

ОКИСЛЕНИЕ ТРИ-ОРТО-ТОЛИЛСУРЬМЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА, КИСЛОРОДА ВОЗДУХА И 2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ. СТРОЕНИЕ СУЛЬФО-(μ_3 -ОКСО)-ТРИС-(μ_2 -ОКСО)-ОКТА-ОРТО-ТОЛИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин, В.С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием три-орто-толилсурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (3:2:3 мольн.) в эфире на воздухе синтезирован комплекс сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьма (**1**), выход которого после перекристаллизации из смеси толуол:октан (5:1 объемн.) составил 63 %. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенном при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [C₄₂H₄₂O₈SSb₃, M 1072,07; сингония моноклинная, группа симметрии P2₁/c; параметры ячейки: $a = 11,434(5)$, $b = 21,609(11)$, $c = 18,737(8)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 104,778(14)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 4476(4)$ Å³; размер кристалла 1,05×0,65×0,11 мм; интервалы индексов отражений $-17 \leq h \leq 17$, $-33 \leq k \leq 33$, $-28 \leq l \leq 28$; всего отражений 125015; независимых отражений 17125; R_{int} 0,0579; GOOF 1,044; $R_I = 0,0734$, $wR_2 = 0,1886$; остаточная электронная плотность 2,75/–1,12 e/Å³]. В трехъядерном комплексе два атома сурьмы гексакоординированы (CSbO 159,4(2)–165,4(3)°; OSbO 164,9(2) и 167,4(2)°), третий атом сурьмы находится в сильно-искаженной тригонально-бипирамидальной координации (аксиальный угол OSbC 161,9(3)°, экваториальные углы OSbC и OSbO изменяются в интервале 110,5(2)–120,8(4)°). Длины связей Sb–C, μ_2 -O–Sb и μ_3 -O–Sb составляют 2,095(9)–2,136(7) Å, 1,904(5)–2,165(5) Å и 2,008(4)–2,387(5) Å соответственно. Мостиковый бидентатный сульфатный лиганд связан с атомами сурьмы, расстояния Sb–O_{сульф.} равны 2,100(5) и 2,108(5) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1866027; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: три-орто-толилсурьма, 2,5-диметилбензолсульфоновая кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

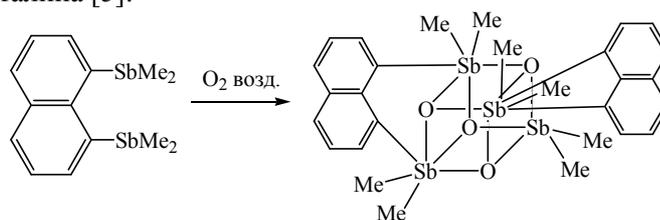
Введение

Окисление триарилсурьмы и ее производных кислородом воздуха или пероксидными окислителями позволяет получать производные пятивалентной сурьмы разнообразного строения. Так, трифенилсурьма под действием пероксида водорода окисляется до димерного оксида трифенилсурьмы [(Ph₃Sb)₂O₂] [1], а под действием трет-бутилгидропероксида до ди(трет-бутилперокситрифенилсурьмы) [Ph₃Sb(OOBu-*t*)₂] [2] или окса-бис(трет-бутилперокситрифенилсурьмы) [Ph₃Sb(OOBu-*t*)₂O] [3]. В первом случае в качестве побочного продукта также выделяют тетраядерный сурьмаорганический комплекс [(Ph₂Sb)₄(μ_3 -O₄)(μ_3 -O₂)] в котором два структурных фрагмента (Ph₂Sb)₂O связаны между собой посредством двух μ_3 - и двух μ_2 -мостиковых атомов кислорода. В работе [4] установлено, что комплекс подобного строения, но содержащий орто-толильные лиганды [(*o*-Tol₂Sb)₄(μ_3 -O₄)(μ_3 -O₂)], образуется в результате окисления бис-триметилсилил-орто-толилсурьмы кислородом воздуха. Авторами предложен механизм реакции, включающий перегруппировку орто-толильных и триметилсилильных заместителей в исходном *o*-Tol₂Sb(SiMe₃)₂ с образованием *o*-Tol₂SbOSiMe₃ и Sb(OSiMe₃)₃. Последующее удаление (Me₃Si)₂O из *o*-Tol₂SbOSiMe₃ приводит к μ -оксо-бис-ди-орто-толилстибину (*o*-Tol₂Sb)₂O, который, окисляясь кислородом воздуха, и образует конечный продукт.

Необычный тетраядерный сурьмасодержащий комплекс, структура которого представляет собой искаженное кубическое ядро (Me₂Sb)₄ μ_3 -O₄ с двумя ортогональными нафталиновыми

Химия элементоорганических соединений

мостиковыми лигандами, получен в результате окисления кислородом воздуха 1,8-бис(диметилстибин)нафталина [5]:



В настоящей работе рассматривается синтез и особенности строения комплекса сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьмы, полученного окислением три-орто-толилсурьмы трет-бутилгидропероксидом (3:2:3 мольн.) в присутствии 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты и кислорода воздуха.

Экспериментальная часть

Синтез сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьмы (1). Смесь 0,500 г (1,26 ммоль) три-орто-толилсурьмы, 0,157 г (0,84 ммоль) 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты и 0,163 г (1,26 ммоль) 70%-ного раствора третбутилгидропероксида в 20 мл диэтилового эфира выдерживали в открытом стакане при температуре 20 °С. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси толуол-октан (5:1 объемн.). Получили 0,285 г (63 %) неокрашенных кристаллов соединения **1** с т. разл. 230 °С. ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3055, 3005, 2961, 2922, 2864, 1587, 1470, 1450, 1381, 1298 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1281, 1206, 1163, 1140 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, 999, 935, 912 $\nu(\text{SO})$, 746 $\delta(\text{C-H})$, 700, 679 $\nu(\text{Sb-O})$, 615, 600, 554 $\nu(\text{Sb-C})$, 490, 473, 436.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -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 [6]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [7] и OLEX2 [8]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры

Параметр	Соединение
Формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{SSb}_3$
M	1072,07
T , К	293
Сингония	моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a , \AA	11,434(5)
b , \AA	21,609(11)
c , \AA	18,737(8)
α , град.	90,00
β , град.	104,778(14)
γ , град.	90,00
V , \AA^3	4476(4)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,591
μ , мм^{-1}	1,891

Окончание табл. 1

Параметр	Соединение
$F(000)$	2108,0
Размер кристалла, мм	1,05 × 0,65 × 0,11
Область сбора данных по θ , град.	6,08–66,6
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-33 \leq k \leq 33$, $-28 \leq l \leq 28$
Измерено отражений	125015
Независимых отражений	17125
R_{int}	0,0579
Переменных уточнения	493
GOOF	1,044
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0734$, $wR_2 = 0,1886$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1232$, $wR_2 = 0,2315$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	2,75/–1,12

Таблица 2

Длины связей и валентные углы

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–O(1)	2,003(5)	O(1)Sb(1)O(2)	167,4(2)
Sb(1)–O(2)	2,108(5)	O(3)Sb(1)C(41)	162,7(2)
Sb(1)–O(3)	2,165(5)	O(8)Sb(1)C(51)	161,1(3)
Sb(1)–O(8)	2,008(4)	O(8)Sb(2)C(1)	159,4(2)
Sb(1)–C(41)	2,144(7)	O(3)Sb(2)C(31)	165,4(3)
Sb(1)–C(51)	2,124(7)	O(4)Sb(2)O(5)	164,9(2)
Sb(2)–O(3)	2,161(5)	O(8)Sb(3)C(11)	161,9(3)
Sb(2)–O(4)	2,100(5)	O(1)Sb(1)O(5)	115,9(2)
Sb(2)–O(5)	2,012(5)	O(1)Sb(3)C(21)	120,8(4)
Sb(2)–O(8)	2,017(5)	O(5)Sb(3)C(21)	110,5(4)
Sb(2)–C(1)	2,136(7)	O(2)Sb(1)O(8)	87,8(2)
Sb(2)–C(31)	2,125(8)	O(4)Sb(2)O(8)	86,2(2)
Sb(3)–O(1)	1,919(5)	Sb(1)O(8)Sb(2)	111,4(2)
Sb(3)–O(5)	1,904(5)	Sb(1)O(8)Sb(3)	94,01(18)
Sb(3)–O(8)	2,387(5)	Sb(2)O(8)Sb(3)	94,00(18)
Sb(3)–C(11)	2,111(8)	Sb(1)O(3)Sb(2)	100,51(19)
Sb(3)–C(21)	2,095(9)	Sb(1)O(1)Sb(3)	110,6(2)
S(1)–O(2)	1,527(6)	Sb(2)O(5)Sb(3)	111,2(2)
S(1)–O(4)	1,528(5)	S(1)O(4)Sb(2)	126,1(3)
S(1)–O(6)	1,440(5)	S(1)O(2)Sb(1)	127,8(3)
S(1)–O(7)	1,415(6)	O(2)S(1)O(4)	104,7(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1866027; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

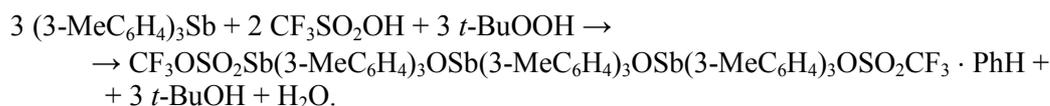
Обсуждение результатов

Реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы и сульфоновых кислот в присутствии пероксида в зависимости от мольного соотношения и силы кислоты могут приво-

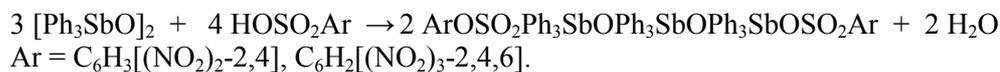
Химия элементоорганических соединений

дуть к продуктам различного строения. Так, при мольном соотношении реагентов триарилсурьма:сульфоновая кислота : пероксид 1:2:1 образуются дисульфонаты триарилсурьмы $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2]$ Ar = Ph, R = Ph [9], CF_3 [10], CH_2Ph [11]; Ar = *m*-Tol, R = Ph [12], а в случае эквимолярного соотношения – биядерные оксо-сульфонаты $[\text{Ph}_3\text{SbOSO}_2\text{R}]_2\text{O}$ R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [13], Ph, CF_3 [14], $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -2,5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 [15], C_6F_5 [16].

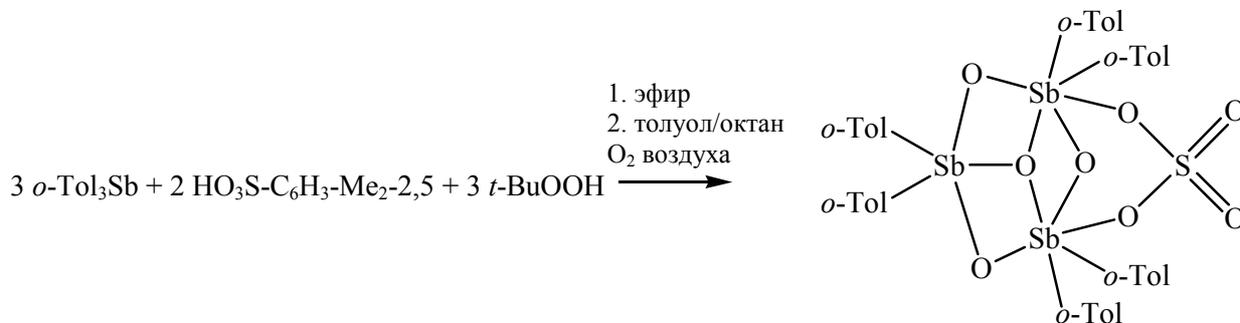
В случае сильных сульфоновых кислот возможно образование трехъядерных оксо-комплексов. Так, при проведении реакции окислительного присоединения с участием *трис*(3-метилфенил)сурьмы, трифторметансульфоновой кислоты и *трет*бутилгидропероксида в мольном соотношении 3:2:3 получен нона(3-метилфенил)тристибоксан-1,5-диил *бис*(трифторметансульфонат), выделенный после перекристаллизации из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом [17]:



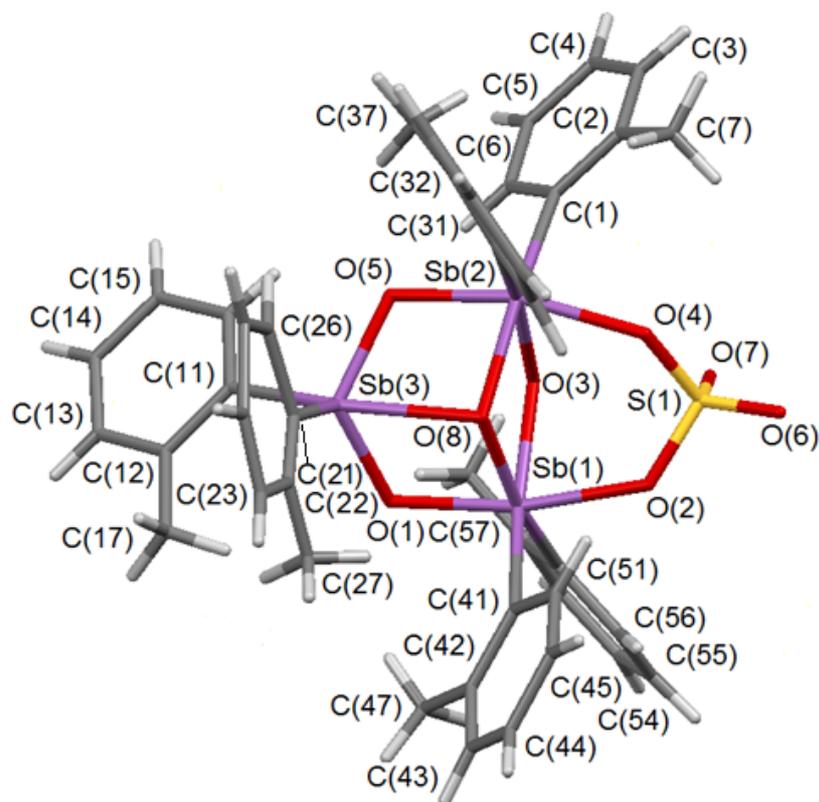
Ранее соединения аналогичного строения были получены из димерного оксида трифенилсурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой, а также 2,4,6-тринитробензолсульфоновой кислот [18]:



Нами найдено, что реакция с участием три-*орто*-толилсурьмы, 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида (3:2:3 мольн.) в эфире в присутствии кислорода воздуха протекает после перекристаллизации твердого остатка в смеси толуол : октан 5:1 объемн. с образованием неокрашенных кристаллов молекулярного комплекса сульфо-(μ_2 -оксо)-*трис*-(μ_2 -оксо)-окта-*орто*-толилсурьмы (**1**):



По данным РСА в трехъядерном комплексе **1** два атома сурьмы гексакоординированы (аксиальные углы $\text{CSb}(1,2)\text{O}$ изменяются в интервале $159,4(2)\text{--}165,4(3)^\circ$, углы $\text{OSb}(1,2)\text{O}$ составляют $164,9(2)$ и $167,4(2)^\circ$) (см. рисунок). Атом $\text{Sb}(3)$ находится в сильно-искаженной тригонально-бипирамидальной координации (аксиальный угол $\text{O}(8)\text{Sb}(3)\text{C}(11)$ $161,9(3)^\circ$, экваториальные углы $\text{O}(1,5)\text{Sb}(3)\text{C}(21)$ и $\text{O}(1)\text{Sb}(3)\text{O}(5)$ изменяются в интервале $110,5(2)\text{--}120,8(4)^\circ$). Длины связей $\text{Sb}(3)\text{--C}(11,21)$ $2,095(9)$, $2,111(8)$ Å меньше $\text{Sb}(1)\text{--C}(41,51)$ $2,124(7)$, $2,144(7)$ Å и $\text{Sb}(2)\text{--C}(1,31)$ $2,125(8)$, $2,136(7)$ Å, но близки по своему значению к сумме ковалентных радиусов атомов Sb и Csp^2 , равной $2,12$ Å [18]. Расстояния $\mu_2\text{-O}(1,3,5)\text{--Sb}$ изменяются в интервале $1,904(5)\text{--}2,165(5)$ Å, $\mu_3\text{-O}(8)\text{--Sb}$ – $2,008(4)\text{--}2,387(5)$ Å. Мостиковый бидентатный сульфатный лиганд связан с атомами $\text{Sb}(1)$ и $\text{Sb}(2)$. Расстояния $\text{Sb}\text{--O}_{\text{сульф}}$ равны $2,100(5)$ и $2,108(5)$ Å, что несколько выше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и O ($2,05$ Å [19]).

Строение сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьмы (1)

В кристалле комплекса **1** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{H}(25)\cdots\text{O}(6)$ (2,42 Å), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (2,62 Å [20]).

Выводы

Таким образом, продуктом взаимодействия три-орто-толилсурьмы с 2,5-диметилбензол-сульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (3:2:3 мольн.) является трехъядерный комплекс сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьма, в котором пяти- и шестикоординированные атомы сурьмы связаны друг с другом посредством μ_2 - и μ_3 -мостиковых атомов кислорода, а также атомов кислорода бидентатного сульфатного лиганда.

Литература

1. Bordner, J. Crystal Structure of 2,2,4,4-tetrahydro-2,2,2,4,4,4-hexaphenyl-1,3,2,4-dioxadistibetane (Triphenylstibene Oxide Dimer) and Related Compounds / J. Bordner, G.O. Doak, T.S. Everett // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, Iss. 14. – P. 4206–4213. DOI: 10.1021/ja00274a059.
2. Кристаллическая структура ди(*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы) / З.А. Старикова, Т.М. Щеголева, В.К. Трунов и др. // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, № 6. – С. 1211–1216.
3. Кристаллическая и молекулярная структура оксабис(*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы). / З.А. Старикова, Т.М. Щеголева, В.К. Трунов и др. // Кристаллография. – 1978. – Т. 23, № 5. – С. 969–973.
4. Organoantimony Oxides: Preparation and Crystal Structures of $[(2\text{-PhOC}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}]_2\text{O}_2$ and $(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ / H.J. Breunig, J. Probst, K.H. Ebert et al. // Chem. Ber. – 1997. – Vol. 130, Iss. 7. – P. 959–961. DOI: 10.1002/cber.19971300724.
5. Preparation and properties of sterically demanding and chiral distibine ligands / M. Jura, W. Levason, G. Reid, M. Webster et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 42. – P. 5774–5782. DOI: 10.1039/B808493A.

6. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. 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.
8. 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. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
9. Rütther, R. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ ($M = Sb, Bi$) / R. Rütther, F. Huber, H. Preut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – Vol. 539, Iss. 8. – P. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
10. 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. – Vol. 53, iss. 13. – P. 3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.
11. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2004. – Vol. 30, Iss. 1. – P. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000011636.28262.d3.
12. Synthesis and Structure of Triarylantimony Bis(arenesulfonates) / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, T.P. Platonova et al. // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2003. – Vol. 73, iss. 3. – P. 354–357. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
13. Preut, H. Structure of μ -Oxo-bis[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenylantimony(V)], $[Sb_2O(C_2H_5O_4S)_2(C_6H_5)_6]$ / H. Preut, R. Rütther, F. Huber // *Acta Cryst.* – 1985. – V. C41. – P. 358–360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.
14. Preut, H. Structures of μ -Oxo-bis[(benzenesulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-bis[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)] / H. Preut, R. Rütther, F. Huber // *Acta Cryst.* – 1986. V. C42. – P. 1154–1157. DOI: 10.1107/S010827018609306X.
15. μ -Oxo-Bis[(arenesulfonato)triphenylantimony]: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, I.V. Egorova, I.I. Pavlushkina et al. // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2003. – Vol. 29, iss. 2. – P. 83–88. DOI: 10.1023/A:1022325831721.
16. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-forming Reactions / N. Li, R. Qiu, X. Zhang et al. // *Tetrahedron.* – 2015. – V. 71, № 25. – P. 4275–4281. DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.013.
17. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 63, № 7. – P. 867–873. DOI: 10.1134/S0036023618070185.
18. Rütther, R. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl Disulfonates / R. Rütther, F. Huber, H. Preut // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1987. – V. 26, № 9. – P. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.
19. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
20. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru.

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

Поступила в редакцию 25 ноября 2018 г.

**OXIDATION OF TRI-ORTHO-TOLYLANTIMONY
IN THE PRESENCE OF PEROXIDE, OXYGEN OF AIR
AND 2,5-DIMETHYLBENZENESULFONIC ACID.
STRUCTURE OF SULFO-(M₃-OXO)-TRIS-(M₂-OXO)-OCTA-
ORTHO-TOLYLANTIMONY**

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tri-ortho-tolylantimony with 2,5-dimethylbenzenesulfonic acid in diethyl ether in air in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (3:2:3 mol.) synthesized sulfo-(μ_3 -oxo)-tris-(μ_2 -oxo)-octa-ortho-tolylantimony (**1**), the yield of which after recrystallization from toluene:octane mixtures (5:1 vol.) was 63 %. The X-ray diffraction pattern of crystal **1** was obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), [C₄₂H₄₂O₈SSb₃, *M* 1072.07, the monoclinic syngony, the symmetry group *P2₁/c*; cell parameters: *a* 11.434(5), *b* 21.609(11), *c* 18.737(8) Å, $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 104.778(14)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees; *V* = 4476(4) Å³; the crystal size is 1.05×0.65×0.11 mm; intervals of reflection indexes are $-17 \leq h \leq 17$, $-33 \leq k \leq 33$, $-28 \leq l \leq 28$; total reflections 125015; independent reflections 17125; *R*_{int} 0.0579; GOOF 1.044; *R*₁ = 0.0734, *wR*₂ = 0.1886; residual electron density 2.75/−1.12 e/Å³] in the trinuclear complex, two atoms of antimony are hexacoordinated (CSbO 159.4(2)–165.4(3)°; OSbO 164.9(2) and 167.4(2)°), the third atom of antimony is in strongly distorted trigonal-bipyramidal coordination (axial angle OSbC 161.9(3)°, equatorial angles OSbC and OSbO vary in the interval 110.5(2)–120.8(4)°). The Sb–C, μ_2 -O–Sb and μ_3 -O–Sb bond lengths are 2.095(9)–2.136 (7) Å, 1.904(5)–2.165 (5) Å, and 2.008 (4)–2.387 (5) Å, respectively. The bridge bidentate sulfate ligand is bound to antimony atoms, the Sb–O_{sulf} distances are 2.100(5) and 2.108(5) Å. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data (No. 1866027; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk.).

Keywords: tri-ortho-tolylantimony, 2,5-dimethylbenzenesulfonic acid, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Bordner J., Doak G.O., Everett T.S. Crystal Structure of 2,2,4,4-Tetrahydro-2,2,2,4,4,4-hexaphenyl-1,3,2,4-dioxadistibetane (Triphenylstibene Oxide Dimer) and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, vol. 108, iss. 14, pp. 4206–4213. DOI: 10.1021/ja00274a059.
2. Starikova Z.A., Shchegoleva T.M., Trunov V.K., Pokrovskaya I.E., Kanunnikova E.N. [The Crystal Structure of Di(*tert*-butylperoxotriphenylantimony)]. *Kristallografiya*, 1979, vol. 24, no. 6, pp. 1211–1216. (in Russ.).
3. Starikova Z.A., Shchegoleva T.M., Trunov V.K., Pokrovskaya I.E. [The Crystal and Molecular Structure of Oxabis(*tert*-butylperoxotriphenylantimony)]. *Kristallografiya*, 1978, vol. 23, no. 5, pp. 969–973. (in Russ.).
4. Breunig H.J., Probst J., Ebert K.H., Lork E., Cea-Okuvares R., Alvarado-Rodriguez J.-G. Organoantimony Oxides: Preparation and Crystal Structures of [(2-PhOC₆H₄)O(C₆H₄)₂Sb]₂O₂ and (*o*-Tol₂Sb)₄O₆. *Chem. Ber.*, 1997, vol. 130, iss. 7, pp. 959–961. DOI: 10.1002/cber.19971300724.
5. Jura M., Levason W., Reid G., Webster M. Preparation and Properties of Sterically Demanding and Chiral Distibine Ligands. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 42, pp. 5774–5782. DOI: 10.1039/B808493A.
6. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. 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.

8. 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.
9. Rütther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ ($M = Sb, Bi$). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, vol. 539, iss. 8, pp. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
10. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, iss. 13, pp. 3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, iss. 1, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
12. 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). *Rus. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, iss. 3, pp. 354–357. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
13. Preut H., Rütther R., Huber F. Structure of μ -Oxo-bis[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenylantimony(V)], $[Sb_2O(C_2H_5O_4S)_2(C_6H_5)_6]$. *Acta Cryst.*, 1985, vol. C41, pp. 358–360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.
14. Preut H., Rütther R., Huber F. Structures of μ -Oxo-bis[(benzenesulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-bis[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)]. *Acta Cryst.*, 1986, vol. C42, pp. 1154–1157. DOI: 10.1107/S010827018609306X.
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Sergienko A.S. μ -Oxo-bis[(arenesulfonato)triphenylantimony]: Synthesis and Structure. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, iss. 2, pp. 83–88. DOI: 10.1023/A:1022325831721.
16. Li N., Qiu R., Zhang X., Chen Y., Yin S.-F., Xu X. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and their Catalytic Application in C–C Bond-Forming Reactions. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no. 25, pp. 4275–4281. DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.013.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 867–873. DOI: 10.1134/S0036023618070185.
18. Rütther R., Huber F., Preut H. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl Disulfonates. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, vol. 26, no. 9, pp. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.
19. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
20. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 25 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Окисление три-орто-толилсурьмы в присутствии пероксида, кислорода воздуха и 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты. Строение сульфо-(μ_3 -оксо)-трис-(μ_2 -оксо)-окта-орто-толилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 77–84. DOI: 10.14529/chem190109

FOR CITATION

Sharutin V.V., Senchurin V.S. Oxidation of Tri-Ortho-Tolylantimony in the Presence of Peroxide, Oxygen of Air and 2,5-Dimethylbenzenesulfonic Acid. Structure of Sulfo-(μ_3 -Oxo)-Tris-(μ_2 -Oxo)-Octa-Ortho-Tolylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 77–84. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190109