

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) ТРИ(ОРТО-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ

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

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием три(*орто*-толил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) впервые синтезирован бис(2,5-диметилбензолсульфонат) три(*орто*-толил)сурьмы и исследована его кристаллическая и молекулярная структура.

Ключевые слова: бис(2,5-диметилбензолсульфонат) три(*орто*-толил)сурьмы, синтез, строение.

Введение

Из литературных данных известно об эффективном использовании бис(трифторметансульфоната) трифенилсурьмы в качестве эффективного катализатора в некоторых реакциях органического синтеза [1]. Отметим, что к настоящему времени описаны синтез и особенности строения только нескольких соединений подобного типа [1–7], поэтому дальнейшее исследование дисульфонатов триарилсурьмы является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Сольват бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы с толуолом (1). К раствору 0,200 г (0,506 ммоль) три(*орто*-толил)сурьмы и 0,188 г (1,011 ммоль) 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира прибавляли 0,065 г (0,506 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из смеси толуол – октан (1:3 объемн.). Выход соединения **1** 0,351 г (81 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 201 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 3028, 2970, 2918, 2864, 2360, 2342, 1603, 1587, 1560, 1495, 1474, 1450, 1387, 1302, 1286, 1207, 1157, 1098, 1069, 1032, 945, 918, 876, 816, 797, 758, 744, 731, 702, 617, 590, 571, 561, 515, 490, 463, 438, 409.

ИК-спектр соединения **1** регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

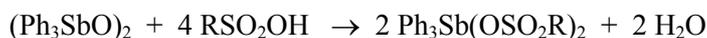
Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, 296(2) К). Кристаллы соединения **1** кристаллизуются в триклинной сингонии, $\text{C}_{88}\text{H}_{94}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Sb}_2$, M 1715,37, параметры элементарной ячейки: $a = 15,892(16) \text{ \AA}$, $b = 16,573(11) \text{ \AA}$, $c = 18,006(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 73,64(3)^\circ$, $\beta = 65,14(4)^\circ$, $\gamma = 82,71(4)^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$, $V = 4129(6) \text{ \AA}^3$, Z 2, $d_{\text{выч}} = 1,380 \text{ г/см}^3$, $2\Theta = 5,46\text{--}66,42^\circ$, $R_1 = 0,1563$, $R_{\text{int}} = 0,0970$.

Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [8]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [9] и OLEX2 [10]. Структура **1** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Обсуждение результатов

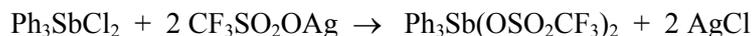
Как следует из литературных данных, в основе синтеза дисульфонатов триарилсурьмы лежат реакции замещения или окисления.

Впервые дисульфонаты триарилсурьмы были получены в 1986 году из димера оксида трифенилсурьмы и сульфоновой кислоты с выходом до 98 % [2].

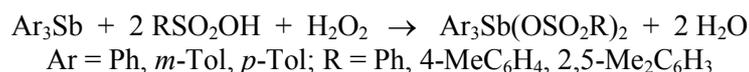


Химия элементоорганических соединений

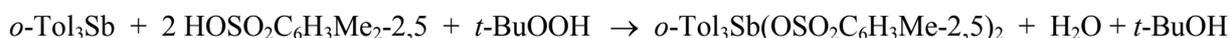
Позднее взаимодействием дихлорида трифенилсурьмы с трифторметансульфонатом серебра в хлористом метиле (20 °С, 1 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно синтезировали с высоким выходом *бис*(трифторметансульфонат) трифенилсурьмы, который легко можно отделить от второго продукта (хлорида серебра) фильтрованием [1, 7].



Преимущество метода синтеза дисульфонатов триарилсурьмы, основанного на реакции окисления, является его одностадийность, поскольку целевой продукт с практически количественным выходом получают непосредственно из триарилсурьмы, аренсульфоновой кислоты и пероксида водорода в растворе эфира (24 °С, 18 ч) [3–6].



Нами впервые был синтезирован *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат) три(*орто*-толил)сурьмы (**1**) окислительным методом с использованием в качестве окислителя *трет*-бутилгидропероксида:

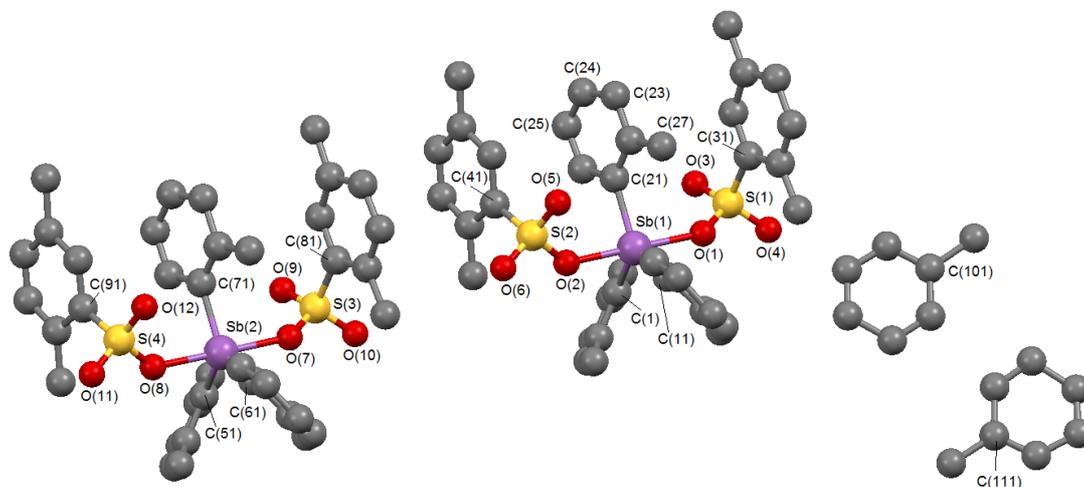


После перекристаллизации полученного твердого продукта из смеси бензола и октана наблюдали образование крупных бесцветных кристаллов соединения **1**, пригодных для исследования методом РСА на монокристалльном дифрактометре.

Отметим, что ранее *трет*-бутилгидропероксид был использован при окислительном синтезе *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута [11].

На основании анализа ИК-спектров дисульфонатов трифенилсурьмы было предложено следующее отнесение полос поглощения, вызванных колебаниями в сульфонатной группе: 1340–1280 см⁻¹ $\nu_{as}(\text{SO}_2)$, 1195–1130 см⁻¹ $\nu_s(\text{SO}_2)$ и 988–932 см⁻¹ $\nu(\text{SO})$ [2]. В ИК-спектре соединения **1** присутствуют полосы поглощения при 1302, 1069 и 945 см⁻¹. По сравнению с соответствующими полосами в спектре 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты (1321 и 1089 см⁻¹) можно наблюдать незначительный сдвиг первых двух полос поглощения в низкочастотную область спектра; полоса же $\nu(\text{SO})$ смещается в высокочастотную область.

Из данных РСА следует, что атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах соединения **1** имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях (см. рисунок).



Строение сольвата *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) *три*(*орто*-толил)сурьмы с толуолом (атомы водорода не показаны)

Аксиальные углы OSb(1,2)O составляют $178,24(10)^\circ$, $178,43(10)^\circ$ соответственно, суммы экваториальных углов равны теоретическому значению в пределах ошибки эксперимента. Атомы сурьмы и три связанных с ними атома углерода лежат практически в одной плоскости: выход атома металла из плоскости C_3 составляет $0,012$ Å Sb(1) и $0,018$ Å Sb(2).

Расстояния Sb(1,2)–C равны $2,100(11)$ – $2,136(13)$ Å, $2,093(14)$ – $2,106(11)$ Å. Длины связей Sb(1,2)–O ($2,136(9)$, $2,134(3)$ Å и $2,131(9)$ – $2,138(9)$ Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода ($2,07$ Å [12]). Для сравнения в молекуле бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*пара*-толил)сурьмы аналогичные связи составляют $2,087(7)$ – $2,092(7)$ Å и $2,124(8)$, $2,158(7)$ Å [4]. Связи в сульфонатных группах SO_3 неравноценны: по две из них более короткие и соответствуют кратным связям S=O: $1,427(11)$ – $1,456(12)$ Å, ординарные связи S–O длиннее и равны $1,501(9)$ – $1,557(11)$ Å. Самые короткие расстояния между атомом металла и ближайшими потенциальными координирующими центрами (Sb(1)···O(5) $3,592(9)$ Å и Sb(2)···O(12) $3,602(9)$ Å) по своим значениям приближаются к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода ($3,70$ Å [12]), поэтому говорить об увеличении координационного числа атома сурьмы в соединении **1** некорректно. Структурная организация кристалла обусловлена слабыми водородными связями типа S=O···H–C, а также π - π -взаимодействиями между параллельно расположенными ароматическими кольцами.

Выводы

Таким образом, установлено, что в реакции окислительного присоединения три (*орто*-толил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой можно использовать в качестве окислителя *трет*бутилгидропероксид (1:2:1 мольн.), при этом выход бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы составляет не менее 80 %. Впервые синтезированное соединение охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations / A.P.M. Robertson, N. Burford, R. McDonald et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2014. – V. 53, № 13. – P. 3480–3483.
2. Rütger, R. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall – und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Rütger, F. Huber, H. Preut // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – № 8. – Bd. 539. – P. 110–126.
3. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
4. Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 380–384.
5. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1531–1535.
6. Синтез и строение бис(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70, вып. 10. – С. 1668–1671.
7. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $Ph_4Sb(OTf)$ and $Ph_3Sb(OTf)_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7912.
8. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
9. 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.
10. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

11. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 334–337. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.

12. Бацианов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацианов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, 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, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

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

Карцева Мария Константиновна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kartseva.maria@gmail.com.

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170309

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI(ORTHO-TOLYL)ANTIMONY BIS(2,5-DIMETHYLBENZENSULFONATE)

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

M.K. Kartseva, kartseva.maria@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By the interaction of tri(*ortho*-tolyl)antimony with 2,5-dimethylbenzenesulfonic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (1:2:1 mol) tri(*ortho*-tolyl)antimony bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate) was synthesized; its crystal and molecular structure was studied.

Keywords: tri(*ortho*-tolyl)antimonybis(2,5-dimethylbenzenesulfonate), synthesis, structure.

References

1. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$: Beyond Pnictonium Cations]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.

2. Rütger R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (M = Sb, Bi). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, vol. 539, no. 8, pp. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.

3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvet-skii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000011636.28262.d3.

4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Panova L.P., Fukin G.K., Zakharov L.N. Synthesis and Structure of Triarylantimony Bis(arenesulfonates). *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, vol. 73, no. 3, pp. 354–384. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Bel'skiy V.K. [The Tetra- and Triphenylantimony Sulfonates]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1531–1535. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaydullin A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Bis(2,4-dimethylbenzenesulfonate)]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol. 70, no. 10, pp. 1668–1671. (in Russ.)
7. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7912. DOI: 10.1002/chem.201406469.
8. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
9. 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.
10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.C. Triphenylbismuth Bis(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.
12. Batsanov S.S. [The Atomic Radii of the Elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 11 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(орто-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин, М.К. Карцева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K. Synthesis and Structure of Tri(ortho-tolyl)antimony Bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 71–75. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170309
