

РЕАКЦИИ ПЕНТАФЕНИЛ- И ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С ФЕРРОЦЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

При взаимодействии пентафенил- и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбонической кислотой (мольные соотношения 1:1 и 2:1) в толуоле (20 °С 24 ч) имеет место замещение водорода в одной или двух карбоксилатных группах и образование ферроценкарбоксилатов тетраарилсурьмы $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**1**), $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**2**), $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**3**) и *p*- $\text{Tol}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**4**) с выходом до 83 %. Соединения **1–4** идентифицированы элементным анализом, методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом для **4**. РСА комплекса **4** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики **4**: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 17,227(17)$, $b = 11,064(9)$, $c = 30,59(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100,00(4) \text{ град.}$, $V = 5742(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,440 \text{ г/см}^3$, $2\theta 6,02\text{--}49,08 \text{ град.}$, всего отражений 124343, независимых отражений 9436, число уточняемых параметров 684, $R_{\text{int}} = 0,1051$, $GOOF 1,094$, $R_1 = 0,0536$, $wR_2 = 0,1309$, остаточная электронная плотность (max/min), $0,88\text{--}1,21 \text{ е/\AA}^3$. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле **4** координация атомов сурьмы – искаженная октаэдрическая вследствие того, что карбоксилатный лиганд является бидентатным хелатирующим. Диагональные углы в двух октаэдрах составляют $146,4(2)$, $154,0(3)$, $171,0(2)^\circ$ и $147,4(2)$, $154,8(2)$, $166,9(2)^\circ$. Расстояния Sb–O равны $2,296(5)$, $2,502(5) \text{ \AA}$ и $2,289(5)$, $2,453(5) \text{ \AA}$, связи Sb–C существенно различаются ($2,146(7)\text{--}2,166(7)$ и $2,123(6)\text{--}2,165(7) \text{ \AA}$). Структурная организация кристалла обусловлена в основном взаимодействиями C–H \cdots π-типа.

Ключевые слова: реакция, пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, ферроцендикарбоническая кислота, ферроценкарбоксилат тетраарилсурьмы, строение, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

Введение

Известно, что арильные соединения сурьмы Ar_3SbX_2 могут быть использованы как прекурсоры для получения производных сурьмы несимметричного строения Ar_4SbX по реакции перераспределения радикалов, в которых вторым реагентом является пентаарилсурьма [1–7]. В основе другого эффективного получения производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX (где X – электроотрицательный лиганд) лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (HX). В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Таким способом, например, получен ряд карбоксилатов тетраарилсурьмы как для моно-, так и дикарбонических кислот [8–23]. Однако подобные реакции с участием карбонической кислоты, содержащей металлоорганический фрагмент, известны на единственном примере [24].

Настоящая работа посвящена исследованию реакций пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбонической кислотой.

Экспериментальная часть

Реакция ферроцендикарбонической кислоты с пентафенилсурьмой.

А) Раствор 250 мг (0,50 ммоль) пентафенилсурьмы и 137 мг (0,50 ммоль) ферроцендикарбонической кислоты в 40 мл толуола перемешивали при 20 °С 24 ч, удаляли в вакууме растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси спирт–октан (5:1 объемн.). Получили 285 мг (81 %) светло-коричневых кристаллов соединения $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**1**) с $t_{\text{разл}} = 226 \text{ }^\circ\text{C}$.

Химия элементоорганических соединений

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3585, 3049, 2984, 1587, 1572, 1547, 1479, 1462, 1429, 1377, 1350, 1323, 1175, 1063, 1018, 997, 920, 837, 797, 733, 692, 555, 513, 492, 471, 453, 420. Найдено, %: С 62,36; Н 4,27. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{FeSb}$. Вычислено, %: С 62,45; Н 4,13.

Аналогично получали соединения **2–4**.

Светло-коричневые кристаллы $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**2**) ($t_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$, 76 %).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3586, 3010, 2920, 1593, 1560, 1518, 1491, 1479, 1385, 1354, 1310, 1190, 1057, 1015, 799, 704, 573, 490, 422. Найдено, %: С 63,30; Н 4,94. $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{FeSb}$. Вычислено, %: С 63,24; Н 4,87.

Светло-коричневые кристаллы $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**3**) с $t_{\text{разл}} = 188^\circ\text{C}$, 83 %.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 1574, 1558, 1477, 1429, 1381, 1346, 1333, 1182, 1059, 1020, 997, 926, 876, 839, 812, 799, 733, 692, 679, 542, 503, 468, 449, 420. Найдено, %: С 63,51; Н 4,32. $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{FeSb}$. Вычислено, %: С 63,60; Н 4,24.

Светло-коричневые кристаллы $p\text{-Tol}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**4**) ($t_{\text{разл}} = 173^\circ\text{C}$, 72 %).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3011, 2916, 2864, 1520, 1479, 1385, 1354, 1310, 1188, 1055, 1015, 799, 704, 571, 554, 482, 420. Найдено, %: С 65,47; Н 5,25. $\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{FeSb}_2$. Вычислено, %: С 65,57; Н 5,14.

ИК-спектры соединений **1–4** 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) кристалла соединения **4** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 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 [25]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [26], OLEX2 [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2235292); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **4**

Параметр	4
Формула	$\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{FeSb}_2$
M	1244,54
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a , \AA	17,227(17)
b , \AA	11,064(9)
c , \AA	30,59(3)
α , град.	90,00
β , град.	100,00(4)
γ , град.	90,00
V , \AA^3	5742(9)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,440
μ , мм^{-1}	1,232
$F(000)$	2528,0
Размер кристалла, мм	$0,25 \times 0,21 \times 0,06$
Область сбора данных по 2θ , град.	6,02–49,08
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20$, $-12 \leq k \leq 12$, $-35 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	124343
Независимых отражений	9436 ($R_{\text{int}} = 0,1051$)

Окончание табл. 1

Параметр	4
Переменных уточнения	684
<i>GOOF</i>	1,094
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0536$, $wR_2 = 0,1309$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0669$, $wR_2 = 0,1381$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,88/-1,21

Таблица 2

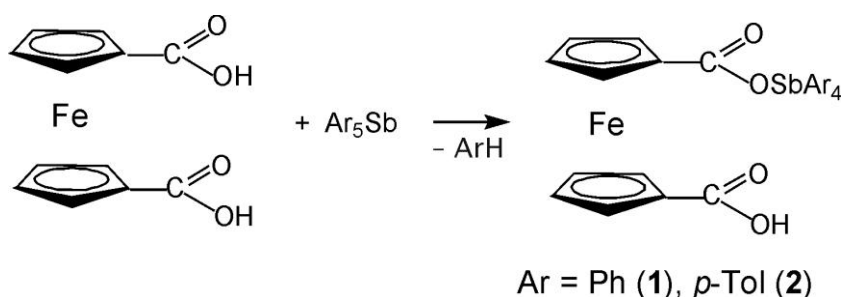
Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структуре 4

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
Sb(1)–O(1)	2,296(5)	C(11)Sb(1)C(1)	154,0(3)
Sb(1)–O(2)	2,502(5)	C(21)Sb(1)O(2)	146,4(2)
Sb(1)–C(11)	2,148(7)	C(21)Sb(1)C(11)	102,3(3)
Sb(1)–C(21)	2,146(7)	C(31)Sb(1)O(1)	171,6(2)
Sb(1)–C(31)	2,160(7)	C(31)Sb(1)O(2)	117,0(2)
Sb(1)–C(1)	2,166(7)	C(21)Sb(1)C(1)	100,8(3)
Sb(2)–O(3)	2,289(5)	C(41)Sb(2)C(61)	154,8(2)
Sb(2)–O(4)	2,453(5)	C(71)Sb(2)O(3)	166,9(2)
Sb(2)–C(41)	2,161(7)	C(71)Sb(2)O(4)	111,7(2)
Sb(2)–C(61)	2,161(7)	C(51)Sb(2)O(4)	147,4(2)
Sb(2)–C(71)	2,165(7)	C(51)Sb(2)C(41)	102,6(3)
Sb(2)–C(51)	2,123(6)	C(51)Sb(2)C(71)	100,9(2)

Обсуждение результатов

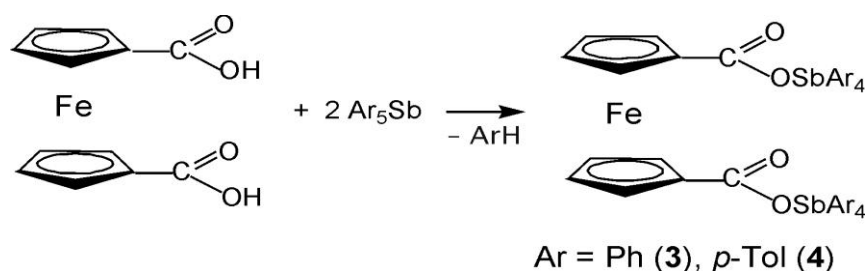
Известно, что эффективным способом получения ониевых соединений сурьмы Ar_4SbX является метод, основанный на реакции деарилрования пентаарилсурьмы кислотами [8–23]. В случае, например, реакции пентаарилсурьмы с карбоновой кислотой единственным продуктом реакции являлся карбоксилат тетраарилсурьмы, выделяемый из реакционной смеси с выходом до 98 % [1]. Карбоксилаты тетраарилсурьмы привлекают внимание из-за своей биологической активности [28–30] и строения, поскольку для них известны три типа координации карбоксилатного лиганда на атом сурьмы: монодентатный, когда лиганд образует только одну связь Sb–O [22], анизобидентатный в случае внутримолекулярной координации карбонильного атома кислорода при условии, что расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}$ существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [5, 30, 31] и бидентатный с практически двумя равными расстояниями Sb–O [29, 32, 33]. Установлено, что способ координации зависит от заместителей как в органическом радикале кислоты, так и в арильном лиганде при атоме сурьмы. Однако карбоксилаты тетраарилсурьмы, содержащие металлоорганический фрагмент в карбоксилатном остатке, практически не изучены [24, 29], поэтому в качестве исходного реагента в реакциях деарилрования пентаарилсурьмы была выбрана ферроцендикарбоновая кислота.

Найдено, что эквимольные количества пентаарилсурьмы и ферроцендикарбоновой кислоты в растворе толуола (24 °C, 24 ч) реагируют с образованием кислого ферроценкарбоксилата тетраарилсурьмы (**1**, **2**) с выходом до 81 %.



Химия элементоорганических соединений

Найдено, что увеличение количества пентаарилсурьмы в указанной реакции (мольное соотношение 1:2 соответственно) приводит к образованию биядерных производных сурьмы (**3**, **4**) с выходом до 83 %.



Соединения **1–4**, представляющие собой кристаллы светло-коричневого цвета, хорошо растворяются в ароматических углеводородах и полярных растворителях.

В ИК-спектрах соединений **1–4** в области 3049–3011 см⁻¹ наблюдаются слабые полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей C–H, а также полосы при 1479–1475 ($\nu_{\text{as}}(\text{C–C}$ Cp-кольца)), 1120–1015 (δ_{as} Cp-кольца), 505–482 $\nu_{\text{as}}(\text{Fe–Cp}_{\text{кольцо}})$, что свидетельствует о наличии ферроценовой структуры в составе соединений [34, 35]. Полоса при 420 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Sb–C. Полосы при 571–542 см⁻¹ отвечают колебаниям связей Sb–O в хелатном цикле. В спектрах соединений **1–4** в области 1574–1379 см⁻¹ наблюдаются две полосы, характерные для карбонильных групп, относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям двух примерно равноценных связей C–O, что свидетельствует о бидентатном характере связывания карбоксилатного лиганда с атомом сурьмы [36]. Отметим, что положение перечисленных полос изменяется по сравнению с ИК-спектром чистой ферроцендикарбоновой кислоты, в котором наблюдаются полосы при 1680 и 1302 см⁻¹, характеризующие колебания связей C=O и C–OH в карбоксильной группе.

В целом молекула **4** представляет собой сочетание ферроценового фрагмента с обычной сэндвичевой структурой [37], карбоксильной и тетра(*пара*-толил)стибониевой групп. По данным РСА, в молекуле **4** атом сурьмы гексакоординирован за счет дополнительного взаимодействия Sb⋯O=C (рис. 1).

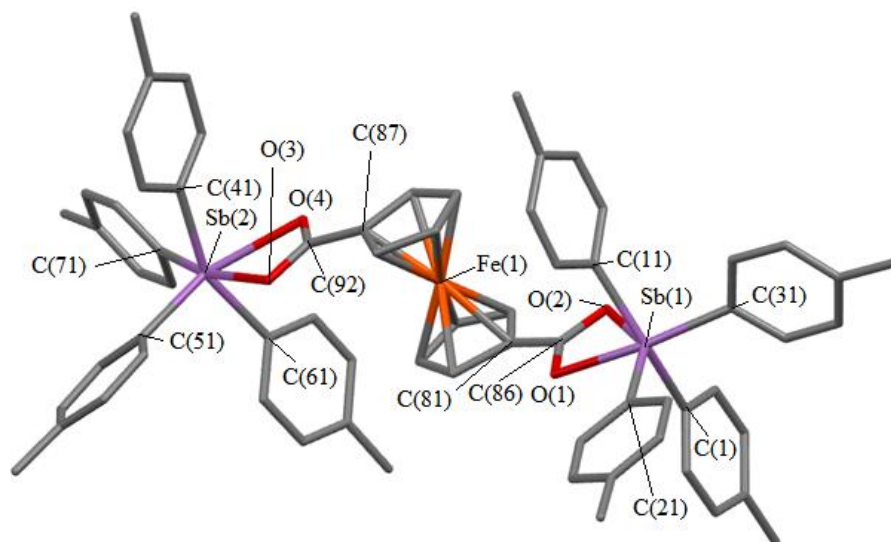


Рис. 1. Строение ферроцендикарбоксилата бис[тетра(*пара*-толил)сурьмы] (**4**) (атомы водорода не показаны)

Диагональные углы OSb(1)C, CSb(1)C и OSb(2)C, CSb(2)C в искаженных октаэдрах составляют 146,4(2); 171,6(2); 154,0(3)° и 147,4(2); 166,9(2); 154,8(2)°. Значения других углов при атоме

сурьмы колеблются в интервале $55,19(16)$ – $117,0(2)^\circ$. Максимально отклоняются от 90° углы $O(1)Sb(1)O(2)$ ($54,66(16)^\circ$) и $O(3)Sb(2)O(4)$ ($55,19(16)^\circ$) в четырехчленных металлоциклах $[SbO_2C]$. Интервал изменения связей $Sb-C$ ($2,123(6)$ – $2,166(7)$ Å) достаточно велик, при этом меньшие значения принимают связи $Sb(1)-C(21)$ и $Sb(2)-C(51)$ с арильным кольцом, плоскость которого практически совпадает с плоскостью карбоксильной группы, что обеспечивает минимальные стерические затруднения. Расстояния $Sb(1)-O(2)$, $Sb(1)-O(1)$ ($2,296(5)$ и $2,502(5)$ Å) и $Sb(2)-O(3)$, $Sb(2)-O(4)$ ($2,289(5)$ и $2,453(5)$ Å) различаются, как и в молекуле ферроценкарбоксилата тетра(пара-толил)сурьмы ($2,313(5)$ и $2,475(6)$ Å) [38], в отличие от молекулы ферроценкарбоксилата тетрафенилсурьмы [29], где координация карбоксилатного лиганда симметрична. Расстояния $O(1)-C(86)$ ($1,261(8)$ Å), $O(2)-C(86)$ ($1,264(8)$ Å), $O(3)-C(92)$ ($1,243(8)$ Å), $O(4)-C(92)$ ($1,243(8)$ Å) примерно одинаковы и не соответствуют интервалу изменения длины ординарных связей $C-O$ в карбоксильных группах монокарбоновых кислот ($1,293$ – $1,308$ Å [39]), но больше, чем указано в литературе для двойной связи ($1,214$ – $1,229$ Å), что свидетельствует о наличии дополнительного взаимодействия $Sb \cdots O$. Атомы сурьмы $Sb(1)$ и $Sb(2)$ выходят из плоскости карбоксильной группы на $0,081$ и $0,060$ Å соответственно, плоскости металло-циклов $[SbO_2C]$ и циклопентадиенильных фрагментов практически совпадают (двугранный угол между ними составляет $4,47$ и $4,35^\circ$). Среднее значение длин связей $Fe-C$ равно $2,043(8)$ Å, что близко к найденным значениям в других замещенных ферроцена [29, 33, 40, 41]. Циклы фрагмента $CpFeCp'$ почти параллельны друг другу, двугранный угол между плоскостями Cp и Cp' равен $1,79^\circ$. Ферроцен может существовать как в заслоненной D_{5h} (eclipsed), так и в заторможенной D_{5d} (staggered) конформациях, которые различаются лишь углом поворота углеродных колец вокруг центральной оси молекулы [42]. В молекуле **4** конформация сэндвичей близка к заслоненной, которая чаще всего наблюдается в производных ферроцена и, как доказали авторы [43], характеризуется настоящим энергетическим минимумом, в то время как заторможенная конформация – лишь седлообразной точкой. Отметим, что структуры с симметрией D_{5h} характерны для производных катиона феррицена [44] и, в общем случае, для ферроценильных лигандов, «отдавших» часть своей π -электронной плотности на ближайший акцепторный центр, в результате чего наблюдается значительное упрочение связи между ними, как, например, в диферроценилтитаноцене [45]. Структурная организация кристалла формируется в основном за счет межмолекулярных контактов $C-H \cdots \pi$ -типа (рис. 2).

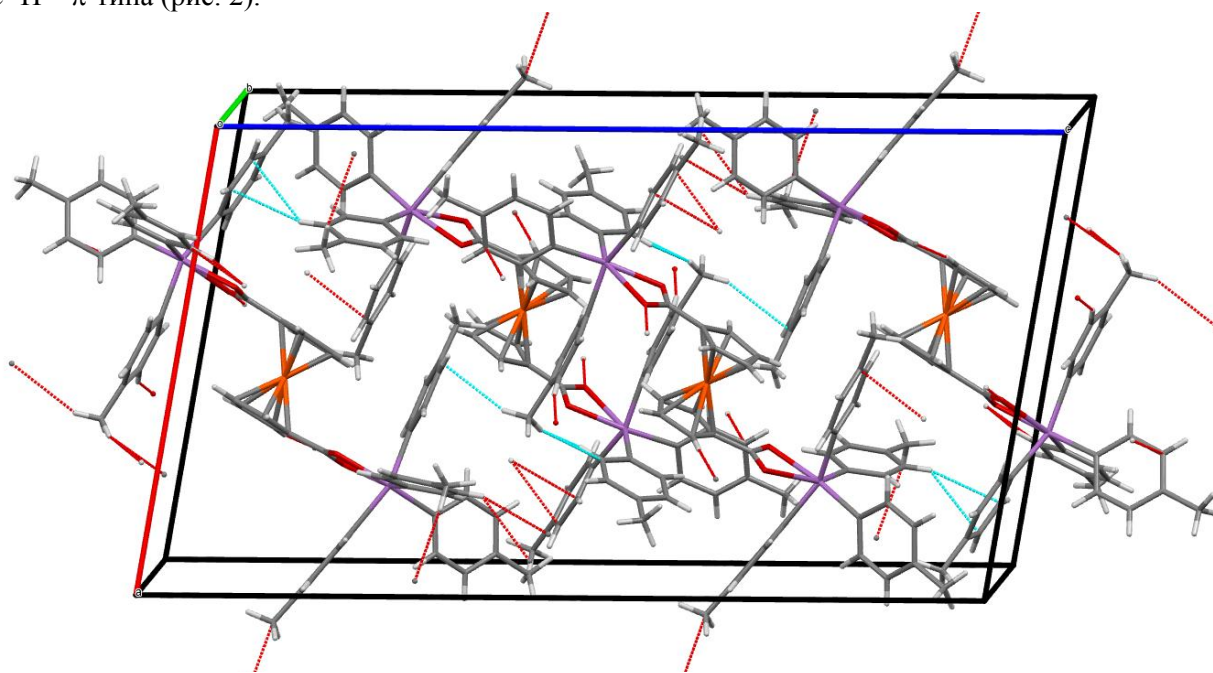


Рис. 2. Структурная организация кристалла **4** (проекция вдоль оси *b*)

Выводы

Таким образом, реакции пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбоновой кислотой, в зависимости от мольного соотношения реагентов, приводит к образованию ферроценкарбоксилатов тетраарилсурьмы $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**1**), $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**2**), $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (**3**), *p*- $\text{Tol}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (**4**) с выходом до 83 %. Соединения **1–4** идентифицированы элементным анализом, методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом для **4**. По данным РСА в кристалле **4** атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию из-за бидентатных свойств карбоксилатных лигандов.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакушина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536.
5. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. Журн. неорган. химии 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454.
8. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Петрова К.Ю. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127.
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 192.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182.
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082.
14. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии 2014. Т. 59. С. 247.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия 2014. Т. 40. № 9. С. 559. DOI: 10.1134/S1070328414090073.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No 4. P. 17. DOI: 10.14529/chem150403.
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 340. DOI: 10.7868/S0044457X15030174.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 621. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Eltsov O.S. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 1151. DOI: 10.31857/S0044457X22080244.

24. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15. № 2. С. 156. DOI: 10.14529/chem230215.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15, No. 7. P. 639. DOI: doi.org/10.1002/aoc.200.
29. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17, No. 9. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491.
30. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620, No. 1–2. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3.
31. Quan L., Yin H.-D., Cui J.-C. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694, No. 23. P. 3708. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
32. Bone S.P., Sowerby D.B. // Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem. 1989. V. 45, No. 1–2. P. 23. DOI: 10.1080/10426508908046072.
33. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357, No. 7. P. 2176. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.
34. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
35. Lippincott E.R., Nelson R.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77, No. 19. P. 4990. DOI: 10.1021/ja01624a012.
36. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. к.х.н. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2001. 327 с.
37. Takusagawa F.A., Koetzle T.F. // Acta Crystallogr. Sec. B. 1979. V. 35, No. 5. P. 1074. DOI: 10.1107/S0567740879005604.
38. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 63. DOI: 10.14529/chem210404
39. Orpen A.G., Brammer G., Allen F.H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. P. S1. DOI: 10.1039/DT98900000S1.
40. Васильев А.Д., Фабинский П.В., Сергеев Е.Е. и др. // Журн. структ. химии. 2011. Т. 52, № 5. С. 968.
41. Васильев А.Д., Баюков О.А., Кондрасенко А.А. и др. // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 1. С. 120.
42. Paliwoda D., Kowalska K., Hanfland M. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4, No. 23. P. 4032. DOI: 10.1021/jz402254b.
43. Mohammadi N., Ganesan A., Chantler C.T. et al. // J. Organometal. Chem. 2012. V. 713, No. 15. P. 51. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.04.009.
44. Mammano N.J., Zalkin A., Landers A., Rheingold L. // Inorg. Chem. 1977. V. 16, No. 2. P. 297. DOI: 10.1021/ic50168a014.
45. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // Cryst. Struct. Comm. 1979. V. 8. P. 439.

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

Поступила в редакцию 10 марта 2023 г.

REACTIONS OF PENTAPHENYL- AND PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY WITH FERROCENE DICARBOXYLIC ACID

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In reactions of pentaphenyl- and penta(*para*-tolyl)antimony with ferrocene dicarboxylic acid (molar ratios 1:1 and 2:1) in toluene (20 °C, 24 h), hydrogen in one or two carboxylate groups is replaced with formation of tetraarylantimony ferrocene carboxylates $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (1), $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ (2), $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ (3) and *p*-Tol₄SbC(O)OC₅H₄FeC₅H₄C(O)OSbTol₄ (4), yielding up to 83 %. Compounds 1–4 have been identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and X-ray diffraction analysis for 4. X-ray diffraction analysis of complex 4 has been performed on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K. Crystallographic characteristics of compound 4: monoclinic system, space group P2₁/c, $a = 17.227(17)$, $b = 11.064(9)$, $c = 30.59(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.00(4) \text{ deg.}$, $V = 5742(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.440 \text{ g/cm}^3$, $2\theta = 6.02\text{--}49.08 \text{ deg.}$, total reflections 124343, independent reflections 9436, number of refined parameters 684, $R_{\text{int}} = 0.1051$, $GOOF = 1.094$, $R_1 = 0.0536$, $wR_2 = 0.1309$, residual electron density (max/min) 0.88/–1.21 e/Å³. According to the X-ray diffraction analysis data, in crystal 4 coordination of the antimony atoms is distorted octahedral due to the fact that the carboxylate ligand is a bidentate chelating ligand. The diagonal angles in the two octahedra are 146.4(2), 154.0(3), 171.0(2)° and 147.4(2), 154.8(2), 166.9(2)°. The Sb–O distances are 2.296(5), 2.502(5) Å and 2.289(5), 2.453(5) Å, the Sb–C bonds are significantly different (2.146(7)–2.166(7) and 2.123(6)–2.165(7) Å). The structural organization of the crystal is mainly due to the interactions of the C–H⋯π-type.

Keywords: reaction, pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, ferrocene dicarboxylic acid, tetraarylantimony ferrocene carboxylate, structure, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

Received 10 March 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В. Реакции пентафенил- и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбоновой кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89–96. DOI: 10.14529/chem230303

FOR CITATION

Sharutin V.V. Reactions of pentaphenyl- and penta(*para*-tolyl)antimony with ferrocene dicarboxylic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(3):89–96. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230303