

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2-КАРБОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) ТРИ(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$

В.В. Шарутин[✉], **К.Д. Морозова**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием три(*пара*-толил)сурьмы с 2-сульфобензойной кислотой в эфире в присутствии пероксида водорода в эфире синтезирован бис(2-карбоксібенолсульфонат) три(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с толильными заместителями в экваториальной плоскости и аренсульфонатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял 177,96(12)°. Молекулы **1** в кристалле имеют собственную (некристаллографическую) симметрию C_2 . Ось второго порядка может быть проведена через атомы Sb(1)C(11)C(14)C(15). Аренсульфонатные заместители находятся по одну сторону от аксиальной оси O(1)Sb(1)O(1'), и их арильные группы образуют «стопку» с толильным заместителем C(11)-C(17). В кристалле **1** присутствуют контакты центрального атома с атомами кислорода аренсульфонатных групп (3,639(9) Å), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и S (3,7 Å). В кристалле молекулы **1** объединяются в димеры при помощи водородных связей между карбонильными атомами кислорода и атомами водорода соседних карбоксильных групп (расстояния C=O...HOC(O) составляют 1,85 Å). По данным РСА кристаллографические характеристики **1** [$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Sb}$, $M = 797,47$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 14,819(9)$ Å, $b = 15,728(11)$ Å, $c = 14,707(9)$ Å; $\beta = 93,00(2)^\circ$, $V = 3423(4)$ Å³, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,547$ г/см³; $\mu = 0,985$ мм⁻¹; $F(000) = 1616,0$; обл. сбора по 2θ : 6,84–53,34°; $-18 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 19$, $-17 \leq l \leq 18$; всего отражений 6622; независимых отражений 3221 ($R_{\text{int}} = 0,0433$); $GOOF = 1,021$; R -фактор = 0,0381]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2336248; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бис(2-карбоксібенолсульфонат) три(*пара*-толил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Морозова К.Д. Синтез и строение бис(2-карбоксібенолсульфоната) три(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 84–89. DOI: 10.14529/chem250106

Original article
DOI: 10.14529/chem250106

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI(PARA-TOLYL)ANTIMONY BIS(2-CARBOXYBENZENESULPHONATE) $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$

V.V. Sharutin[✉], **K.D. Morozova**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Reaction of tri(*p*-tolyl)antimony with 2-sulfobenzoic acid in ether in the presence of hydrogen peroxide in ether leads to tri(*para*-tolyl)antimony bis(2-carboxybenzenesulfonate) $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ (**1**). According to X-ray diffraction analysis, the antimony atoms in centrosymmetric complex **1** have a distorted trigonal bipyramidal coordination with tolyl substituents in the equatorial plane and arenesulfonate ligands in axial positions, while the CSbO axial angle equals 177.96(12)°. Molecules **1** in the crystal have their own (non-crystallographic) C_2 symmetry. The second

order axis can be drawn through the Sb(1)C(11)C(14)C(15) atoms. The arenesulfonate substituents are located on one side of the axial axis O(1)Sb(1)O(1'), and their aryl groups form a "stack" with the tolyl substituent C(11)–C(17). In crystal **1** there are contacts of the central atom with the oxygen atoms of the arenesulfonate groups (3.639(9) Å), which are slightly less than the sum of the van der Waals radii of the Sb and S atoms (3.7 Å). In the crystal, molecules **1** are combined into dimers using hydrogen bonds between the carbonyl oxygen atoms and the hydrogen atoms of neighboring carboxyl groups (C=O...HOC(O) is 1.85 Å). According to the X-ray diffraction data, the crystallographic characteristics of **1** [C₃₅H₃₁O₁₀S₂Sb, *M* = 797.47; monoclinic system, sp. gr. *C2/c*; cell parameters: *a* = 14.819(9) Å, *b* = 15.728(11) Å, *c* = 14.707(9) Å; β = 93.00(2)°, *V* = 3423(4) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.547 g/cm³; μ = 0.985 mm⁻¹; *F*(000) = 1616.0; collection region by 2θ: 6.84–53.34°; –18 ≤ *h* ≤ 16, –16 ≤ *k* ≤ 19, –17 ≤ *l* ≤ 18; total reflections 6622; independent reflections 3221 (*R*_{int} = 0.0433); *GOOF* = 1.021; *R*-factor = 0.0381]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles of compound **1** have been deposited in the Cambridge Structural Data Center (CCDC 2336248; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: tri(*para*-tolyl)antimony bis(2-carboxybenzenesulfonate), synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Morozova K.D. Synthesis and structure of tri(*para*-tolyl)antimony bis(2-carboxybenzenesulfonate) *p*-Tol₃Sb[OSO₂C₆H₄(COOH)-2]₂. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):84–89. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250106

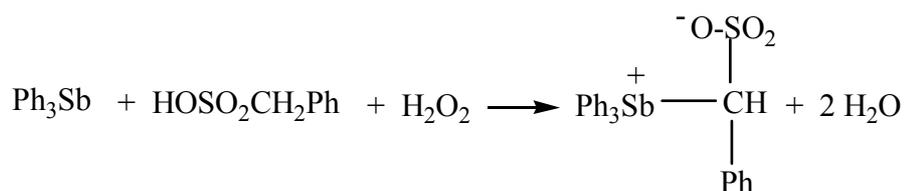
Введение

Известно, что органические соединения сурьмы применяются в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в тонком органическом синтезе и др. [1]. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются арильные производные пентавалентной сурьмы общей формулы Ar₃SbX₂ (X – электроотрицательный лиганд), которые получают, как правило, по схеме реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, кислоты HX и пероксида [2]. Эффективное получение дисульфонатов триарилсурьмы этим способом впервые осуществлено и для простейших органосульфоновых кислот. Показано, что из триарилсурьмы, аренисульфоновой кислоты и пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) в растворе эфира образуются с высоким выходом дисульфонаты триарилсурьмы [3].



Полученные бис(аренисульфонаты) триарилсурьмы являются кристаллическими веществами с четкими температурами плавления, хорошо растворимыми в полярных растворителях. Однако увеличение объема аренисульфонатного лиганда приводило к значительному понижению выхода целевого продукта [4, 5]. В меньшей степени изучены подобные реакции окислительного присоединения с участием аренисульфоновых кислот и триарилсурьмы, содержащей различные функциональные группы в арильных заместителях [6–11].

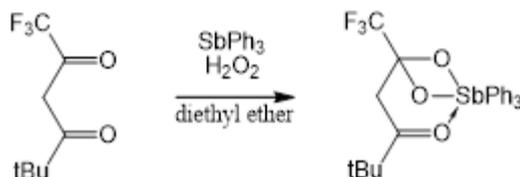
По аналогичной реакции не удалось получить из трифенилстибина, пероксида водорода и фенилметансульфоновой кислоты бис(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы [12]. В этом случае из реакционной смеси было выделено, независимо от соотношения исходных реагентов, сурьмаорганическое соединение, хорошо растворимое в ароматических углеводородах. Было установлено, что наибольший выход этого комплекса наблюдался при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1. По данным РСА полученный комплекс имеет структуру цвиттер-иона.



Очевидно, что схема реакции окислительного присоединения изменялась из-за наличия в молекуле фенилметансульфоновой кислоты двух подвижных атомов водорода вместо одного,

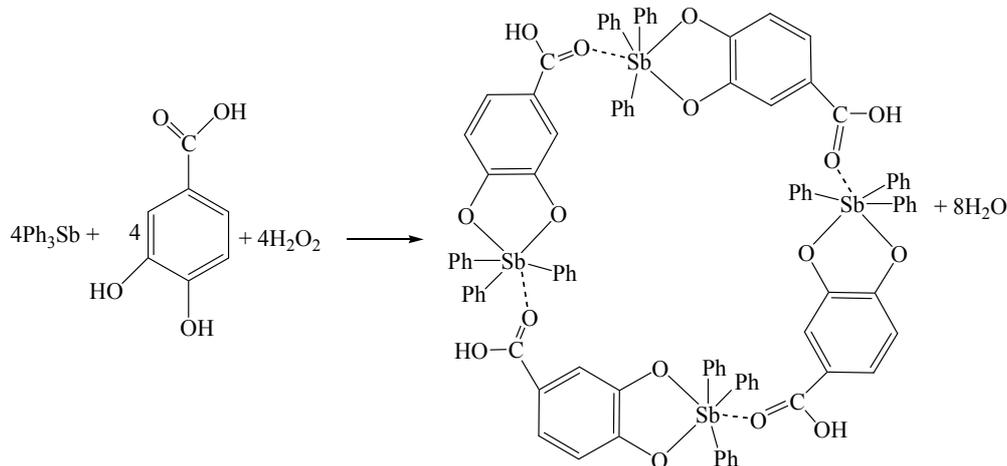
присутствующего в молекулах аренсульфоновых кислот. Органические кислоты иного строения в присутствии окислителя реагируют с трифенилсурьмой с образованием весьма неожиданных соединений.

Так, взаимодействие трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире приводит к образованию (6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диolato)трифенилсурьмы [13].



По данным рентгеноструктурного анализа, атом Sb в комплексе имеет искаженную октаэдрическую координацию.

Показано, что полифункциональная 3,4-дигидроксибензойная кислота реагирует с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода в растворе диэтилового эфира как дигидроксибензол, при этом продуктом реакции являлся тетраядерный макроцикл: *тетраakis*(μ_2 -4-карбоксихирокатехолато-О,О'О'')-*тетраakis*[трифенилсурьма(V)] [14].



В макроцикле органический лиганд связан с атомом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода, образуя хелатный цикл, а на соседний атом сурьмы координирует атомом кислорода карбонильной группы.

С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе изучены синтез и особенности строения *бис*(2-карбоксихирокатехолато) три(*пара*-толил)сурьмы *p*-Tol₃Sb[OSO₂C₆H₄(COOH)-2]₂ (1), строение которого доказано методом РСА.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в 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.

В работе использовали 2-карбоксихирокатехоновую кислоту производства фирмы «Alfa Aesar». Три(*пара*-толил)сурьму получали по методике, описанной в [15].

Синтез *бис*(2-карбоксихирокатехолато) три(*пара*-толил)сурьмы (1). Смесь 0,15 г (0,38 ммоль) три(*пара*-толил)сурьмы, 0,15 г (0,76 ммоль) 2-карбоксихирокатехоновой кислоты и 0,043 г 30%-ного пероксида водорода в 15 мл диэтилового эфира выдерживали 18 ч. После испарения растворителя получили 0,24 г (80 %) бесцветных кристаллов с $T_{\text{разл}} = 185^\circ\text{C}$. Найдено (%): С 52,47; Н 4,00; для C₃₅H₃₁O₁₀S₂Sb рассчитано (%): С 52,67; Н 3,89.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [16]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [17] и *OLEX2* [18]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в таблице.

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

Параметр	1
Формула	C ₃₅ H ₃₁ O ₁₀ S ₂ Sb
<i>M</i>	797,47
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	14,819(9)
<i>b</i> , Å	15,728(11)
<i>c</i> , Å	14,707(9)
α , град.	90,00
β , град.	93,00(2)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	3423(4)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1,547
μ , мм ⁻¹	0,985
<i>F</i> (000)	1616,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,34 × 0,18 × 0,17
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,84–53,34
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 19, -17 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	6622
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3221 (0,0433)
Переменных уточнения	222
GOOF	1,021
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0381, wR_2 = 0,0635$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0605, wR_2 = 0,0703$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,39/–0,53

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2336248; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

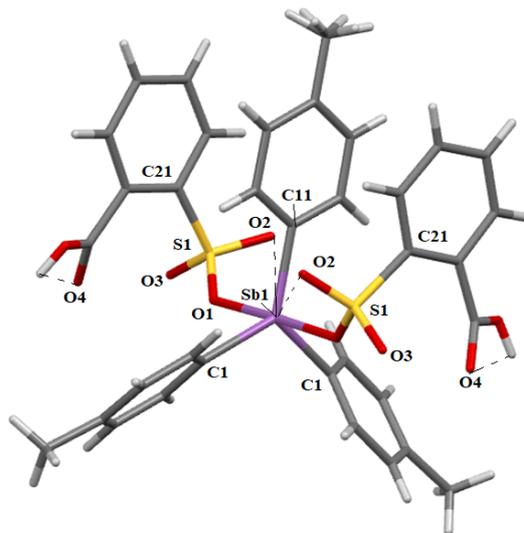
В начале статьи были приведены примеры влияния природы кислоты на структуру продукта в реакциях окислительного присоединения с участием триарилсурьмы. При определении наиболее вероятного строения продукта реакции, несомненно, следует также учитывать роль стерических эффектов [19] в образовании молекул производных пентавалентной сурьмы. Действительно, из рассмотрения возможности существования молекул пентаарильных соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в производных висмута, согласно расчетам [20, 21], не имело места пространственных напряжений, в то время как в аналогичных соединениях сурьмы увеличение объема одного или двух лигандов при центральном атоме металла могло изменить схему реакции, поскольку вызывало в молекуле сурьмаорганического производного стерические затруднения, поэтому мы выбрали в качестве двух большеобъемных лигандов остатки 2-карбоксибензолсульфоновой кислоты. Нами показано, что реакция окислительного присоединения с участием три(пара-толил)сурьмы, пероксида водорода и 2-карбоксибензолсульфоновой

кислоты, содержащей в органическом ядре две функциональные группы, протекала по обычной схеме.



В ИК-спектре дисульфоната три(*пара*-толил) сурьмы **1** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1020 и 1186 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям SO_2 -групп и полоса при 1722 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), кроме других полос поглощения, характерных для дисульфонатов триарилсурьмы [5, 24, 25].

По данным рентгеноструктурного анализа, атом сурьмы в соединении **1** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (см. рисунок) с аксиально расположенными аренисульфонатными лигандами (аксиальный угол CSbO составляет $177,96(12)^\circ$).



Строение бис(2-карбоксибензолсульфоната) три(*пара*-толил)сурьмы (**1**)

Расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ (2,087(5), 2,103(3) Å) значительно короче длин связей $\text{Sb}-\text{O}$ (2,160(3) Å), что характерно для тригонально-бипирамидальных комплексов такого типа. Молекула **1** обладает симметрией C_{2v} и имеет ось симметрии 2-го порядка, проходящую через атом металла и атом углерода C(11) одного из арильных лигандов. В кристалле **1** присутствуют контакты центрального атома с атомами кислорода аренисульфонатных групп ($\text{Sb}\cdots\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$ 3,639(9) Å), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и S (3,7 Å), поэтому можно говорить о пентагонально-бипирамидальном окружении центрального атома. В кристалле молекулы **1** объединяются в димеры при помощи водородных связей между карбонильными атомами кислорода и атомами водорода соседних карбоксильных групп (расстояния $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HOC}(\text{O})$ составляют 1,85 Å).

Заключение

Впервые синтезирован с выходом 80 % из три(*пара*-толил)сурьмы, 2-карбоксибензолсульфоновой кислоты и пероксида водорода в эфире бис(2-карбоксибензолсульфонат) три(*пара*-толил)сурьмы (**1**). Строение комплекса **1** доказано методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что схема реакции окислительного присоединения не зависит от наличия карбоксильных групп в кислотных остатках и увеличения объема аренисульфонатных лигандов.

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. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011

3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1531.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, Вып. 3. С. 380. EDN: OYTHWD
5. Платонова Т.П. Синтез, строение и некоторые реакции арильных соединений сурьмы (V): Дисс. канд. хим. наук: 02.00.08. Владивосток. 2002. 123 с.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchutin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 93.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Карцева М.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63, No. 7. P. 867. DOI: 10.1134/S0036023618070185
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30, No. 1. P. 13. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3
13. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К., Почекутова Т.С. // Журн. неорган. химии 2008. Т. 53, № 11. С. 1857. EDN: JSJUXZ
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30, No. 6. P. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.032
15. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. 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.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
19. Захаров Л.Н., Домрачев Г.А., Стручков Ю.Т. // Журн. структурной химии. 1983. Т. 24, № 3. С. 75.
20. Захаров Л.Н., Шарутин В.В., Осанова Н.А. и др. // Химия элементоорганических соединений. Межвузовский сборник. Горьковский государственный университет. 1984. С. 59.
21. Шарутин В.В. Ферроценыльные и цимантреныльные соединения металлов IV–V групп: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Горький. 1982. 112 с.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979.
24. Панова Л.П. Аренисульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 1998. 105 с.
25. Ruther R., Huber F., Preut H. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. Bd. 539. S. 110.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Морозова Ксения Дмитриевна – магистр, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovak101@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 3 июня 2024 г.
The article was submitted 3 June 2024.*