

РЕАКЦИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ С МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.В. Шарутин[✉], Д.А. Дегтярева

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы (**1**) образуется с выходом 78 % из мезитиленсульфоновой кислоты (**2**) и ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в водно-ацетоновом растворе. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным мезитиленсульфонатным лигандом, при этом аксиальный угол CSbO составлял 173,99(5)°, а расстояние Sb–O равно 2,4717(15) Å. Кристалл **2** состоит из молекул гидратной воды и мезитиленсульфоновой кислоты. Кристаллографические характеристики **1** [C₃₃H₃₁O₃SSb, *M* = 629,39; моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/n; параметры ячейки: *a* = 10,098(5) Å, *b* = 14,125(6) Å, *c* = 20,777(11) Å; β = 100,59(2)°, *V* = 2913(2) Å³, *Z* = 4; ρ(выч.) = 1,435 г/см³; μ = 1,050 мм⁻¹; *F*(000) = 1280,0; обл. сбора по 2θ: 5,92–55,02°; –13 ≤ *h* ≤ 13, –18 ≤ *k* ≤ 18, –26 ≤ *l* ≤ 26; всего отражений 80722; независимых отражений 6675 (*R*_{int} = 0,0313); *GOOF* = 1,078; *R*-фактор = 0,0222]; **2** [C₉H₁₅O₅S, *M* = 235,27; ромбическая сингония, пр. гр. Rbca; параметры ячейки: *a* = 15,221(17) Å, *b* = 7,882(8) Å, *c* = 20,39(3) Å; α = 90,00°, β = 90,00°, γ = 90,00°, *V* = 2446(5) Å³, *Z* = 8; ρ(выч.) = 1,278 г/см³; μ = 0,264 мм⁻¹; *F*(000) = 1000,0; обл. сбора по 2θ: 6,16–54,46°; –19 ≤ *h* ≤ 19, –9 ≤ *k* ≤ 9, –26 ≤ *l* ≤ 26; всего отражений 32479; независимых отражений 2628 (*R*_{int} = 0,0768); *GOOF* = 1,025; *R*-фактор = 0,0650]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2335253 и 2332598; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция, ацетилацетонат тетрафенилсурьмы, мезитиленсульфоновая кислота, мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Дегтярева Д.А. Реакция ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с мезитиленсульфоновой кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 118–124. DOI: 10.14529/chem240306

Original article
DOI: 10.14529/chem240306

REACTION OF TETRAPHENYLANTIMONY ACETYLACETONATE WITH MESITYLENESULFONIC ACID

V.V. Sharutin[✉], D.A. Degtyareva

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Tetraphenylantimony mesitylenesulfonate (**1**) is formed with a yield of 78% from mesitylenesulfonic acid (**2**) and tetraphenylantimony acetylacetonate in an aqueous-acetone solution. According to X-ray diffraction analysis, the antimony atoms in complex **1** have the coordination of a distorted trigonal bipyramid with an axially located mesitylenesulfonate ligand, while the CSbO axial angle is 173.99(5)°, and the Sb–O distance is 2s4717(15) Å. Crystal **2** consists of molecules of hydration water and mesitylenesulfonic acid. Crystallographic characteristics **1** [C₃₃H₃₁O₃SSb, *M* = 629.39; monoclinic system, sp. gr. P2₁/n; cell parameters: *a* = 10.098(5) Å, *b* = 14.125(6) Å, *c* = 20.777(11) Å; β = 100.59(2)°, *V* = 2913(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.435 g/cm³; μ = 1.050 mm⁻¹; *F*(000) = 1280.0; collection at 2θ: 5.92–55.02°; –13 ≤ *h* ≤ 13, –18 ≤ *k* ≤ 18, –26 ≤ *l* ≤ 26; total reflections 80722; independent reflec-

tions 6675 ($R_{\text{int}} = 0.0313$); $GOOF = 1.078$; $R\text{-factor} = 0.0222$]; **2** [$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{S}$, $M = 235.27$; rhombic system, sp. gr. Pbc_a; cell parameters: $a = 15.221(17)$ Å, $b = 7.882(8)$ Å, $c = 20.39(3)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2446(5)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.278$ g/cm³; $\mu = 0.264$ mm⁻¹; $F(000) = 1000.0$; collection at 2 θ : 6.16–54.46°; $-19 \leq h \leq 19$, $-9 \leq k \leq 9$, $-26 \leq l \leq 26$; total reflections 32479; independent reflections 2628 ($R_{\text{int}} = 0.0768$); $GOOF = 1.025$; $R\text{-factor} = 0.0650$]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles of compounds **1** and **2** have been deposited in the Cambridge Structural Data Center (CCDC 2335253 and 2332598; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: reaction, tetraphenylantimony acetylacetonate, mesitylenesulfonic acid, tetraphenylantimony mesitylenesulfonate, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Degtyareva D.A. Reaction of tetraphenylantimony acetylacetonate with mesitylenesulfonic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):118–124. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240306

Введение

Интерес к способам синтеза соединений сурьмы во многом определяется расширяющимся потенциалом различных областей их применения в практической деятельности: в фармацевтической промышленности, в качестве биоцидов, фунгицидов, антиоксидантов, реагентов в тонком органическом синтезе, а также компонентов каталитических систем [1].

Одними из наиболее изученных среди органических соединений сурьмы являются производные общей формулы Ar_4SbX (X – электроотрицательный лиганд), которые получают преимущественно деарилацией пентаарилсурьмы кислотами (HX) либо по реакции перераспределения лигандов из пентаарилсурьмы и производных сурьмы симметричного строения Ar_3SbX_2 [1–31]. Показано, что синтез подобных соединений фосфора – аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония – осуществляли из галогенидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре [32–36].

В настоящей работе исследована реакция синтеза мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы из ацетилацетоната тетрафенилсурьмы и мезитиленсульфоновой кислоты в водно-ацетоновом растворе.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Ацетилацетонат тетрафенилсурьмы Ph_4Sbaca получали из пентафенилсурьмы и ацетилацетона в растворе бензола. В работе использовали мезитиленсульфоновую кислоту производства фирмы Alfa Aesar.

РСА кристаллов **1**, **2** проведен 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 [37]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [38] и OLEX2 [39]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2335253 (**1**), № 2332598 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1

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

Параметр	1	2
Формула	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{SSb}$	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$
M	629,40	1206,69
Сингония	Моноклинная	Ромбическая

Параметр	1	2
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pbca$
a , Å	10,098(5)	15,221(17)
b , Å	14,125(6)	7,882(8)
c , Å	20,777(11)	20,39(3)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	100,59(2)	90,00
γ , град.	90,00	90,00
V , Å ³	2913(2)	2446(5)
Z	4	8
ρ (выч.), г/см ³	1,435	1,278
μ , мм ⁻¹	1,050	0,264
$F(000)$	1280,0	1000,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,34 × 0,21 × 0,2	0,36 × 0,21 × 0,14
Область сбора данных по 2θ , град.	5,92–55,02	6,16–54,46
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -18 \leq k \leq 18,$ $-26 \leq l \leq 26$	$-19 \leq h \leq 19, -9 \leq k \leq 9,$ $-26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	80722	32479
Независимых отражений (R_{int})	6675 (0,0313)	2628 (0,0768)
Переменных уточнения	346	145
GOOF	1,078	1,025
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0222, wR_2 = 0,0505$	$R_1 = 0,0650, wR_2 = 0,1775$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0287, wR_2 = 0,0534$	$R_1 = 0,1001, wR_2 = 0,2130$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,31/–0,51	1,00/–0,36

Таблица 2

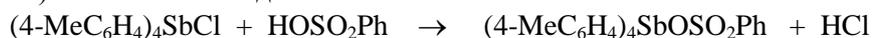
Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb1–O1	2,4717(15)	C1–Sb1–O1	84,78(7)
Sb1–C1	2,1128(18)	C1–Sb1–C11	99,36(7)
Sb1–C31	2,1099(18)	C1–Sb1–C21	115,36(7)
Sb1–C11	2,1468(18)	C1–Sb1–C21	115,36(7)
Sb1–C21	2,1243(19)	C31–Sb1–C1	118,48(7)
S1–O1	1,4759(14)	C31–Sb1–C21	119,09(7)
S1–O2	1,4406(17)	C11–Sb1–O1	173,99(5)
S1–O3	1,4338(17)	O1–S1–C41	105,04(8)
S1–C41	1,800(2)	O2–S1–O1	110,51(9)
2			
S1–O1	1,453(3)	O1–S1–O2	110,00(18)
S1–O2	1,454(3)	O1–S1–C1	107,39(16)
S1–O3	1,424(3)	O2–S1–C1	105,81(17)
S1–C1	1,773(4)	O3–S1–O1	112,5(2)
C1–C6	1,406(4)	O3–S1–C1	108,78(17)
C1–C2	1,412(5)	C6–C1–S1	116,9(2)

Синтез мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы $Ph_4SbOSO_2C_6H_2Me_3-2,4,6$ (1). К раствору 106 мг (0,2 ммоль) ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в ацетоне прибавляли 47 мг (0,2 ммоль) водного раствора гидрата мезитиленсульфоновой кислоты и выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовали из воды, сушили и взвешивали. Получили 98 мг (78 %) бесцветных кристаллов мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы с т. пл. 207 °С. Найдено, (%): С 62,83; Н 4,99, для $C_{33}H_{31}O_3SSb$ рассчитано, (%): С 62,92; Н 4,93. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3057 ср., 2966 сл., 2932 сл., 1477 с., 1435 с., 1261 с., 1150 с., 1072 с., 995 с., 849 с., 743 с., 675 с., 577 ср., 546 ср., 527 ср., 449 ср.

Обсуждение результатов

Первый пример получения аренсульфоната тетраарилсурьмы из хлорида тетра(*para*-толил)стибония с бензолсульфоновой кислотой был описан в работе [40], в которой показано, что при смешивании водно-ацетоновых растворов исходных реагентов образуется бензолсульфонат тетра(*para*-толил)стибония с выходом 97 %.



Предполагая, что взаимодействие ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с мезитиленсульфоновой кислотой может протекать по сходной схеме, мы провели реакцию между указанными реагентами в аналогичных условиях.

Показано, что в этом случае мезитиленсульфоновая кислота замещает ацетилацетоновый лиганд на мезитиленсульфонатную группу с образованием мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы (**1**):



где acac – остаток ацетилацетона.

Так, прибавление раствора ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в ацетоне к водному раствору мезитиленсульфоновой кислоты с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией остатка из воды приводило к образованию с выходом 78 % соединения **1**, которое представляло собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях.

В ИК-спектре соединения **1** в области 3057–2932 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей С–Н, а также характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1601 и 1557 см⁻¹. Также содержатся характерные полосы поглощения: 1261 и 1242 см⁻¹ (полосы высокой интенсивности) и 1150 и 1072 см⁻¹ (полосы средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям S–O, проявляется в области 675 см⁻¹. Интенсивная полоса поглощения при 577 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связей C_{Ar}–S.

По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным мезитиленсульфонатным лигандом (рис. 1), при этом аксиальный угол CSbO составлял 173,99(5)°, а расстояние Sb–O равно 2,4717(15) Å.

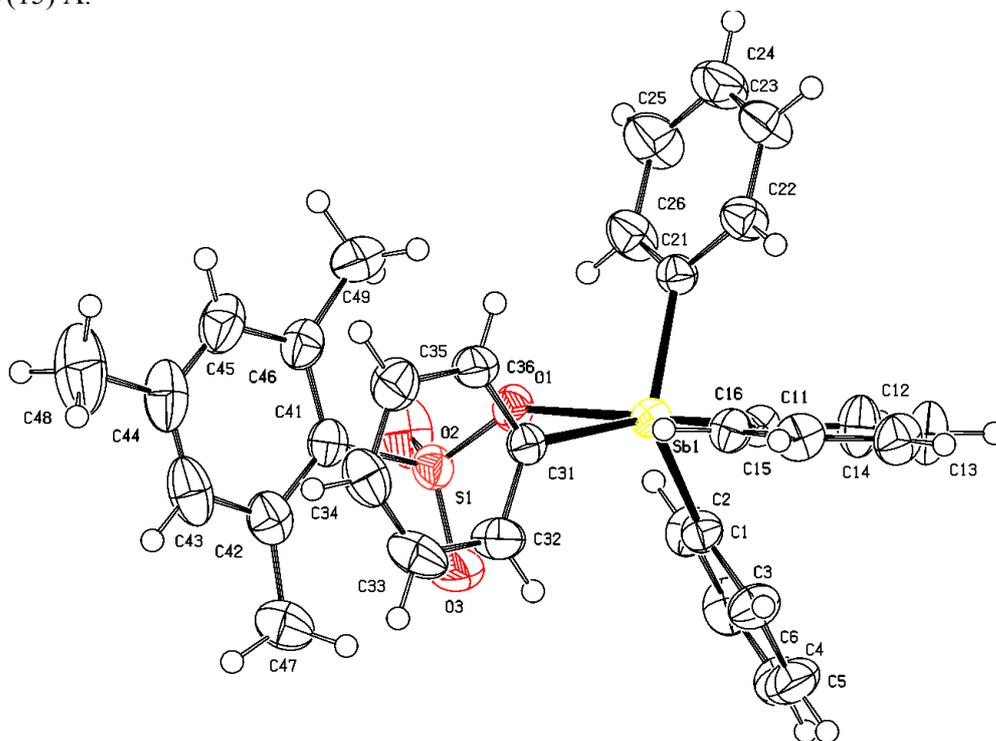


Рис. 1. Общий вид мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы Ph₄SbOSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6 (**1**)

Геометрические характеристики аренсульфонатного лиганда (длины связей и величины валентных углов) в кристалле **1** мало отличаются от наблюдаемых в кристалле **2** (рис. 2, табл. 2).

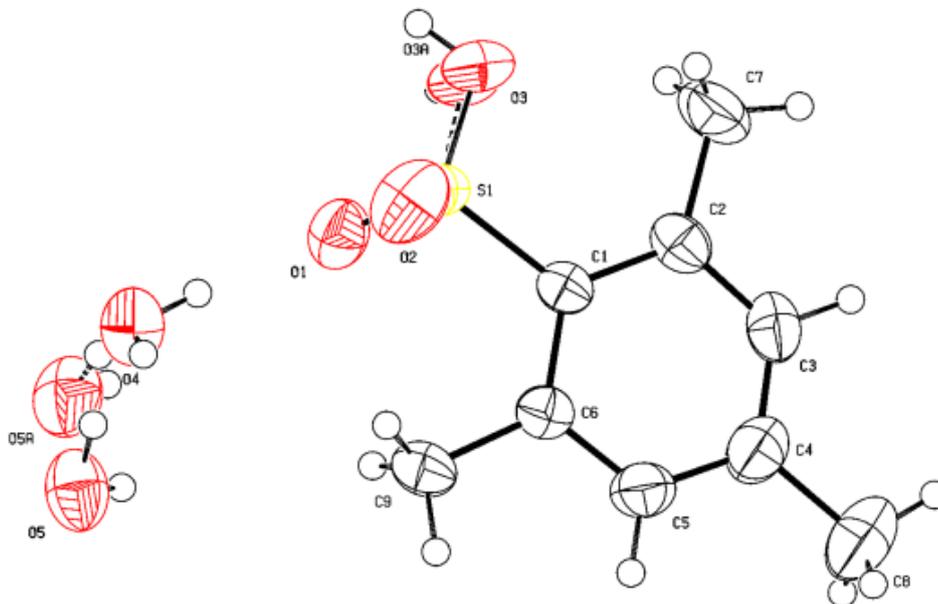


Рис. 2. Общий вид гидрата мезитилсульфоновой кислоты $\text{HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Выводы

Мезитилсульфоновая кислота вытесняет из ацетилацетоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{acac})$ (acac – остаток ацетилацетона) слабую кислоту Насас с образованием мезитилсульфоната тетрафенилсурьмы.

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., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990. EDN: BNCLQF
4. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50–57. DOI: 10.14529/chem230105
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528.
7. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
8. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 376. EDN: OYTHVT
11. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1997.
12. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD

13. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 234.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423. DOI: 10.1023/A:1011395910599
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419. EDN: VDGBNW
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
17. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 245.
19. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 10. С. 1637. EDN: TOZССК
24. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 883. EDN: GXYNXK
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45.
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
27. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL
29. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Красносельская В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
35. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
36. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
37. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
38. 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.
39. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

40. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64.
DOI: 10.14529/chem220406

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

Дегтярева Дарья Андреевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: dev-888@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 марта 2024 г.

The article was submitted 9 March 2024.