

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНОГО ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ С ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Гушин[✉], В.Р. Вахитов, И.И. Воробьев, Н.В. Сомов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

[✉] gushchin4@yandex.ru

Аннотация. Взаимодействием три-пара-толилсурьмы с *tert*-бутилгидропероксидом и гликолевой кислотой (1:1:2) получен 2,2,2-три-пара-толил-1,3-диокса-2λ⁵-стиболан-4-он с выходом 75 %. Была проведена оценка его строения методами ЯМР и РСА. В отличие от описанной ранее аналогичной реакции трифенилсурьмы с пероксидом водорода и молочной кислотой, в ходе данной реакции образуется именно циклометаллическое соединение, а не соответствующий дикарбоксилат, что становится очевидным из спектральной картины, в которой отсутствует сигнал гидроксильной группы. Кристаллы C₂₃H₂₃O₃Sb описываются ромбической группой симметрии Pbca с параметрами элементарной ячейки a = 15,01871(11), b = 15,37651(11), c = 17,04701(12) Å, Z = 8. Используя структурный параметр τ, был сделан вывод о том, что координация атома сурьмы в данном МОС близка к тригонально-бипирамидальной (по данным РСА τ = 0,77). Результаты РСА, включающие координаты атомов, длины связей и валентные углы депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2370604).

Ключевые слова: три-пара-толилсурьма, гликолевая кислота, 2,2,2-три-пара-толил-1,3-диокса-2λ⁵-стиболан-4-он, синтез, строение, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору кафедры технологии электрохимических производств и химии органических веществ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, д.х.н. Ю.А. Курскому за регистрацию спектров ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект FSWR-2023-0025, синтез, ИК и ЯМР; проект FSWR-2023-0035, рентгеноструктурные исследования).

Для цитирования: Синтез и строение производного три-пара-толилсурьмы с гликолевой кислотой / А.В. Гушин, В.Р. Вахитов, И.И. Воробьев, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 78–83. DOI: 10.14529/chem250105

Original article
DOI: 10.14529/chem250105

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A TRI-P-TOLYLANTIMONY DERIVATIVE OF GLYCOLIC ACID

A.V. Gushchin[✉], V.R. Vakhitov, I.I. Vorobev, N.V. Somov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

[✉] gushchin4@yandex.ru

Abstract. Interaction of tri-*p*-tolylantimony with *tert*-butylhydroperoxide and glycolic acid (1:1:2) led to 2,2,2-tri-*p*-tolyl-1,3-dioxo-2λ⁵-stibolan-4-one in 75% yield. Its structure was evaluated by NMR and X-ray methods. Unlike the previously described similar reaction of triphenylantimony with hydrogen peroxide and lactic acid, during this reaction it is a cyclometallic compound that is formed, and not the corresponding dicarboxylate, which becomes obvious from the spectrum pattern, in which there is no signal of the hydroxyl group. The C₂₃H₂₃O₃Sb crystals are described by the rhombic symmetry group Pbca with cell parameters: a = 15.01871(11), b = 15.37651(11), c = 17.04701(12) Å, Z = 8. Using the structural parameter τ, it has been concluded that the coordination of the antimony atom in this organometallic compound is close to trigonal-bipyramidal (according to the X-ray data,

$\tau = 0.77$). The XRD data, including the coordinates of atoms, bond lengths and valence angles, are deposited in the Cambridge Structural Database (CCDC 2370604).

Keywords: tri-*para*-tolylantimony, glycolic acid, 2,2,2-tri-*para*-tolyl-1,3-dioxo-2 λ^5 -stibolan-4-one, synthesis, structure, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

Acknowledgments. The authors express their gratitude to Professor of the Department of Electrochemical Production Technology and Organic Chemistry of R.E. Alekseev Novosibirsk State Technical University, Doctor of Chemical Sciences Yu.A. Kursky for recording the NMR spectra.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state assignment (project FSWR-2023-0025, synthesis, IR and NMR; project FSWR-2023-0035, X-ray diffraction studies).

For citation: Gushchin A.V., Vakhitov V.R., Vorobev I.I., Somov N.V. Synthesis and structure of a tri-*p*-tolylantimony derivative of glycolic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):78–83. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250105

Введение

Исследование металлоорганических соединений сурьмы(V) является активно развивающейся областью современной металлоорганической химии ввиду их широкого применения в различных сферах научной деятельности [1]. Дикарбоксилаты триарилсурьмы используются в реакциях кросс-сочетания, катализируемых палладием, для образования связей C–C [2–8], C–B [9] и C–P [10]. Также дикарбоксилаты триарилсурьмы имеют медицинское применение: они обладают антилейшманиальной [11], а некоторые салицилатные производные – противоопухолевой активностью [12, 13]. Наличие в карбоксилатном фрагменте кратных связей, способных к полимеризации, открывает новые перспективы для использования их в фотолитографии в качестве высокочувствительных УФ-резистов [14] и для получения металлосодержащих полимерных материалов [15].

Особый интерес вызывают циклометаллические производные Sb(V) с α -гидроксикислотами. Известен ряд соединений подобного строения и выявлена следующая закономерность: взаимодействие Ph_3Sb со стерически затрудненными в α -положении оксикислотами приводит к образованию соответствующего дикарбоксилата, например, с бензиловой кислотой – $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}(\text{OH})\text{Ph})_2$, в противном случае возможна циклизация [16]. Несмотря на эту закономерность, было получено и охарактеризовано дикарбоксилатное производное трифенилсурьмы с молочной кислотой – $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ [17]. Взаимодействием диалкоголятов триорганосурьмы с гликолевой и тиогликолевой кислотами также могут быть получены соединения строения $\text{R}_3\text{Sb}(\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})$, в том числе устойчивые алкоксиды, где $\text{X} = \text{O}$ [18], и термически нестабильные тиолаты, где $\text{X} = \text{S}$ [19]. Циклометаллаты триарилсурьмы с гликолевой и миндальной кислотами также исследованы на предмет проявления ими антилейшманиальной активности [20], а производные хиральных гидроксикислот являются эффективными катализаторами в реакциях асимметрического гидрирования бензоксазинов и хинолинов [21].

В настоящей работе рассматривается синтез и особенности строения *p*- $\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})$ [2,2,2-три-*пара*-толил-1,3-диокса-2 λ^5 -стиболан-4-она, или моногликолата три-*пара*-толилсурьмы], полученного окислением смеси три-*пара*-толилсурьмы и гликолевой кислоты *трет*-бутилгидропероксидом.

Экспериментальная часть

***t*-BuOOH** (т. кип. 133 °С) получали из коммерческого 70%-ного водного раствора: сушили над безводным MgSO_4 с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Концентрация *трет*-бутилгидропероксида составила 99 %.

Синтез 2,2,2-три-*пара*-толил-1,3-диокса-2 λ^5 -стиболан-4-она (1). К раствору 0,395 г *p*- Tol_3Sb (1 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира добавляли 0,152 г гликолевой кислоты (2 ммоль) и 0,09 г *трет*-бутилгидропероксида (1 ммоль). Колбу с реакционной смесью перемешивали в течение 20 мин и оставляли в холодильнике на 24 ч. Выпавшие бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали 2 раза петролейным эфиром, перекристаллизовывали из смеси хлороформа и петролейного эфира (1/8). Выход 75 %, т. пл. 140–146 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3013, 2911, 1699, 1601, 1558, 1493, 1441, 1393, 1321, 1312, 1211, 1186, 1111, 1069, 1016, 930, 799, 737,

704, 579, 536, 482. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2,39 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 4,22 (s, 2H, CH_2), 7,28 (d, $J = 7,8$ Hz, 6H, $m\text{-C}_6\text{H}_4$), 7,61 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H, $o\text{-C}_6\text{H}_4$). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 21,67 (Me), 62,00 (CH_2), 130,31 ($m\text{-C}_6\text{H}_4$), 131,55 (Sb-C), 135,50 ($o\text{-C}_6\text{H}_4$), 142,42 ($p\text{-C}_6\text{H}_4$), 174,67 (C=O).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в CDCl_3 на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400.

ИК-спектр соединения **1** регистрировали на приборе IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетке KBr, приготовленной с помощью ручного гидравлического пресса «ПГР-400».

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab MM003 P200K (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, монохроматор MicroMax-003) при 100 К. Первичный фрагмент структуры **1** найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [22] и ShelXle [23]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении.

Обсуждение результатов

При взаимодействии три-*пара*-толилсурьмы с двумя эквивалентами гликолевой (гидроксиуксусной) кислоты в присутствии ГПТБ был впервые синтезирован 2,2,2-три-*пара*-толил-1,3-диокса-2 λ^5 -стиболан-4-он (**1**), вместо ожидаемого дигликолата три-*пара*-толилсурьмы (схема 1). Гидроксиуксусная кислота присоединяется к атому металла не только по карбоксильной, но и по гидроксигруппе, а второй эквивалент кислоты остается непрореагировавшим, что было доказано методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

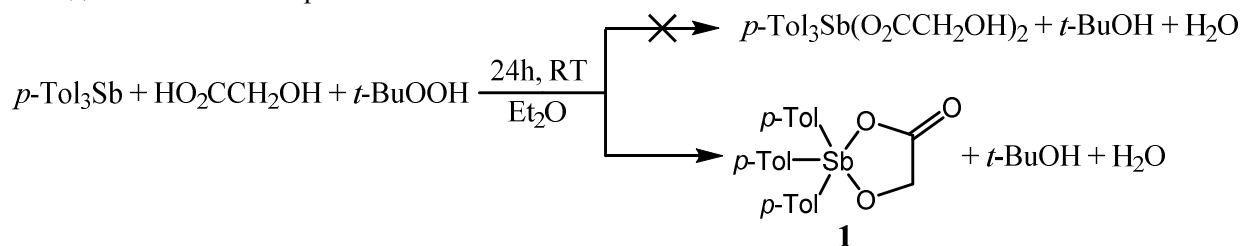


Схема 1

Ранее были опубликованы результаты реакции трифенилсурьмы с пероксидом водорода и молочной кислотой (1:1:2), в результате которой получился дилактат трифенилсурьмы [17]. Вероятно, изменение направления реакции связано с различием окислителя и растворителя (дилактат получался в смешанном растворителе эфир/изопропиловый спирт, пероксид водорода содержал 58,7% воды, молочная кислота содержала 13 % воды).

В ^1H ЯМР-спектре соединения **1** в области слабого поля (7,28–7,61 м. д.) находятся дублетные сигналы протонов ароматических колец (C_6H_4) и два сигнала протонов, выходящих синглетами на 4,22 и 2,39 м. д., соответствующих метиленовому фрагменту в карбоксилатном заместителе и метильной группе у ароматического кольца в *пара*-положении к атому сурьмы, соответственно. В спектре отсутствует сигнал гидроксильной группы, что свидетельствует о невозможности протекания реакции по первому пути с образованием дикарбоксилата (схема 1).

В ^{13}C ЯМР-спектре исследуемого соединения число сигналов совпадает с числом различных видов углеродных атомов, порядок уменьшения химических сдвигов атомов углерода в *пара*-толильных группах при атоме Sb $o\text{-C}_6\text{H}_4 > m\text{-C}_6\text{H}_4$ согласуется с протонным спектром. Малоинтенсивный сигнал атома углерода при атоме сурьмы выходит синглетом на 131,55 м. д., остальные сигналы углеродных атомов можно интерпретировать однозначно. Подробное описание ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров приведено в экспериментальной части работы.

Для соединения **1** были выращены бесцветные монокристаллы размером $0,700 \times 0,600 \times 0,270$ мм и был проведен их рентгеноструктурный анализ (рис. 1). По данным РСА, валентный угол $\phi(\text{O}^2\text{SbC}^3)$ имеет значение 168° , что близко к 180° и характерно для тригональной бипирамиды. Также характерной чертой тригонально-бипирамидальной конфигурации является тот факт, что сумма углов $\text{C}^{17}\text{SbC}^{10}$, $\text{O}^1\text{SbC}^{10}$ и $\text{O}^1\text{SbC}^{17}$ в экваториальной плоскости близка к 360° (см. таблицу).

Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в соединении 1

Межатомные расстояния		Валентные углы			
Связь	d, Å	Угол	φ, град	Угол	φ, град
Sb–C ³	2,1295(15)	O ² SbC ³	168,32(5)	O ¹ SbC ³	89,44(5)
Sb–C ¹⁰	2,1078(15)	C ¹⁷ SbC ¹⁰	114,87(6)	C ³ SbC ¹⁰	99,90(6)
Sb–C ¹⁷	2,1027(15)	O ¹ SbC ¹⁰	122,05(6)	C ³ SbC ¹⁷	99,05(6)
Sb–O ¹	1,9671(11)	O ¹ SbC ¹⁷	119,81(6)	O ² SbC ¹⁰	86,34(5)
Sb–O ²	2,1397(11)	O ¹ SbO ²	78,88(5)	O ² SbC ¹⁷	87,07(5)

Данное металлоорганическое соединение описывается координационным числом, равным 5, следовательно, о способе координации атома металла можно судить, проанализировав структурный параметр τ [24], который определяется как $(\alpha - \beta)/60$, где α и β – величины двух наибольших углов между заместителями при атоме Sb ($\alpha > \beta$). Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau = 1$ (аксиальный угол $\alpha = 180^\circ$, экваториальный $\beta = 120^\circ$). Для соединения 1 параметр $\tau = 0,77$. В соответствии с этим, координационное окружение атома сурьмы в данном соединении ближе к тригонально-бипирамидальному, чем к тетрагонально-пирамидальному (рис. 2). Остальные углы, расположенные не в экваториальной плоскости бипирамиды, имеют значения, близкие к 90° .

Тригонально-бипирамидальную координацию атома сурьмы также подтверждает расчет степени подобия координационного полиэдра тригональной бипирамиде $\Phi_\Delta = 0,45691(18)$ и тетрагональной пирамиде $\Phi_\square = 0,23407(17)$ [25]. Степень искажения распределения электронной плотности координационного окружения атома сурьмы, рассчитанная для тригональной бипирамиды, составила $\eta[\rho(x)] = 0,578(1)$, это свидетельствует, что примерно на 76 % распределения электронной плотности соответствует идеализированной тригонально-бипирамидальной конфигурации [26].

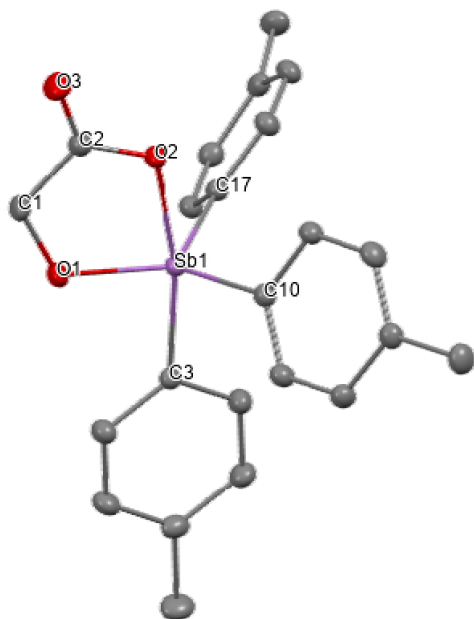


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения 1

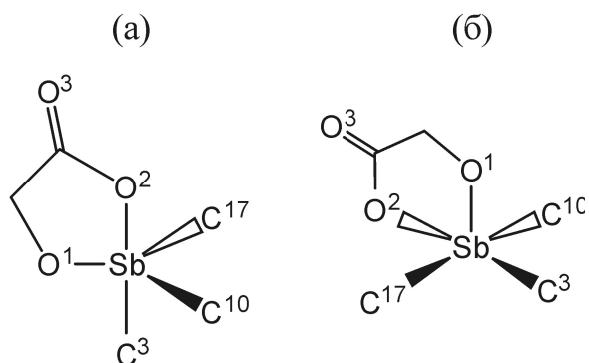


Рис. 2. Фрагмент структуры соединения 1 с конфигурацией тригональной бипирамиды (а) и тетрагональной пирамиды (б)

Заключение

Установлено, что взаимодействие три-пара-толилсурьмы с гликолевой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию 2,2,2-три-пара-толил-1,3-диокса-2λ⁵-стиболан-4-она (1), а не к дигликолату, в отличие от известной реакции с использованием H₂O₂. По данным РСА координация атома сурьмы в исследуемом соединении ближе к структуре тригональной бипирамиды, чем к тетрагональной пирамиде.

Список источников

1. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101.
2. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. Int. Chem. 2001. V. 50. P. 1291. DOI: 10.1023/A:1014079428290.
3. Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)02179-4.
4. Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 731. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2003.11.025.
5. Kang S.K., Ryu H.C., Hong Y.T. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2001. P. 736. DOI: 10.1039/B007800J.
6. Yasuike S., Qin W., Sagawara Y., Kurita J. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 721. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.10.163.
7. Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
8. Wang X., Qin W., Kakusawa N. et al. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50, no. 46. P. 6293. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.113.
9. Yasuike S., Dong Y., Kakusawa N. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 765. P. 80. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.006.
10. Matsumura M., Dong Y., Kakusawa N. et al. // Chem. Pharm. Bull. 2015. V. 63. P. 130. DOI: 10.1248/cpb.c14-00727.
11. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.
12. Tieckink E.R.T. // Crit. Rev. Oncol. Hematol. 2002. V. 42. P. 217.
13. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.01.003.
14. Manouras T., Argitis P. // Nanomaterials. 2020. V. 10, no. 8. P. 1593. DOI: 10.3390/nano10081593.
15. Гуцин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р., и др. // ЖОХ. 2023. Т. 93, № 2. С. 233. DOI: 10.31857/S00444460X23020099.
16. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F. et al. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 622. P. 265. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)00923-2.
17. Малеева А.И., Гуцин А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 60. DOI: 10.14529/chem180406.
18. Stevani C.V., Baader W.J. // J. Chem. Research (S). 2002. P. 430. DOI: 10.3184/030823402103172752.
19. Matsumura Y., Shindo M., Okawara R. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 27, no. 3. P. 357. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)82166-x.
20. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47, no. 3. P. 971. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
21. Zhang J., Wei J., Ding W.Y., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143, no. 17. P. 6382. DOI: 10.1021/jacs.1c02808.
22. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015, V. 71, P. 3.
23. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
24. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. V. 7. P. 1349. DOI: 10.1039/DT9840001349.
25. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 6. С. 896. DOI: 10.7868/S0023476117050228.
26. Somov N.V., Chausov F.F., Kazantseva I.S. et al. // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114964. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114964.

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, почетный работник высшего профессионального образования, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: gushchin4@yandex.ru.

Вахитов Владислав Рустамович – магистрант кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: cj2001@mail.ru, vakhitov@unn.ru.

Воробьев Илья Игоревич – младший научный сотрудник кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: ilya.vorobev@unn.ru.

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru.

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2024 г.

The article was submitted 7 September 2024.