

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2-ГИДРОКСИ-4-ТЕТРАФЕНИЛСТИБОКСИБЕНЗОАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

**В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4-диоксибензойной кислотой в толуоле синтезирован 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксібеноат тетрафенилсурьмы. По данным РСА, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы  $\text{CSb}(1,2)\text{O}$  равны  $169,28(16)^\circ$  и  $166,45(15)^\circ$ , экваториальные углы  $\text{CSb}(1,2)\text{C}$  варьируют в интервалах  $116,6(3)^\circ$ – $120,1(3)^\circ$  и  $117,6(3)^\circ$ – $120,5(3)^\circ$ . Длины связей  $\text{Sb}(1,2)\text{--O}$  и  $\text{Sb}(1,2)\text{--C}_{\text{акс}}$  составляют 2,245(3), 2,254(3) Å и 2,150(7), 2,193(5) Å соответственно.

*Ключевые слова:* пентафенилсурьма, 2,4-диоксибензойная кислота, 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксібеноат тетрафенилсурьмы, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с органическими соединениями, содержащими несколько подвижных атомов водорода, представляют определенный интерес, поскольку могут приводить к продуктам различного строения. Так, было установлено, что в реакциях пентафенилсурьмы с салициловой кислотой (1:1 или 2:1 мольн.) происходит замещение атома водорода только в карбоксильной группе и образуется салицилат тетрафенилсурьмы [1]. Не удалось заместить атом водорода гидроксильной группы в 5-бромсалициловой кислоте при взаимодействии с бромидом тетрафенилсурьмы в присутствии этилата натрия [2]. Однако реакция с 4-гидроксибензойной кислотой в аналогичных условиях привела к образованию биядерного сурьмаорганического продукта [3]. Другие сурьмаорганические производные гидроксикислот в литературе не описаны.

В настоящей работе изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,4-диоксибензойной кислотой и установлено строение продукта реакции.

### Экспериментальная часть

**Синтез 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксібеноата тетрафенилсурьмы (1).** Смесь 300 мг (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и 45 мг (0,3 ммоль) 2,4-диоксибензойной кислоты в 5 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали, смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Раствор концентрировали, твердый продукт перекристаллизовывали из диметилформамида. Получили 555 мг (93 %) бесцветных кристаллов с т. пл.  $231^\circ\text{C}$  (с разл.). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3062, 1670, 1618, 1562, 1477, 1435, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1170, 1151 1088 1065 1020, 995, 966, 877, 852, 783, 756, 732, 694, 636, 443.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [4]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены с помощью программ SHELXL/PC [5] и OLEX [6]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединения 1

Параметр	$C_{55}H_{44}O_4Sb_2$
$M$	1012,40
Сингония	триклинная
$T, K$	273,15
Пр. группа	$P 1$
$a, \text{Å}$	9,5138(4)
$b, \text{Å}$	10,4541(3)
$c, \text{Å}$	12,5441(5)
$\alpha, ^\circ$	80,8950(10)
$\beta, ^\circ$	69,486(2)
$\gamma, ^\circ$	72,4460(10)
$V, \text{Å}^3$	1112,15(7)
$Z$	1
$\rho$ (выч.), $\text{г/см}^3$	1,512
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,262
$F(000)$	508
Размер кристалла, мм	$0,48 \times 0,43 \times 0,21$
Область сбора данных по $2\theta$ , град	$4,1 - 71,62$
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15; -17 \leq k \leq 17; -20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	111219
Независимых отражений	20583
$R_{int}$	0,0297
Число уточняемых параметров	551
$GOOF$	1,051
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0414; wR_2 = 0,0971$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0629; wR_2 = 0,1108$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	$-1,30 / 1,66$

Таблица 2

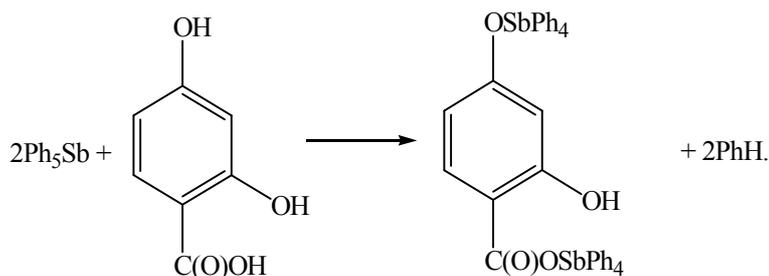
Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре соединения 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1) – C(1)	2,091(7)	C(31)Sb(1)O(1)	169,28(16)	C(81)Sb(2)O(2)	166,45 (15)
Sb(1) – C(11)	2,101(7)	C(1)Sb(1)C(11)	116,6(3)	C(71)Sb(2)C(61)	118,5(3)
Sb(1) – C(21)	2,120(7)	C(1)Sb(1)C(21)	120,1(3)	C(71)Sb(2)C(51)	120,5(3)
Sb(1) – C(31)	2,150(7)	C(11)Sb(1)C(21)	119,9(3)	C(61)Sb(2)C(51)	117,6(3)
Sb(1) – O(1)	2,245(3)	C(31)Sb(1)C(1)	97,5(3)	C(51)Sb(2)C(81)	98,4(2)
Sb(2) – C(51)	2,135(6)	C(31)Sb(1)C(11)	98,5(3)	C(61)Sb(2)C(81)	91,5(2)
Sb(2) – C(61)	2,139(8)	C(31)Sb(1)C(21)	92,5(2)	C(71)Sb(2)C(81)	98,4(2)
Sb(2) – C(71)	2,108(7)	C(1)Sb(1)O(1)	84,4(2)	C(51)Sb(2)O(2)	80,9(2)
Sb(2) – C(81)	2,193(5)	C(11)Sb(1)O(1)	90,0(3)	C(61)Sb(2)O(2)	77,1(2)
Sb(2) – O(2)	2,254(3)	C(21)Sb(1)O(1)	77,5(2)	C(71)Sb(2)O(2)	93,5(2)
O(1) – C(41)	1,339(5)	Sb(1)O(1)C(41)	122,3(3)	Sb(2)O(2)C(47)	118,4(3)
O(2) – C(47)	1,272(5)			O(2)C(47)O(3)	121,3(4)
O(3) – C(47)	1,254(6)				

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1566931, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

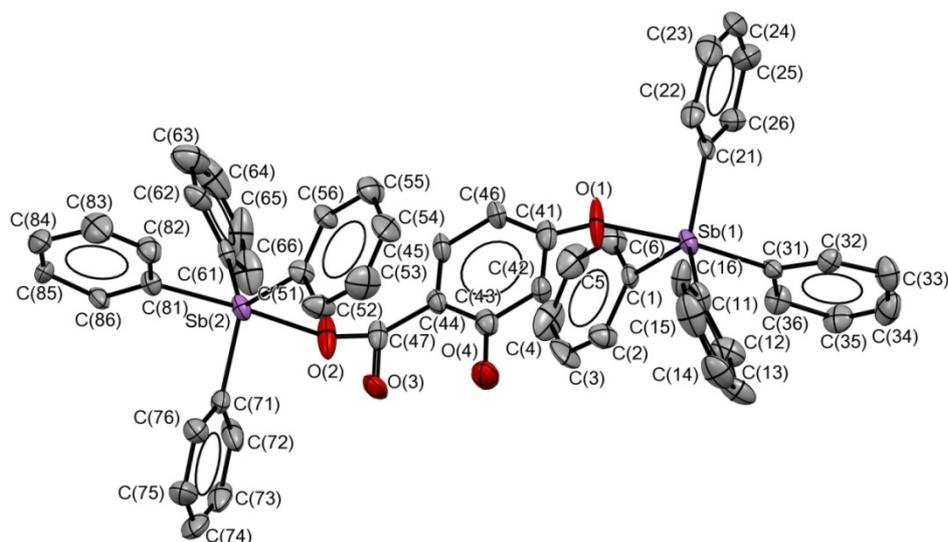
### Обсуждение результатов

Выявлено, что в результате реакции пентафенилсурьмы с 2,4-диоксибензойной кислотой в толуоле, проходящей при комнатной температуре в течение суток, происходит замещение двух подвижных атомов водорода в кислоте и образуется биядерное соединение **1** с высоким выходом:



Следует отметить, что строение продукта не зависело от мольного соотношения реагентов, и даже при избытке пентафенилсурьмы (3:1 мольн.) не происходило замещения атома водорода на фрагмент  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  в гидроксильной группе, находящейся в *орто*-положении. Вероятно, это обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода, а так же стерическими затруднениями.

По данным РСА, атомы сурьмы  $\text{Sb}(1)$  и  $\text{Sb}(2)$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (см. рисунок). В экваториальных положениях находятся три фенильных лиганда, в аксиальных – четвертый фенильный и мостиковый карбоксилатный лиганд, координированный через гидроксильный (на  $\text{Sb}(1)$ ) или карбоксильный (на  $\text{Sb}(2)$ ) атомы кислорода. Атомы  $\text{Sb}(1)$  и  $\text{Sb}(2)$  выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенных фенильных лигандов на 0,224 и 0,227 Å. Аксиальные углы  $\text{O}(1,2)\text{Sb}(1,2)\text{C}_{\text{акс}}$  равны  $169,28(16)^\circ$  и  $166,45(15)^\circ$ . Суммы углов в экваториальных плоскостях  $\text{Sb}(1)$  и  $\text{Sb}(2)$  составляют  $356,3(3)^\circ$  ( $116,6(3)^\circ - 120,1(3)^\circ$ ) и  $356,6(3)^\circ$  ( $117,6(3)^\circ - 120,5(3)^\circ$ ). Углы  $\text{C}_{\text{акс}}\text{Sb}(1,2)\text{C}_{\text{экв}}$  изменяются в интервалах  $92,5(2)^\circ - 98,5(3)^\circ$  и  $91,5(2)^\circ - 98,4(2)^\circ$  соответственно. Аксиальная связь  $\text{Sb}(1)-\text{C}_{\text{акс}}$ , равная 2,150(7) Å, намного короче соответствующей связи  $\text{Sb}(2)-\text{C}_{\text{акс}}$ , составляющей 2,193(5) Å. Значение длин экваториальных связей  $\text{Sb}(1,2)-\text{C}_{\text{экв}}$  также существенно различаются и составляют 2,091(7) – 2,120(7) Å и 2,108(8) – 2,139(8) Å.



Строение соединения 1 (атомы водорода не показаны)

Длины связей  $\text{Sb}(1,2)-\text{O}(1,2)$  несмотря на различную природу функциональных групп, в которые входят атомы кислорода, имеют близкие значения (2,245(3) и 2,254(3) Å). Отметим, что в молекуле салицилата тетрафенилсурьмы расстояние  $\text{Sb}-\text{O}$  составляет 2,329(2) Å [1], а в 3-гидроксифенокиде тетрафенилсурьмы значительно меньше – 2,205(1) Å [7]. В молекуле ( $\mu_2$ -4-оксибензоато- $\text{O},\text{O}',\text{O}''$ )-бис(тетрафенилсурьме) расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода гидроксильной группы равно 2,185(4) Å [3]. Молекула этого соединения отличается также от соединения 1 координацией карбоксилатного лиганда на атом сурьмы, который прояв-

ляет выраженные бидентатные свойства. Длина связи Sb–O составляет 2,277(4) Å, а расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы Sb···O=C – 2,574(4) Å. Отношение расстояний Sb···O к Sb–O, которое характеризует асимметрию координации лиганда, равно 1,13, т. е. близко к 1, что приводит к переходу тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в октаэдрическую. В **1** внутримолекулярный контакт атома сурьмы с карбонильной группой проявляется слабо (соответствующее расстояние 3,373(4) Å), асимметрия координации лиганда характеризуется значением 1,50.

В молекуле **1** наблюдается выравнивание ординарной C(47)–O(2) и двойной C(47)–O(3) связей в карбоксильной группе (1,273(5) и 1,254(6) Å соответственно), что можно объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи O(3)···H–O(4) с параметрами: O(4)–H 0,82 Å, H···O(3) 1,81 Å, O(4)···O(3) 2,522(5) Å, угол O(4)HO(3) составляет 144°. Наличие этой связи, возможно, является причиной удлинения расстояния C(47)–O(3) и большой асимметрией координации карбоксилатного лиганда. Для сравнения: в молекуле салицилата тетрафенилсурьмы аналогичные параметры внутримолекулярной водородной связи составляют 0,77 Å; 1,82 Å; 2,546 Å и 157°, при этом связи в карбоксильной группе также выровнены, и асимметрия координации лиганда 1,36 [1].

### Вывод

Таким образом, 2,4-диоксибензойная кислота при взаимодействии с пентафенилсурьмой проявляет себя как бифункциональное соединение, поскольку гидроксильная группа в *орто*-положении участия в реакции не принимает. По данным РСА, в молекуле 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы лиганд выполняет мостиковую функцию. Особенностью строения молекулы являются близкие значения геометрических параметров координационных узлов атомов сурьмы, связанных с лигандом через разные функциональные группы.

### Литература

1. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1536–1541.
2. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, H. Yin, J. Cui et al. // J. Organometal. Chem. – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3708–3717.
3. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes / L. Quan, H. Yin, J. Cui et al. // J. Organometal. Chem. – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3683–3687.
4. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
5. 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.
6. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
7. Синтез и строение Sb-содержащих производных биядерных фенолов / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 812–817.

**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.

**Губанова Юлия Олеговна** – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ulchik\_7757@mail.ru

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY  
2-HYDROXY-4-TETRAPHENYLSTIBOXYBENZOATE

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru  
O. K. Sharutina, sharutinao@mail.ru  
Yu.O. Gubanova, ulchik\_7757@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By interaction between pentaphenylantimony and 2,4-dihydroxybenzoic acid in toluene tetraphenylantimony 2-hydroxy-4-tetraphenylstiboxybenzoate was obtained. According to X-ray analysis the atoms of antimony have a distorted trigonal bipyramidal coordination. The axial angles CSb(1,2)O equal 169.28(16)° and 166.45(15)°, equatorial angles CSb(1,2)C range within 116.6(3)°–120.1(3)° and 117.6(3)°–120.5(3)°. The bond lengths Sb(1,2)–O and Sb(1,2)–C<sub>ax</sub> equal 2.245(3), 2.254(3) Å and 2.150(7), 2.193(5) Å, respectively.

*Keywords:* pentaphenylantimony, 2,4-dihydroxybenzoic acid, tetraphenylantimony 2-hydroxy-4-tetraphenylstiboxybenzoate, structure, X-ray analysis.

## References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
2. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Wang D. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organometal. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
3. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Cui L., Wang D. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes. *J. Organometal. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3683–3687. DOI: org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
4. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
5. 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.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
7. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Subacheva O.V., Bukvetskii B.V., Popov D.U., Gerasimenko A.V. Synthesis and Structure of Sb-containing Derivatives of Binuclear Phenols. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, vol. 28, no. 11, pp. 753–757. DOI: org/10.1023/A:1021165112211.

Received 25 September 2017

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenzoата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 56–60. DOI: 10.14529/chem170409

## FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 2-hydroxy-4-tetraphenylstiboxybenzoate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 56–60. DOI: 10.14529/chem170409