

4-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТЫ ТЕТРА- И ТРИ-(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ. СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

В.С. Сенчури́н, Е.Д. Орленко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пента(*пара*-толил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой в толуоле получен 4-нитрофенилацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы (**1**). Реакция три(*пара*-толил)сурьмы с *трет*-бутилгидропероксидом и 4-нитрофенилуксусной кислотой в эфире приводит к образованию *бис*(4-нитрофенилацетата) три(*пара*-толил)сурьмы (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенном при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [$\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sb}_2$, $M 1332,78$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 12,08(3)$, $b = 16,46(3)$, $c = 17,79(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 107,61(7) \text{ град.}$, $\beta = 97,20(10) \text{ град.}$, $\gamma = 101,94(9) \text{ град.}$; $V = 3229(11) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,51 \times 0,24 \times 0,17 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 14622; независимых отражений 4546; $R_{\text{int}} 0,0697$; GOOF 1,072; $R_1 = 0,0585$, $wR_2 = 0,1688$; остаточная электронная плотность $0,75/-0,85 \text{ e/\AA}^3$] и **2** [$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{N}_2\text{Sb}$, $M 755,40$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 9,271(2)$, $b = 28,413(7)$, $c = 13,604(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00 \text{ град.}$, $\beta = 105,876(2) \text{ град.}$, $\gamma = 90,00 \text{ град.}$; $V = 3425,5(13) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,95 \times 0,58 \times 0,34 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-50 \leq k \leq 50$, $-24 \leq l \leq 24$; всего отражений 125931; независимых отражений 20517; $R_{\text{int}} 0,0450$; GOOF 1,114; $R_1 = 0,0511$, $wR_2 = 0,0993$; остаточная электронная плотность $0,70/-0,97 \text{ e/\AA}^3$] атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbC и OSbO равны $177,9(5)^\circ$, $177,9(5)^\circ$ (**1**) и $177,27(5)^\circ$ (**2**); сумма углов CSbC в экваториальной плоскости $356,9^\circ$, $357,6^\circ$ (**1**), $359,79^\circ$ (**2**). Интервалы изменения длин связей Sb–O и Sb–C составляют $2,1443(15)$ – $2,269(10)$ и $2,098(15)$ – $2,170(14) \text{ \AA}$. Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми водородными связями типа $\text{O}\cdots\text{H}$ ($2,46$ – $2,67 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1819287, 1819295; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: пента(*пара*-толил)сурьма, три(*пара*-толил)сурьма, 4-нитрофенилуксусная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последние годы органические производные пятивалентной сурьмы, в том числе карбоксилаты три- и тетраорганилсурьмы, активно изучают как соединения, обладающие различной биологической активностью [1–8]. Однако если число структурно охарактеризованных дикарбоксилатов трифенилсурьмы приближается к ста соединениям, для дикарбоксилатов три(*пара*-толил)сурьмы число структурно охарактеризованных производных ограничивается единичными примерами [4, 6–14]. Аналогичная картина наблюдается и для монокарбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы [15, 16]. В настоящей работе рассматриваются синтез и особенности строения 4-нитрофенилацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы, полученного деарилированием пента(*пара*-толил)сурьмы 4-нитрофенилуксусной кислотой и *бис*(4-нитрофенилацетата) три(*пара*-толил)сурьмы, полученного окислением смеси три(*пара*-толил)сурьмы и 4-нитрофенилуксусной кислоты (1:2 мольн.) *трет*-бутилгидропероксидом.

Экспериментальная часть

Синтез 4-нитрофенилацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы (1**).** Смесь 0,5 г (0,87 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы, 0,157 г (0,87 ммоль) 4-нитрофенилуксусной кислоты и 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу, запаивали и нагревали на кипящей водяной бане 1 час. После охлаждения раствор концентрировали, образующиеся светло-желтые кристаллы соединения **1** фильтровали и сушили. Получили 0,508 г (88 %), с т. разл. $122 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3074,

3020, 2920, 1645, 1589, 1514, 1493, 1427, 1395, 1342, 1300, 1265, 1188, 1107, 1014, 854, 799, 717, 665, 486.

Синтез бис(4-нитрофенилацетата) три(пара-толил)сурьмы (2). Смесь 0,300 г (0,76 ммоль) три(пара-толил)сурьмы, 0,275 г (1,52 ммоль) 4-нитрофенилуксусной кислоты и 0,098 г (0,66 ммоль) 70%-ного водного раствора третбутилгидропероксида в 20 мл диэтилового эфира выдерживали в открытом стакане при температуре 20 °С 24 часа. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Получили 0,361 г (63 %) светло-желтых кристаллов соединения **2** с т. разл. 176 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3107, 3074, 3019, 2951, 2924, 2866, 1641, 1603, 1518, 1495, 1342, 1323, 1260, 1192, 1134, 1109, 1070, 1015, 874, 854, 806, 770, 737, 712, 689, 673, 588, 515, 490.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили 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 с помощью программ SMART и SAINT-Plus [17]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [18] и OLEX2 [19]. 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 структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₇₂ H ₆₈ N ₂ O ₈ Sb ₂	C ₃₇ H ₃₃ O ₈ N ₂ Sb
<i>M</i>	1332,78	755,40
<i>T</i> , К	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ /n
<i>a</i> , Å	12,08(3)	9,271(2)
<i>b</i> , Å	16,46(3)	28,413(7)
<i>c</i> , Å	17,79(3)	13,604(3)
α , град.	107,61(7)	90,00
β , град.	97,20(10)	105,876(2)
γ , град.	101,94(9)	90,00
<i>V</i> , Å ³	3229(11)	3425,5(13)
<i>Z</i>	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,371	1,465
μ , мм ⁻¹	0,892	0,860
<i>F</i> (000)	1360,0	1536,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,51×0,24×0,17)	обломок (0,95×0,58×0,34)
Область сбора данных по θ , град.	5,66–37,3	6,26–79
Интервалы индексов отражений	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Измерено отражений	14622	125931
Независимых отражений	4546	20517
<i>R</i> _{int}	0,0697	0,0450
Переменных уточнения	765	437
GOOF	1,072	1,114
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0585, <i>wR</i> ₂ = 0,1688	<i>R</i> ₁ = 0,0511, <i>wR</i> ₂ = 0,0993
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0964, <i>wR</i> ₂ = 0,2174	<i>R</i> ₁ = 0,0864, <i>wR</i> ₂ = 0,1113
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,75/-0,85	0,70/-0,97

Длины связей и валентные углы для структур 1 и 2

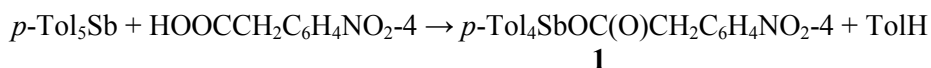
Связь d , Å		Угол ω , град.	
1			
Sb(1)–O(1)	2,269(10)	C(21)Sb(1)O(1)	177,9(5)
Sb(2)–O(5)	2,227(11)	C(1)Sb(1)C(11)	111,4(7)
Sb(1)···O(2)	3,030	C(11)Sb(1)C(31)	111,2(6)
Sb(2)···O(6)	3,426	C(1)Sb(1)C(31)	134,3(6)
Sb(1)–C(1)	2,123(16)	C(1)Sb(1)O(1)	84,2(5)
Sb(1)–C(11)	2,116(17)	C(11)Sb(1)O(1)	83,5(6)
Sb(1)–C(21)	2,170(14)	C(31)Sb(1)O(1)	84,8(5)
Sb(1)–C(31)	2,126(14)	C(1)Sb(1)C(21)	94,5(6)
Sb(2)–C(51)	2,098(15)	C(11)Sb(1)C(21)	98,5(6)
Sb(2)–C(61)	2,155(15)	C(21)Sb(1)C(31)	95,0(6)
Sb(2)–C(71)	2,128(14)	C(81)Sb(2)O(5)	177,9(5)
Sb(2)–C(81)	2,143(15)	C(51)Sb(2)C(61)	118,6(6)
O(1)–C(48)	1,32(2)	C(51)Sb(2)C(71)	119,3(6)
O(2)–C(48)	1,24(2)	C(61)Sb(2)C(71)	119,7(6)
O(5)–C(98)	1,299(19)	C(51)Sb(2)O(5)	81,0(6)
O(6)–C(98)	1,24(2)	C(61)Sb(2)O(5)	86,5(5)
C(48)–C(47)	1,49(2)	C(71)Sb(2)O(5)	86,5(5)
C(98)–C(97)	1,50(2)	C(51)Sb(2)C(81)	94,7(6)
N(1)–O(3)	1,24(2)	C(61)Sb(2)C(81)	96,7(6)
N(1)–O(4)	1,20(2)	C(71)Sb(2)C(81)	94,2(6)
N(2)–O(7)	1,21(3)	O(1)C(48)C(47)	116,3(19)
N(2)–O(8)	1,21(2)	O(2)C(48)C(47)	120,7(19)
N(1)–C(44)	1,45(2)	O(5)C(98)C(97)	113,4(18)
N(2)–C(94)	1,52(3)	O(5)C(98)C(97)	120,2(17)
2			
Sb(1)–O(1)	2,1447(14)	O(1)Sb(1)O(5)	177,27(5)
Sb(1)–O(5)	2,1443(15)	C(1)Sb(1)C(11)	145,56(7)
Sb(1)···O(2)	2,819	C(1)Sb(1)C(21)	106,59(7)
Sb(1)···O(6)	2,837	C(11)Sb(1)C(21)	107,64(7)
Sb(1)–C(1)	2,1117(19)	C(1)Sb(1)O(1)	87,45(6)
Sb(1)–C(11)	2,1090(18)	C(11)Sb(1)O(1)	89,30(6)
Sb(1)–C(21)	2,1135(18)	C(21)Sb(1)O(1)	89,27(6)
O(1)–C(38)	1,303(2)	C(1)Sb(1)O(5)	94,09(7)
O(2)–C(38)	1,221(3)	C(11)Sb(1)O(5)	90,70(7)
O(5)–C(48)	1,289(2)	C(21)Sb(1)O(5)	88,13(6)
O(6)–C(48)	1,209(2)	Sb(1)O(1)C(38)	107,48(12)
C(38)–C(37)	1,518(3)	O(1)C(38)O(2)	123,01(19)
C(48)–C(47)	1,534(3)	Sb(1)O(5)C(48)	108,65(12)
N(1)–O(3)	1,206(4)	O(5)C(48)O(6)	123,67(16)
N(1)–O(4)	1,219(4)	O(1)C(38)C(37)	115,0(2)
N(2)–O(7)	1,197(5)	O(2)C(38)C(37)	121,8(2)
N(2)–O(8)	1,208(5)	O(5)C(48)C(47)	114,12(18)
N(1)–C(34)	1,465(4)	O(6)C(48)C(47)	122,21(18)
N(2)–C(44)	1,480(3)		

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1819287 (1), 1819295 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

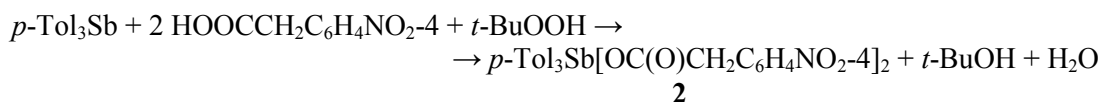
Обсуждение результатов

Нами изучено взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой и три(*пара*-толил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, а также структурно охарактеризованы продукты реакций: 4-нитрофенилацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы (**1**) и *бис*(4-нитрофенилацетат) три(*пара*-толил)сурьмы (**2**).

Монокарбоксилаты тетраарилсурьмы могут быть получены по реакции деарилрования пентаарилсурьмы карбоновыми кислотами. Одним из методов синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы является реакция окислительного присоединения, которая хорошо изучена для трифенилсурьмы [7–13]. Нами найдено, что пента(*пара*-толил)сурьма деарилируется 4-нитрофенилуксусной кислотой до 4-нитрофенилацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы:



Реакция три-*пара*-толилсурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида протекала по обычной схеме с образованием *бис*(4-нитрофенилацетата) три(*пара*-толил)сурьмы:



По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1** и **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбокси- и толильной группами для (**1**) (рис. 1), а также карбоксильными группами для (**2**) (рис. 2). В кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (**a**, **б**). Аксиальные углы OSbC и OSbO равны 177,9(5)° (**1a**) и 177,9(5)° (**1б**), 177,27(5)° (**2**). Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 356,9° (**1a**) и 357,6° (**1б**), 359,79° (**2**). Длины аксиальных связей Sb–O равны 2,269(10) Å (**1a**), 2,227(11) Å (**1б**) и 2,1447(14), 2,1443(15) Å (**2**). В (**1a**) аксиальная связь Sb(1)–C(21) (2,170(14) Å) длиннее экваториальных (2,116(17)–2,126(14) Å); в (**1б**) длина аксиальной связи Sb(2)–C(81) (2,143(15) Å) имеет промежуточное значение в сравнении с экваториальными (2,098(15)–2,155(15) Å).

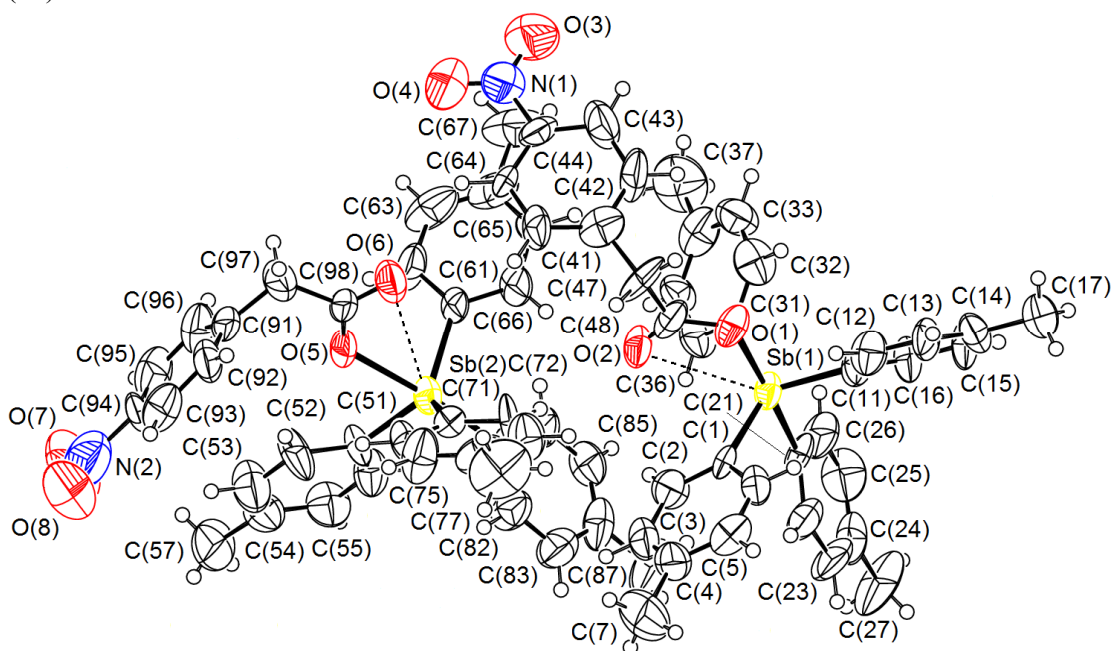


Рис. 1. Общий вид молекул 4-нитрофенилацетата тетра-*пара*-толилсурьмы (**1**) (в кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул **a** и **b**)

Химия элементоорганических соединений

Внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ в молекулах **a** и **б** соединения (**1**) существенно отличаются друг от друга (3,030 Å в (**1a**) и 3,426 Å в (**1б**)) и значительно больше аналогичных расстояний в (**2**) (2,819 Å и 2,837 Å), однако меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,58 Å) [20]. Необходимо отметить, что в структурно охарактеризованном 4-нитрофенилацетате тетрафенилсурьмы аналогичное расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ имеет промежуточное значение – 3,247 Å [21]. По информации Кембриджского банка структурных данных, внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ в моно- и дикарбоксилатах триарилсурьмы изменяются в интервалах 2,594–4,022 Å и 2,541–3,558 Å соответственно [22].

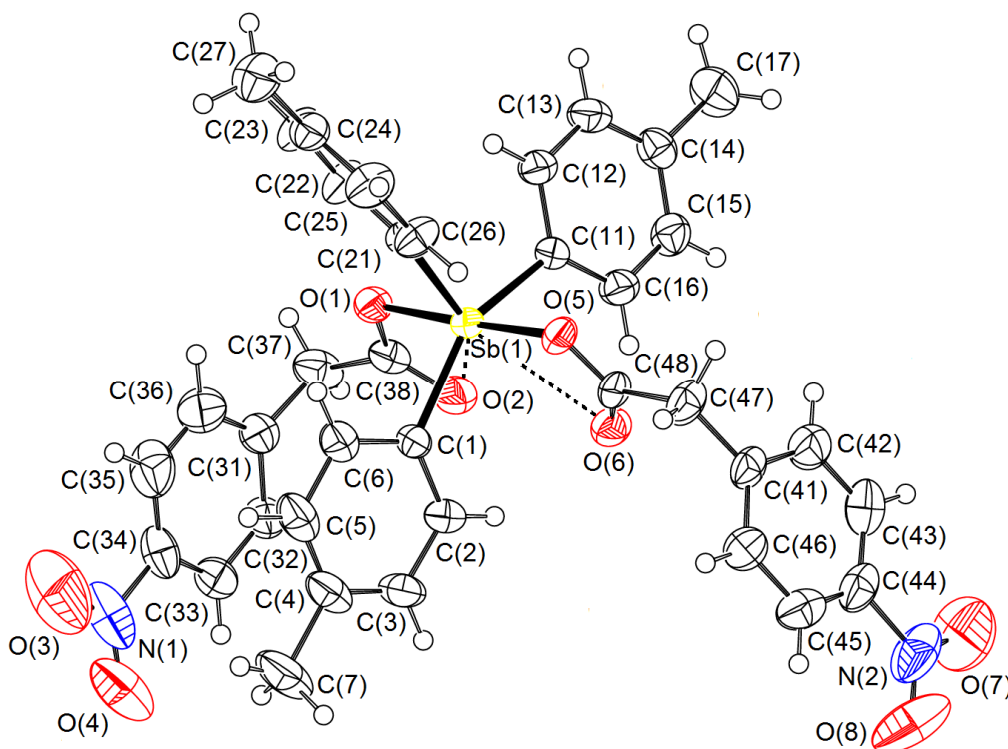


Рис. 2. Общий вид молекулы бис(4-нитрофенилацетата) три-пара-толилсурьмы (**2**)

В кристаллах соединений **1** и **2** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{карбокс}}$ (2,49–2,60 Å) (**1**) и $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{карбокс}}$ (2,46, 2,64 Å), $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{нитро}}$ (2,60–2,67 Å) (**2**), близкие к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (2,62 Å [20]).

Выводы

Установлено, что взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой и три(*пара*-толил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию 4-нитрофенилацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы (**1**) и бис(4-нитрофенилацетата) три(*пара*-толил)сурьмы (**2**) соответственно. 4-Нитрофенилацетатные лиганды, имеющие в составе карбоксильных групп атомы кислорода с неподеленными электронными парами, обуславливают дополнительные невалентные внутримолекулярные взаимодействия с атомами сурьмы и приводят к увеличению КЧ до 6 и 7 соответственно.

Благодарности

Мы благодарим проф. В.В. Шарутина за рентгеноструктурный анализ соединений **1** и **2**.

Литература

1. Tiekink, E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology / E.R.T. Tiekink // Crit. Rev. Oncol. / Hematol. – 2002. – V. 42, № 3. – P. 217–224. DOI: 10.1016/S1040-8428(01)00217-7.

2. Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Some Triarylantimony Di(*N*-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // *Heteroatom Chem.* – 2004. – V. 15, № 1. – P. 32–36. DOI 10.1002/hc.10208.
3. Synthesis, Characterization and Biological Studies of New Antimony(III) Halide Complexes with ω -Thiocaprolactam / I.I. Ozturk, C.N. Banti, M.J. Manos et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2012. – V. 109. – P. 57–65. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.01.014.
4. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/C3DT51382C.
5. Duffin, R.N. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
6. Structural Investigations, Anti-leishmanial, Antibacterial and Docking Studies of New Pentavalent Antimony Carboxylates / L. Saleem, A.A. Altaf, A. Badshah et al. // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – V. 474. – P. 148–155. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.
7. Synthesis of Heteroleptic Pentavalent Antimonials Bearing Heterocyclic Cinnamate Moieties and Their Biological Studies / S. Sarwar, T. Iftikhar, M.K. Rauf et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – V. 476. – P. 12–19. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.005.
8. A Structural Investigation of Heteroleptic Pentavalent Antimonials and Their Leishmanicidal Activity / R. Mushtaq, M.K. Rauf, M. Bond et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 30, № 6. – P. 465–472. DOI: 10.1002/aoc.3456.
9. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 29, № 11. – P. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee.
10. Triarylantimony Dicarboxylates $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ (Ar = Ph, p-Tol; R = 2-C₄H₃O, 3-C₅H₄N): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 29, № 10. – P. 694–702. DOI: 10.1023/A:1026020032214.
11. Triarylantimony Dicarboxylates as Pseudo-halides for Palladium-catalyzed Cross-coupling Reaction with Arylboronic Acids and Triarylbismuthanes without any base / Weiwei Qin, S. Yasuike, N. Kakusawa et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, № 1. – P. 109–116. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
12. Synthesis, Characterization and DNA Binding Studies of Organoantimony(V) Ferrocenyl Benzoates / F. Asghar, A. Badshah, A. Shah et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 717. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.07.028.
13. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 851. – P. 89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
14. Reactions of Tri-p-tolylantimony with Carboxylic and Arylsulfonic Acids and Phenols / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82, № 1. – P. 95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
15. Sharutin, V.V. Tetra-*para*-tolylantimony Derivatives (4-MeC₆H₄)₄SbX, X = OC(O)C₆H₄(NO₂-2), OC(O)C≡CPh, ON=CHC₆H₄(NMe₂-4): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 62, № 7. – P. 905–909. DOI: 10.1134/S003602361707021X.
16. Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates: Synthesis and Structures / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.A. Bondar' et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2002. – V. 28, № 5. – P. 333–340. DOI: 10.1023/A:1015517216693.
17. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. 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.
19. 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.

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.

21. Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-нитрофенилацетата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 22, № 12. – С. 12–17.

22. Cambridge Crystallographic Data Center. 2018. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Сенчурин Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

Орленко Елизавета Дмитриевна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: elizavetaorlenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 21 февраля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190207

4-NITROPHENYLACETATES OF TETRA- AND TRI-(*PARA*-TOLYL) ANTIMONY. SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

E.D. Orlenko, elizavetaorlenko@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of penta(*para*-tolyl)antimony with 4-nitrophenylacetic acid in toluene have synthesized tetra(*para*-tolyl)antimony 4-nitrophenylacetate (**1**). The reaction of tri(*para*-tolyl)-antimony with *tert*-butyl hydroperoxide and 4-nitrophenylacetic acid in diethyl ether leads to the formation of tri(*para*-tolyl)antimony bis(4-nitrophenylacetate) (**1**). The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) of crystals **1** [C₇₂H₆₈N₂O₈Sb₂, *M* 1332.78, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 12.08(3), *b* 16.46(3), *c* 17.79(3) Å, $\alpha = 107.61(7)$ degrees, $\beta = 97.20(10)$ degrees, $\gamma = 101.94(9)$ degrees; *V* = 3229(11) Å³; the crystal size is 0.51×0.24×0.17 mm; intervals of reflection indexes are $-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 14622; independent reflections 4546; *R*_{int} 0.0697; GOOF 1.072; *R*₁ = 0.0585, *wR*₂ = 0.1688; residual electron density 0.75/–0.85 e/Å³] and **2** [C₃₇H₃₃O₈N₂Sb, *M* 755.40, the monoclinic syngony, the symmetry group *P*2₁/*n*; cell parameters: *a* 9.271(2), *b* 28.413(7), *c* 13.604(3) Å, $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 105.876(2)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees; *V* = 3425.5(13) Å³; the crystal size is 0.95×0.58×0.34 mm; intervals of reflection indexes are $-16 \leq h \leq 16$, $-50 \leq k \leq 50$, $-24 \leq l \leq 24$; total reflections 125931; independent reflections 20517; *R*_{int} 0.0450; GOOF 1.114; *R*₁ = 0.0511, *wR*₂ = 0.0993; residual electron density 0.70/–0.97 e/Å³] the antimony atoms have distorted trigonal-bipyramidal coordination. The axial angles of OSbC and OSbO are 177.9 (5)°, 177.9 (5)° (**1**) and 177.27(5)° (**2**); the sum of the angles of CSbC in the equatorial plane is 356.9°, 357.6° (**1**), 359.79° (**2**). The Sb–O and Sb–C bond lengths are 2.1443(15)–2.269(10) Å and 2.098(15)–2.170(14) Å. The structural organization of crystals **1** and **2** is controlled by intermolecular bonds O⋯H (2.46–2.67 Å). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1819287, 1819295; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: penta(*para*-tolyl)antimony, tri(*para*-tolyl)antimony, 4-nitrophenylacetic acid, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Tiekink E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology. *Crit. Rev. Oncol./Hematol.*, 2002, vol. 42, no. 3, pp. 217–224. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
2. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Some Triarylantimony Di(*N*-phenylglycinates). *Heteroatom Chem.*, 2004, vol. 15, no. 1, pp. 32–36. DOI 10.1002/hc.10208.
3. Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Kourkoumelis N., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. Synthesis, Characterization and Biological Studies of New Antimony(III) Halide Complexes with ω -Thiocaprolactam. *J. Inorg. Biochem.*, 2012, vol. 109, pp. 57–65. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.01.014.
4. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds. *Dalton Trans.*, 2013, vol. 42, pp. 16733–16741. DOI: 10.1039/C3DT51382C.
5. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, pp. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
6. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A., Rauf M.K., Waseem A., Danish M., Azam S.S., Arshad M.N., Asiri A.M., Ahmad S., Gul R. Structural Investigations, Anti-leishmanial, Antibacterial and Docking Studies of New Pentavalent Antimony Carboxylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol. 474, pp. 148–155. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.
7. Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan K.M., Khan G.M. Synthesis of Heteroleptic Pentavalent Antimonials Bearing Heterocyclic Cinnamate Moieties and Their Biological Studies. *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol. 476, pp. 12–19. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.005.
8. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M., Badshah A., Ali M.I., Nadhman A., Yasinza M., Tahir M.N. A Structural Investigation of Heteroleptic Pentavalent Antimonials and Their Leishmanicidal Activity. *Appl. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 465–472. DOI: 10.1002/aoc.3456.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $R_3Sb[OC(O)R']_2$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Zhidkov V.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Triarylantimony Dicarboxylates $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$; $R = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}, 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 10, pp. 694–702. DOI: 10.1023/A:1026020032214.
11. Qin Weiwei, Yasuike S., Kakusawa N., Sugawara Y., Kawahata M., Yamaguchi K., Kurita J. Triarylantimony Dicarboxylates as Pseudo-halides for Palladium-catalyzed Cross-coupling Reaction with Arylboronic Acids and Triarylbi-muthanes Without any Base. *J. Organomet. Chem.*, 2008, vol. 693, no. 1, pp. 109–116. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
12. Asghar F., Badshah A., Shah A., Rauf Md. K., Ali Md. I., Tahir Md. N., Nosheen E., Zia-ur-Rehman, Qureshi R. Synthesis, Characterization and DNA Binding Studies of Organoantimony(V) Ferrocenyl Benzoates. *J. Organomet. Chem.*, 2012, vol. 717, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.07.028.
13. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2017, vol. 851, pp. 89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
14. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. Reactions of Tri-*p*-tolylantimony with Carboxylic and Arylsulfonic Acids and Phenols. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 1, pp. 95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tetra-*para*-tolylantimony Derivatives $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbX}$, $X = OC(O)C_6H_4(NO_2-2), OC(O)C\equiv CPh, ON=CHC_6H_4(NMe_2-4)$: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 7, pp. 905–909. DOI: 10.1134/S003602361707021X.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Gatilov Yu.V., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates: Synthesis and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 5, pp. 333–340. DOI: 10.1023/A:1015517216693.

17. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

18. 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.

19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

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.

21. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of 4-Nitrophenylacetate Tetraphenylantimony. *Butlerov communications*, 2010, vol. 22, no. 12, pp. 12–17. (in Russ.)

22. Cambridge Crystallographic Data Center. 2018. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.)

Received 21 February 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин, В.С. 4-Нитрофенилацетаты тетра- и три-(пара-толил)сурьмы. Синтез и особенности строения / В.С. Сенчурин, Е.Д. Орленко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem190207

FOR CITATION

Senchurin V.S., Orlenko E.D. 4-Nitrophenylacetates of Tetra- and Tri-(para-tolyl) Antimony. Synthesis and Structural Features. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 66–74. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190207