

Органическая химия

УДК 547.243; 548.737

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БЕНЗОАТОВ ТЕТРА- И ТРИ-*n*-ТОЛИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин

Взаимодействием пента-*n*-толилсурьмы с бензойной кислотой или дибензоатом три-*n*-толилсурьмы в толуоле получен бензоат тетра-*n*-толилсурьмы (I). Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II) синтезирован по реакции окислительного присоединения из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. Проведен рентгеноструктурный анализ I и II, в которых координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях, а также присутствуют внутримолекулярные контакты между карбонильными атомами кислорода и центральным атомом.

Ключевые слова: синтез, строение, бензоат, тетра- и три-*n*-толилсурьма.

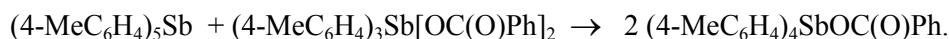
Введение

Известно, что взаимодействие пентафенилсурьмы с производными сурьмы общей формулы Ph_3SbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{OSO}_2\text{Ar}', \text{NO}_3, \text{SCN}$) приводит к образованию с высоким выходом соединений сурьмы несимметричного строения Ph_4SbX [1–11]. Подобная реакция диспропорционирования с участием *n*-толильных производных сурьмы была исследована в меньшей степени [4].

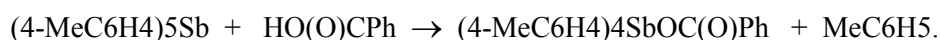
В настоящей работе нами синтезированы бензоат тетра-*n*-толилсурьмы и дибензоат три-*n*-толилсурьмы и проведено их рентгеноструктурное исследование.

Обсуждение результатов

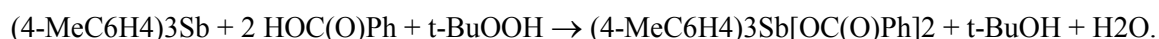
Реакцией диспропорционирования пента-*n*-толилсурьмы и дибензоата три-*n*-толилсурьмы в толуоле получен бензоат тетра-*n*-толилсурьмы с выходом 95 %:



ИК-спектр и температура плавления синтезированного этим способом бензоата тетра-*n*-толилсурьмы совпадали с аналогичными характеристиками соединения, полученного из пента-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты.



Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II) получали по реакции окислительного присоединения из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида.



По данным рентгеноструктурного исследования, атомы сурьмы в соединении **I а, б** имеют обычную тригонально-бипирамидальную координацию, типичную для соединений пентакоординированной сурьмы. В кристаллах **I** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (**а, б**), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга (рис. 1).

В молекуле **I а** атомы O(1) и C(1) находятся в аксиальных положениях, валентный угол O(1)Sb(1)C(1) равен $178,5(2)^\circ$, углы в экваториальной плоскости изменяются от $113,3(2)$ до $127,1(2)^\circ$ и в сумме составляют $357,7(2)^\circ$. Углы между аксиальными и экваториальными заместителями изменяются от $82,1(2)$ до $97,2(2)^\circ$, причем острые углы образованы с участием атома кислорода (табл. 2). Экваториальные связи Sb–C ($2,063(3)$, $2,077(3)$, $2,126(4)$ Å) одинаковы в пределах экспериментальной погрешности и несколько меньше, чем аксиальная связь Sb–C ($2,136(3)$ Å). Расстояние Sb–O ($2,313(4)$ Å) близко к длинам связей Sb–C. В молекулах **I а, б** присутствуют внутримолекулярные контакты Sb...O ($3,348(4)$ и $3,335(4)$ Å соответственно).

По данным РСА, в кристалле **II** атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 2).

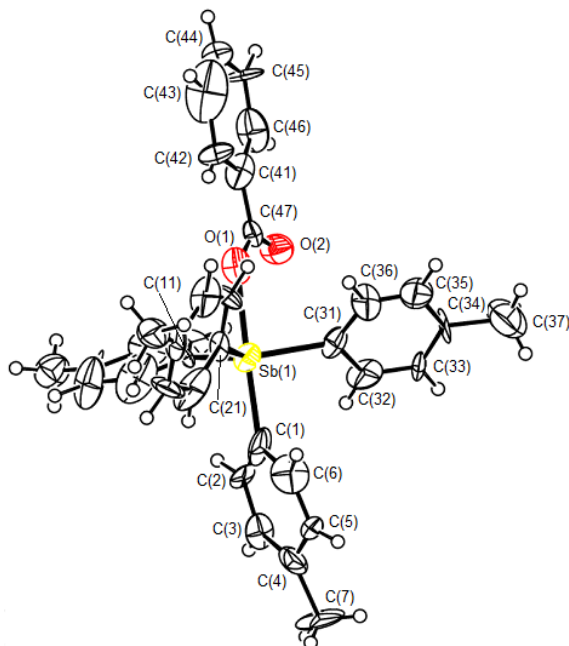


Рис. 1. Строение молекулы соединения **I а**

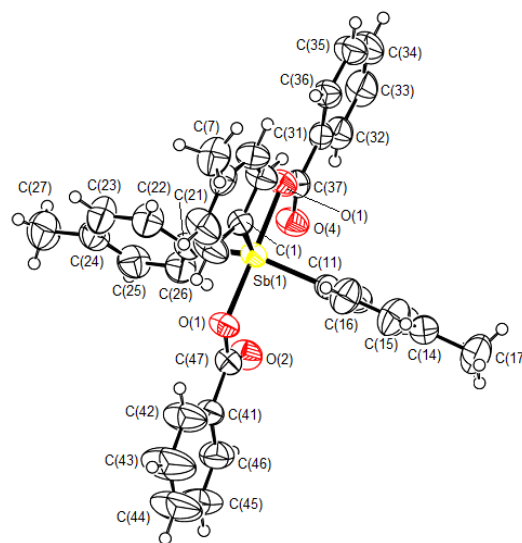


Рис. 2. Строение молекулы соединения **II а**

Суммы углов в экваториальной плоскости и значение аксиального угла OSbO в молекулах **II а, б** составляют $359,8^\circ$, $176,0(2)^\circ$ и $359,9^\circ$, $175,0(2)^\circ$ соответственно. Углы OSbC отклоняются от теоретического значения не более, чем на 5° : $87,9(1)–92,6(1)^\circ$ (**II а**), $87,0(1)–93,3(2)^\circ$ (**II б**). Длины связей Sb–C равны 2,107(5), 2,113(5), 2,03(5) Å в **II а**, 2,106(3), 2,113(3), 2,114(2) Å в **II б**. Расстояния Sb–O (2,118(3), 2,111(3) Å в **II а**, 2,122(2), 2,114(3) Å в **II б**) больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å [12]) и мало отличаются от подобных расстояний в молекулах ранее исследованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [2–11]. Молекулы соединения **I а** упакованы в стопки со средним расстоянием между слоями ~ 8 Å (рис. 3).

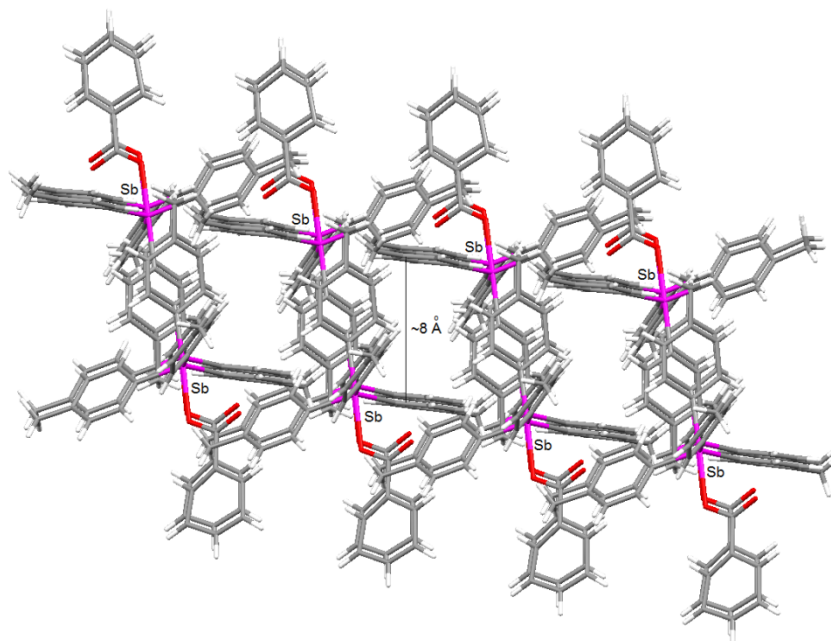


Рис. 3. Упаковка молекул соединения **I а** в кристалле

Экспериментальная часть

Бензоат тетра-*n*-толилсурьмы (I). а) Смесь 0,400 г (0,69 ммоль) пента-*n*-толилсурьмы, 0,084 г (0,69 ммоль) бензойной кислоты и 5 мл толуола в стеклянной ампуле нагревали на кипящей водяной бане 1 час. После медленного испарения растворителя при комнатной температуре получили 0,401 г (96 %) неокрашенных кристаллов I с $t_{пл} = 171$ °С. Найдено, %: С 69,13, Н 5,57. Для $C_{35}H_{33}O_2Sb$ вычислено, %: С 69,22, Н 5,44. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3021, 2952, 2919, 2864, 1638, 1627, 1591, 1577, 1493, 1445, 1391, 1326, 1299, 1211, 1187, 1169, 1125, 1062, 1015, 833, 800, 715, 674, 570, 540, 487, 436.

б) Смесь 0,577 г (1,00 ммоль) пента-*n*-толилсурьмы, 0,637 г (1,00 ммоль) дибензоата три-*n*-толилсурьмы и 5 мл толуола нагревали 1 ч на кипящей водяной бане. При удалении растворителя получили 1,100 г (92 %) бензоата тетра-*n*-толилсурьмы, температура плавления и ИК-спектр которого совпадал с аналогичными характеристиками вещества, синтезированного по первой методике.

Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II). К смеси 0,300 г (0,76 ммоль) три-*p*-толилсурьмы и 0,185 г (1,52 ммоль) бензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,09 г 30%-ного водного раствора пероксида водорода и выдерживали 24 ч при 20 °С. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, сушили и перекристаллизовывали из диметилсульфоксида. Получили 0,445 г (92 %) неокрашенных кристаллов II с $t_{пл} = 212$ °С. Найдено, %: С 65,89, Н 4,93. Для $C_{35}H_{31}O_4Sb$ вычислено, %: С 65,96, Н 4,87. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3060, 3030, 2972, 2921, 2866, 1640, 1627, 1578, 1491, 1449, 1395, 1326, 1300, 1190, 1173, 1126, 1068, 1024, 1014, 846, 799, 717, 682, 557, 487, 447, 426.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре *Bruker Tensor 27* в таблетке KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов I и II проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [13]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [14]. Структуры I и II определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	607,37	637,36
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	10,0559(5)	12,3713(7)
<i>b</i> , Å	11,5809(6)	12,7260(5)
<i>c</i> , Å	14,0506(7)	20,4569(9)
α , град	75,482(2)	105,477(1)
β , град	87,630(2)	99,277(1)
γ , град	69,760(2)	94,479(1)
<i>V</i> , Å ³	1484,37(13)	3038,4(2)
<i>Z</i>	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,359	1,393
μ , мм ⁻¹	0,958	0,944
<i>F</i> (000)	620,0	1296,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,48×0,16×0,09)	обломок (0,72×0,39×0,16)

Параметр	Значение	
	I	II
Область сбора данных по θ , град	3,13 – 18,94	2,933 – 26,036
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	4740	11992
Независимых отражений	2370	9600
Переменных уточнения	693	727
GOOF	1,075	1,062
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0207,$ $wR_2 = 0,0269$	$R_1 = 0,0319,$ $wR_2 = 0,0779$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0431,$ $wR_2 = 0,0455$	$R_1 = 0,0713,$ $wR_2 = 0,0779$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0,165 / 0,326	-0,305 / 0,798

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах I, II

Связь d , Å		Угол ω , град	
I			
Sb(1)–C(31)	2,07(3)	O(1)Sb(1)C(1)	178,5(9)
Sb(1)–C(21)	2,13(3)	C(11)Sb(1)C(31)	117,2(12)
Sb(1)–C(11)	2,08(3)	C(21)Sb(1)C(11)	113,3(11)
Sb(1)–C(1)	2,14(3)	C(1)Sb(1)C(11)	97,3(10)
Sb(1)–O(1)	2,312(18)	C(11)Sb(1)O(1)	82,0(9)
Sb(1)···O(2)	3,348	C(31)Sb(1)O(1)	85,9(10)
II			
Sb(1)–C(1)	2,108(3)	O(1)Sb(1)O(3)	175,96(7)
Sb(1)–C(11)	2,113(3)	C(1)Sb(1)C(21)	108,25(10)
Sb(1)–C(21)	2,106(2)	C(1)Sb(1)C(11)	145,31(11)
Sb(1)–O(1)	2,1178(17)	C(21)Sb(1)C(11)	106,27(10)
Sb(1)···O(2)	2,891	C(1)Sb(1)O(1)	88,96(9)
Sb(1)–O(3)	2,1108(17)	C(11)Sb(1)O(1)	88,85(9)
Sb(1)···O(4)	2,875	C(21)Sb(1)O(1)	88,10(9)
		C(1)Sb(1)O(3)	92,59(9)
		C(11)Sb(1)O(3)	91,99(9)
		C(21)Sb(1)O(3)	87,87(9)

Заключение

Бензоат тетра-*n*-толилсурьмы получен взаимодействием пента-*n*-толилсурьмы с бензойной кислотой и по реакции диспропорционирования из пента-*n*-толилсурьмы и дибензоата три-*n*-толилсурьмы в толуоле. Дибензоат три-*n*-толилсурьмы синтезирован из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида.

Литература

1. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67. – № 9. – С. 1536–1541.
2. Синтез и строение дипропионата трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 396–398.

3. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$; $R = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}, 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
4. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Bondar' et al. // Russian Journal of General Chemistry. – 2002. – V. 72, № 3. – P. 419–420.
5. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
6. Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 31–33.
7. Синтез и строение *bis*(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
8. Синтез и особенности строения *bis*(2-нитробензоата) *tris*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
9. Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbon-säure und 2-Pyridinlessigsäure. Kristall- und Molekülstrukturen von $Ph_3Sb(O_2C\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ und $Me_3Sb(O_2CCH_2\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1990. – Bd. 582. – S. 37–50.
10. Синтез и строение *bis*(фенилкарборанилкарбоксилата) три(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 54–58.
11. *Bis*(1-адамantanкарбоксилато)трифенилсурьма. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
12. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.
13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.
14. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Сенчуриин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru

Поступила в редакцию 17 января 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 3, pp. 5–10

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRA- AND TRI-*P*-TOLYLANTIMONY BENZOATES

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru
O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru
V.S. Senchurin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, senvl@rambler.ru

Tetra-*p*-tolylantimony (I) benzoate has been obtained by interaction of penta-*p*-tolylantimony with benzoic acid or dibenzoate tri-*p*-tolylantimony in toluene. Tri-*p*-tolylantimony (II) dibenzoate has been synthesized by the oxidative addition reaction of tri-*p*-tolylantimony and benzoic acid in ether, in the presence of *tret*-butyl hydroperoxide. X-ray diffraction analysis of I and II has shown that the coordination of antimony atoms is trigonal-bipyramidal with the oxygen atom of the carboxyl groups in the axial positions, and intramolecular contacts between the carbonyl oxygen atoms and the central atom are present.

Keywords: synthesis, structure, benzoate, tetra and tri-*p*-tolylantimony.

References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Bel'skij V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Fukin G.K., Zaharov L.N. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dipropionate]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2001, vol. 27, no. 5, pp. 396–398. (in Russ.)
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Synthesis and Structure of Triarylantimony Dicarboxylates $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (Ar = Ph, *p*-Tol; R = 2-C₄H₃O, 3-C₅H₄N)]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 10, pp. 750–759. (in Russ.)
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. 72, no. 3, 2002, pp. 390–391.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.A., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 843–851. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Structural Features of Triarylantimony Dicarboxylates]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2003, no. 1, pp. 31–33. (in Russ.)
7. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. [Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1630–1633. (in Russ.)
8. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Zelevic L.E. [Synthesis and Structural Features of Tris-(5-bromo-2-methoxyphenylantimony) bis(2-nitrobenzoate)]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 782–785. (in Russ.)
9. Domagala M., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutterivate von 2-Pyridincarbonsäure und 2-Pyridinlessigsäure. Kristall- und Molekülstrukturen von $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ und $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1990, Bd. 582, S. 37–50.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and Structure of Tri-*p*-tolylantimony Bis(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2011, vol. 28, no. 19, pp. 54–58. (in Russ.)
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Molokova O.V., Nevmeshkina L.A., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Bis(1-adamantanecarboxylate)]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2008, vol. 53, no. 8, pp. 1335–1341. (in Russ.)
12. Bacanov S.S. [Atomic Radii of the Elements]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
14. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.

Received 17 January 2014