / В.С. Сенчуринов, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 10. С. 1320–1326. DOI: 10.7868/S0044457X15100177.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Synthesis and structure of tri(*p*-tolyl)antimony aroxides // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86, № 5. P. 1212–1214. DOI: 10.1134/S107036321605042X.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. Синтез и строение бис(4-йодфенокси)трифенилсурьмы и 4-йодфенокситетрафенилсурьмы // Изв. АН. Серия химическая. 2016. № 3. С. 751–755.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Сольваты диароксидов трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sb}(\text{OAr})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}4$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{-}2,4$). Синтез и строение // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 712–716. DOI: 10.7868/S0132344X16110098

22. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and structure of *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2016. Т. 8, № 1. С. 57–61. DOI: 10.14529/chem160109.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Синтез и строение диароксидов *трис*(*пара*-толил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 9. С. 521–528. DOI: 10.7868/S0132344X17090092.
24. Синтез и строение пентафтор- и пентахлорфеноксидов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330–1336. DOI: 10.7868/S0044457X17100075.
25. Синтез и строение производных *трис*(3-фторфенил)сурьмы: $(3-FC_6H_4)_3Sb(OC_6H_3Br_2-2,4)_2$, $(3-FC_6H_4)_3Sb(OC_6Cl_5-2,3,4,5,6)_2$ и $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6H_4(NO_2-2)]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164–169. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X.
26. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531–1535.
27. Синтез и строение *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общей химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 380–384.
28. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакушина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24.
29. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органических сульфонов производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
30. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 581–590.
31. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общей химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600–1607.
32. Синтез и строение *бис*- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 3. С. 172–176.
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 6. С. 902–907.
34. Reactions of tri(*ortho*-tolyl)- and tri(*meta*-tolyl)antimony with oximes in the presence of an oxidant. The structures of tri(*ortho*-tolyl)- and tri(*meta*-tolyl)antimony dioximates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Artem'eva et al. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2015. Т. 7, № 2. С. 17–26.
35. Особенности взаимодействия три(*орто*-толил)сурьмы с циклогексаноноксидом в присутствии пероксидов. Строение *бис*(циклогексаноноксимата) три(*орто*-толил)сурьмы и его аддукта с оксидом три(*орто*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 207–212. DOI: 10.7868/S0044457X15020142.
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Синтез и строение диоксиматов *трис*(*пара*-толил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 8. С. 496–504. DOI: 10.7868/S0132344X17080072.
37. Синтез и строение диоксиматов трифенилсурьмы $Ph_3Sb(ON=CHR)_2$ ($R = C_6H_4NO_2-2, C_6H_4NO_2-3, C_6H_4Br-2, C_6H_4Br-3, C_4H_2ONO_2-5$) // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 1. С. 61–68. DOI: 10.7868/S0132344X17080072.
38. Артемьева Е.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение комплексов $Ar_3Sb(ONCHC_6H_4NO_2-2)_2 \cdot 0.5C_6H_6$, $Ar_3Sb(ONCHC_6H_4NO_2-3)_2 \cdot 2C_6H_6$ и $Ar_3Sb(OC(O)CH_2C_6H_4F-3)_2$ ($Ar = C_6H_3OMe-2-Br-5$) // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64, № 11. С. 1184–1190. DOI: 10.1134/S0044457X19110035.
39. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$X=Cl, Br, OC(O)Ph, SCN$] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общей химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755–1756.
40. Аренсульфонаты тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513–519.

41. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536–1541.
42. Синтез и строение 1-адамтанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамтанкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636–1641.
43. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Особенности строения 4-нитрофеноксида тетрафенилсурьмы // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 95–98.
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Кристаллическая модификация бензолсульфоната тетра-*пара*-толилсурьмы // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454–1457. DOI: 10.7868/S0044457X13110196.
45. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Новый способ получения ароксидов хлоротрифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$ // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 1. С. 34–38. DOI: 10.7868/S0132344X15120075.
46. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Хлоро(2-оксибензальдоксимат) трифенилсурьмы. Синтез, строение взаимодействие с пентафенилсурьмой // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 203–206. DOI: 10.7868/S0044457X15020130.
47. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
48. 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.
49. 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.
50. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
51. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Шукин и др. // СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
52. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.
53. Cambridge Crystallographic Data Center, 2022. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

Доценко Виктор Викторович – заведующий кафедрой органической химии и технологий, Кубанский государственный университет (Краснодар). E-mail: [victor_dotsenko@mail](mailto:victor_dotsenko@mail.ru)

Головин Михаил Сергеевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: golovin-mixail@mail.ru

Поступила в редакцию 31 января 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230202

OXIDATION OF TRIARYL ANTIMONY Ar_3Sb [Ar = 4-FC₆H₄, (4-F₃C)C₆H₄, (2-MeO)C₆H₄, 4-BrC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, (4-Me₂N)C₆H₄, (2-MeO)(5-Br)C₆H₃] WITH BENZOYL PEROXIDE

V.V. Dotsenko¹, [victor_dotsenko@mail](mailto:victor_dotsenko@mail.ru)

M.S. Golovin², golovin-mixail@mail.ru

¹ Krasnodar State University, Krasnodar, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Oxidation of triarylantimony Ar_3Sb with benzoyl peroxide in benzene gave the corresponding dibenzoates $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{Ph}]_2$ [Ar = 4-FC₆H₄ (**1**), (4-F₃C)C₆H₄ (**2**), (2-MeO)C₆H₄ (**3**),

4- BrC_6H_4 (**4**), 3- MeC_6H_4 (**5**), 4- MeC_6H_4 (**6**), (4- Me_2N) C_6H_4 (**7**), (2- MeO)(5- Br) C_6H_3] (**8**) with yield up to 93%. Compounds **1–8** were identified by IR spectroscopy and elemental analysis, while compounds **1** and **2** were identified by X-ray analysis. According to X-ray diffraction data, carried out on a Bruker D8 QUEST diffractometer, the crystallographic unit cell parameters of the compounds are: **1**, space group $P-1$, $a = 9.1154(3)$, $b = 11.0918(3)$, $c = 14.5437(4)$ Å, $\alpha = 69.9850(10)^\circ$, $\beta = 87.5980(10)^\circ$, $\gamma = 89.8020(10)^\circ$, $V = 1380.34(7)$ Å³, $\rho_{calc} = 1.562$ g/cm³, $Z = 1$, $F(000) = 648.0$, 2θ 5.96–52.88°, crystal dimensions 0.29 × 0.2 × 0.2 mm, intervals of reflection indices $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$, total reflections 31527, independent reflections 11156, refinement variables 721, $GOOF$ 1.069, $R_1 = 0.0265$, $wR_2 = 0.0549$; **2**, space group $P-1$, $a = 10.944(7)$, $b = 12.548(9)$, $c = 13.730(14)$ Å, $\alpha = 83.52(4)^\circ$, $\beta = 82.34(5)^\circ$, $\gamma = 64.52(3)^\circ$, $V = 1684(2)$ Å³, $\rho_{calc} = 1.577$ g/cm³, $Z = 2$, $F(000) = 792.0$, 2θ 4.88–59.22°, crystal dimensions 0.32×0.28×0.19 mm, reflection index intervals $-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, total reflections 44329, independent reflections 8289, refinement variables 442, $GOOF$ 1.053, $R_1 = 0.0482$, $wR_2 = 0.1287$. Crystals **1** consist of two types of crystallographically independent molecules (A and B), the geometrical parameters of which slightly differ from each other. Antimony atoms in **1** and **2** have a trigonal pyramid coordination with benzoate ligands in axial positions. The Sb–C bond lengths are 2.042(11), 2.081(11), 2.143(9) Å for **1A**, 2.091(10), 2.146(11), 2.162(9) Å for **1B**, and 2.134(5), 2.135(4), 2.142(4) Å for **2**. The Sb–O distances are 2.117(7), 2.128(8) Å for **1A**, 2.117(7), 2.128(8) Å for **1B**, and 2.127(3), 2.133(3) Å for **2**; however, metal atoms are also coordinated by the carbonyl oxygen atoms of bidentate carboxylate ligands [the Sb...O=C distances vary in the ranges of 2.669(9)–2.876(9) Å]. The CSbC equatorial angles are not equivalent: the largest angle is observed on the side of intramolecular contacts [103.6(5), 109.0(4), 147.2(4)° for **1A**, 105.0(4), 108.1(4), 146.6(4)° for **1B** and 104.39(17), 105.33(17), 150.21(16)° for **2**]. The OSbO axial angles are 175.3(4), 176.0(4), and 175.10(10)°, respectively.

Keywords: triaryl antimony, oxidation, benzoyl peroxide, structure, X-ray diffraction analysis

Received 31 January 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Доценко В.В., Головин М.С. Окисление триарилсурьмы Ar_3Sb [$Ar = 4-FC_6H_4, (4-F_3C)C_6H_4, (2-MeO)C_6H_4, 4-BrC_6H_4, 3-MeC_6H_4, 4-MeC_6H_4, (4-Me_2N)C_6H_4, (2-MeO)(5-Br)C_6H_3$] пероксидом бензоила // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 35–43. DOI: 10.14529/chem230202

FOR CITATION

Dotsenko V.V., Golovin M.S. Oxidation of triaryl antimony Ar_3Sb [$Ar = 4-FC_6H_4, (4-F_3C)C_6H_4, (2-MeO)C_6H_4, 4-BrC_6H_4, 3-MeC_6H_4, 4-MeC_6H_4, (4-Me_2N)C_6H_4, (2-MeO)(5-Br)C_6H_3$] with benzoyl peroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(2):35–43. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230202