

ДИКАРБОРАНИЛКАРБОКСИЛАТЫ ТРИС(4-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

В.И. Брегадзе¹, С.А. Глазун¹, А.Н. Ефремов²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакции окислительного присоединения между трис(4-фторфенил)сурьмой, карборансодержащей карбоновой кислотой и гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире получены с высоким выходом бис(2-метилкарборанилкарбоксилат) (1) и бис(карборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы (2). Соединения идентифицированы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт 1 является сольватом с бензолом. В молекулах соединений 1 и 2 атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,086(4)–2,110(3) Å (1), 2,083(5)–2,103(5) Å (2). Связи Sb–O равны 2,116(3), 2,130(3) Å (1) и 2,124(5), 2,111(4) Å (2). Связи Sb–C короче расстояний Sb–O, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы. Значения индивидуальных углов CSbC составляют 115,97(15)°, 116,70(14)°, 127,32(15)° (1) и 113,9(2)°, 114,5(2)°, 131,6(2)° (2). При этом значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Аксиальные углы OSbO составляют 172,66(10)° (1) и 175,75(14)° (2). Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C₃] пропеллерная. В структурах дикарборанилкарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния Sb...O=C составляют 3,349(3), 3,237(3) Å (1); 3,284(6), 3,316(7) Å (2), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å). Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений 1 и 2 обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов: F...H (2,49 Å), B...H (3,18 Å) (1) и F...H (2,29 Å), B...H (3,18 Å) (2). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1880056 для 1; № 1919919 для 2; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: трис(4-фторфенил)сурьма, 2-метилкарборанилкарбоновая кислота, карборанил-1,2-дикарбоновая кислота, бис(2-метилкарборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы, бис(карборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы, реакция окислительного присоединения, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Дикарбоксилаты триарилсурьмы представлены наиболее широким рядом соединений с различными карбоксилатными и арильными лигандами [1, 2]. Методы синтеза соединений этого класса также разнообразны. Так, например, в работах [3–12] приведены методы синтеза в две и более стадий, основанные на реакциях замещения. Однако наиболее перспективными являются методы, в основе которых лежит реакция окислительного присоединения [13–21]. Преимуществами данного метода являются одностадийность, мягкие условия протекания реакции, высокий выход и чистота целевого продукта.

Вне зависимости от метода синтеза возникают трудности, связанные с выделением индивидуального вещества из реакционной смеси в кристаллическом виде, что необходимо для рентгеноструктурных исследований. Именно по этой причине дикарборанилкарбоксилаты триарилсурьмы представлены единичными случаями структурно охарактеризованных соединений [19, 20].

В настоящей работе впервые синтезированы бис(2-метилкарборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы (1) и бис(карборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы (2) по реакции

Химия элементоорганических соединений

окислительного присоединения между *трис*(4-фторфенил)сурьмой, карборансодержащей карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксидом в диэтиловом эфире и определены их структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

(4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₂(B₁₀H₁₀)Me-2]₂ · ½PhH (1). Смесь 0,100 г (0,246 ммоль) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, 0,100 г (0,492 ммоль) 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты и 0,031 г (0,246 ммоль) 70%-ного водного раствора гидропероксида третичного бутила в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей бензол-изопропиловый спирт (2:1 объемн.) получили 0,145 г (73 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. разл. 170 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1,3–3,2 (20H, уш., BH), 1,72 (6H, с, CH₃), 7,34 (6H, т, *J* = 8,1 Гц, *o*-C₆H₄F), 7,92 (6H, м, *m*-C₆H₄F). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3099, 3072, 2947, 2927, 2856, 2594, 1691, 1585, 1492, 1448, 1396, 1388, 1311, 1288, 1267, 1242, 1195, 1165, 1145, 1109, 1093, 1064, 1010, 943, 910, 829, 777, 736, 725, 698, 621, 586, 511, 478, 441, 418.

Найдено, %: С 41,00; Н 4,98; В 26,44. C₂₆H₃₈O₄B₂₀F₃Sb · ½ C₆H₆. Вычислено, %: С 41,04; Н 4,88; В 25,48.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**: C₂₉H₄₁O₄B₂₀F₃Sb, *M* = 848,57; сингония триклинная, группа симметрии \bar{P} ; *a* 11,613(8), *b* 12,754(5), *c* 15,840(7) Å; α 94,073(16), β 108,665(19), γ 105,86(3) град.; *V* 2106(2) Å³; *Z* 2; μ 0,702 мм⁻¹; *F*(000) 850,0; размер кристалла 0,31 × 0,1 × 0,07 мм; область сбора данных по 2θ 5,9–55,08 град.; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 20$; всего отражений 44568; независимых отражений 9641; *R*_{int} 0,1155; переменных уточнения 576, *GOOF* 1,007; *R*₁ = 0,0980; *wR*₂ = 0,1128; остаточная электронная плотность 0,56/–0,93 е/Å³.

Соединение **2** синтезировали по аналогичной методике. **(4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₂(B₁₀H₁₁)]₂ (2)**: бесцветные кристаллы, выход 98 %, *T*_{разл} = 182 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3211, 3074, 2611, 2582, 2382, 2260, 1909, 1691, 1583, 1492, 1398, 1313, 1300, 1273, 1244, 1193, 1165, 1089, 1060, 1012, 935, 910, 883, 831, 773, 731, 715, 678, 642, 599, 578, 547, 513, 501, 487, 459, 418.

Найдено, %: С 36,74; Н 4,47. C₂₄H₃₄O₄B₂₀F₃Sb. Вычислено, %: С 36,88; Н 4,39.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **2**: C₂₄H₃₄O₄B₂₀F₃Sb, *M* = 781,46; сингония триклинная, группа симметрии \bar{P} ; *a* 11,465(16), *b* 12,511(15), *c* 13,80(2) Å; α 99,36(6), β 96,36(9), γ 107,81(5) град.; *V* 1832(4) Å³; *Z* 2; μ 0,801 мм⁻¹; *F*(000) 776,0; размер кристалла 0,44 × 0,24 × 0,12 мм; область сбора данных по 2θ 6,02–66,58 град.; интервалы индексов отражений $-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 108990; независимых отражений 14009; *R*_{int} 0,0756; переменных уточнения 469, *GOOF* 1,063; *R*₁ = 0,1257; *wR*₂ = 0,2805; остаточная электронная плотность 14,30/–1,46 е/Å³.

ЯМР-спектры ¹H регистрировали на ЯМР-спектрометре BRUKER-Avance-400 (частота 400,13 МГц). В качестве стандарта использовали триметилсилан.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

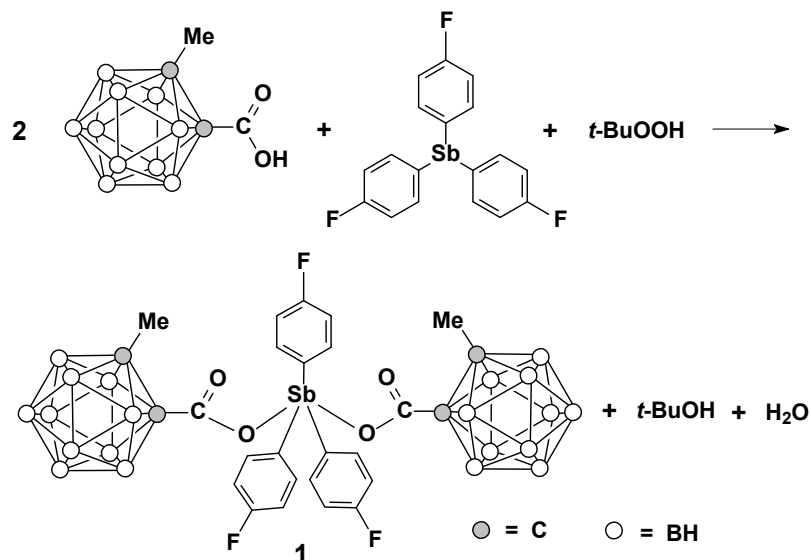
Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **1** и **2** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [22]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [23], *OLEX2* [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1880056 для **1**; № 1919919 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Обсуждение результатов

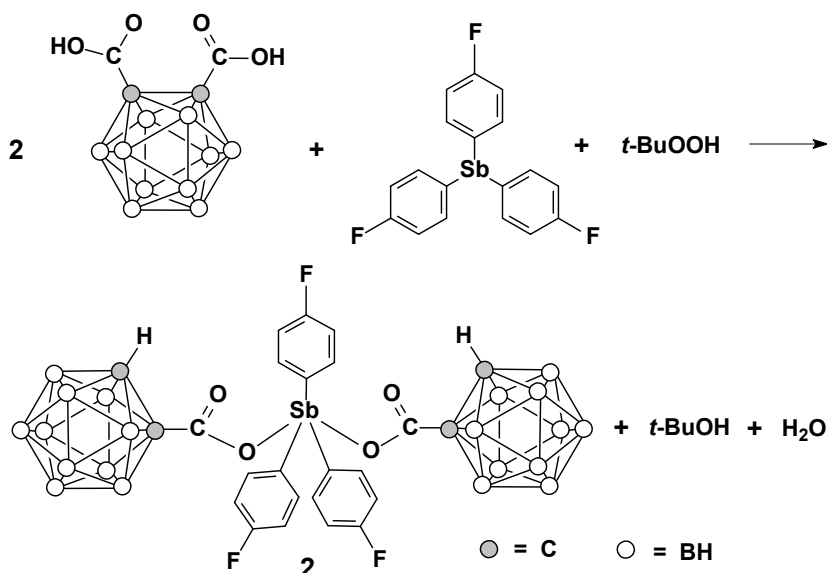
Наиболее эффективным методом синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы является метод, в основе которого лежит реакция окислительного присоединения между триарилсурьмой и органическим пероксидом (или пероксидом водорода) в присутствии карбоновой кислоты [13–21]. Эффективность метода заключается в ряде преимуществ: одностадийность, мягкие условия про-

текания реакции (комнатная температура, доступные растворители, воздушная атмосфера), высокий выход и чистота синтезируемого продукта.

В данной работе синтез бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы (**1**) осуществлен по реакции окислительного присоединения между 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой и 70%-ным водным раствором гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире с последующей перекристаллизацией из смеси растворителей бензол–изопропиловый спирт:



Синтез бис(карборанилкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы (**2**) проводился по аналогичной методике, однако в качестве исходной кислоты была взята двухосновная карборанил-1,2-дикарбоновая кислота. Образование соединения **2** происходит, как мы полагаем, в результате декарбоксилирования промежуточно образующегося бис(2-карбоксихидрокарборанилкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы:



Соединения **1** и **2** были выделены в кристаллическом виде после перекристаллизации. Строение данных соединений подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектрах соединений **1** и **2** наблюдается полоса поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_3 при 511 и 513 cm^{-1} соответственно. Валентным колебаниям связи C–F в ИК-спектрах дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы соответствует интенсивная полоса поглощения в об-

Химия элементоорганических соединений

ласти $1011\text{--}1013\text{ см}^{-1}$. Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ сильной интенсивности в области $1691\text{--}1692\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения, характеризующая колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$, наблюдается в области 1288 и 1300 см^{-1} для соединений **1** и **2** соответственно. Также присутствует полоса поглощения валентных колебаний связей $\text{B}-\text{H}$ в области $2594\text{--}2583\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре соединения **1** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний метильных групп, асимметричные колебания которых находятся при 2928 см^{-1} , симметричные колебания – 2857 см^{-1} . Отсутствие в ИК-спектрах соединений полос поглощения колебаний гидроксильной группы определяет образование связей $\text{Sb}-\text{O}$.

По данным РСА, *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**1**) закристаллизовался в виде сольвата с молекулой бензола. В молекулах соединений **1** и **2** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (см. рис. 1 и 2).

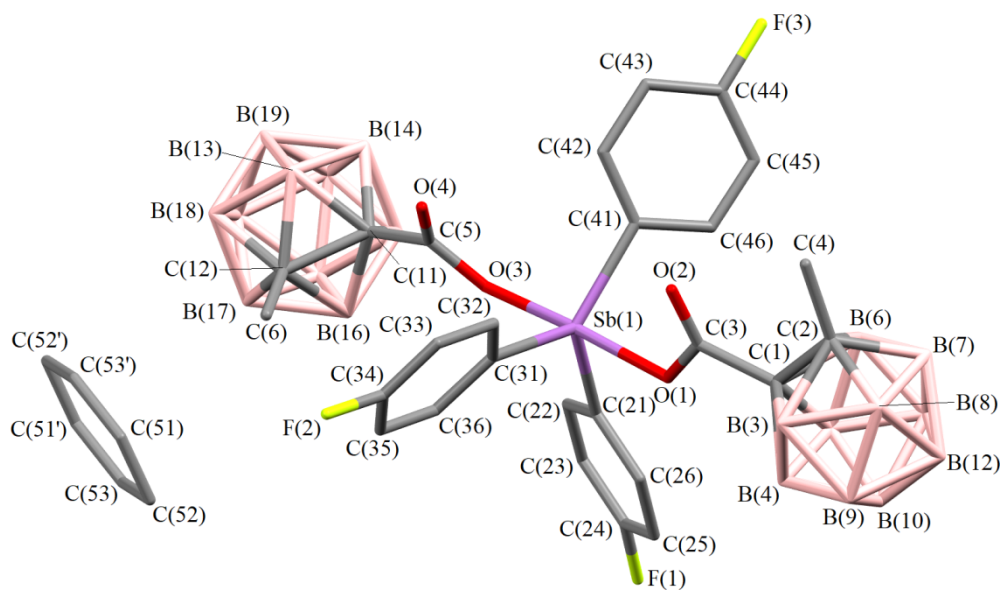


Рис. 1. Строение комплекса 1

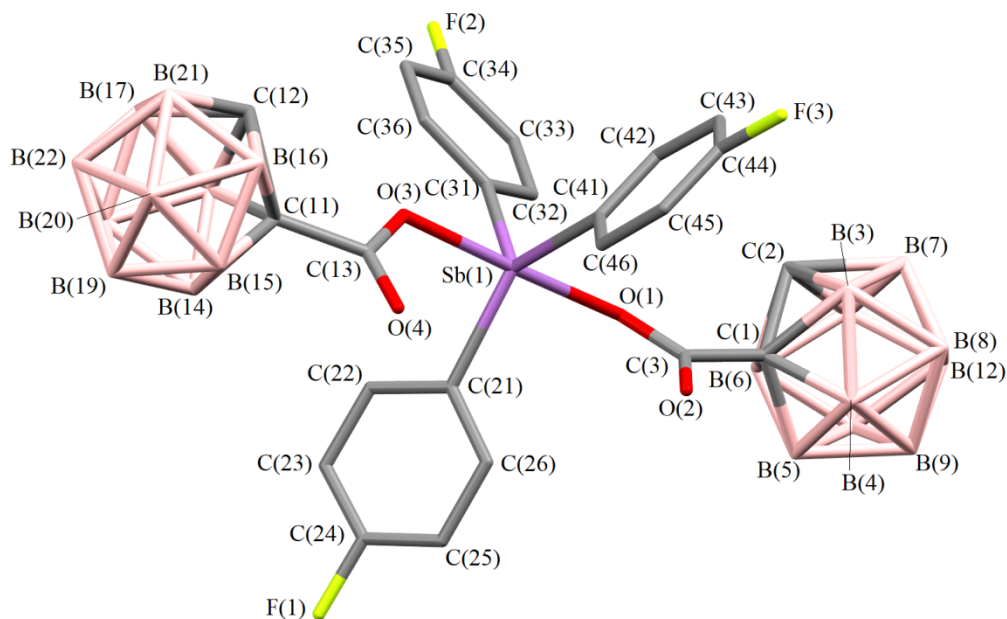


Рис. 2. Строение комплекса 2

Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,086(4)–2,110(3) Å (среднее значение 2,097(4) Å) (1), 2,083(5)–2,103(5) Å (2,092(5) Å) (2). Связи Sb–O равны 2,116(3), 2,130(3) Å (1) и 2,124(5), 2,111(4) Å (2). Связи Sb–C короче расстояний Sb–O, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [2].

Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости в структурах дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы составляют 360° (в пределах погрешности эксперимента). При этом значения индивидуальных углов составляют 115,97(15)°, 116,70(14)°, 127,32(15)° (1) и 113,9(2)°, 114,5(2)°, 131,6(2)° (2). Значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Наибольший угол располагается со стороны внутримолекулярных контактов Sb···O=C.

Аксиальные углы OSbO составляют 172,66(10)° (1) и 175,75(14)° (2). Фрагменты SbC₃ практически плоские, атом сурьмы выходит из плоскости [C₃] на 0,009 Å (1), 0,021 Å (2). Значения валентных углов между экваториальными и аксиальными заместителями незначительно отличаются от теоретического значения 90° и варьируются в пределах 86,33(12)°–93,52(13)° (1), 87,74(18)°–93,2(2)° (2). Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C₃] пропеллерная. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец и экваториальной плоскостью составляют 73,69° [C(21)–C(26)], 26,78° [C(31)–C(36)], 35,57° [C(41)–C(46)] (1); 31,95° [C(21)–C(26)], 82,16° [C(31)–C(36)], 26,24° [C(41)–C(46)].

В структурах дикарборанилкарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния Sb···O=C составляют 3,349(3), 3,237(3) Å (1); 3,284(6), 3,316(7) Å (2), что меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å) [25].

Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений 1 и 2 обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов: F···H (2,49 Å), B···H (3,18 Å) (1) и F···H (2,29 Å), B···H (3,18 Å) (2). Также наблюдается наличие СН-π-взаимодействий бензольных колец арильных лигандов. В кристалле соединения 1 присутствует еще одна водородная связь с участием карбонильной группы и водородом при атоме бора карборанового икосаэдра (2,22 Å).

Выводы

Таким образом, взаимодействие трис(4-фторфенил)сурьмы с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой в присутствии трет-бутигидропероксида приводит к образованию бис(2-метилкарборанилкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы (1). Замена кислоты на карборанил-1,2-дикарбоновую кислоту дает результатом синтеза бис(карборанилкарбоксилат) трис(4-фторфенил)сурьмы (2), который образуется в результате декарбоксилирования предполагаемого сурьмаорганического производного (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₂(B₁₀H₁₀)OC(O)H-2]₂. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы сурьмы в молекулах дикарборанилкарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. В структурах соединений наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb···O=C.

Благодарности

Выражаем благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2019. Cambridge.
2. Шарутин, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутин, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.

3. Saxena, A.K. Perfluorophenylantimony Acetates (I): Synthetic and Spectroscopic Studies (UV, JR Proton and ^{19}F NMR) of Some New *Tris*(Pentafluorophenyl)Antimony (V) Diacetates / A.K. Saxena, A. Ranjan, P.S. Venkaramani // *J. Fluor. Chem.* – 1993. – V. 64, № 1–2. – P. 107–115.
4. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in Vitro* Cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Y. Yang et al. // *J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 68, № 16. – P. 2938–2952.
5. 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.
6. Synthesis and *In Vitro* Antitumor Activity of Some Triarylantimony *Di*(N-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // *Heteroat. Chem.* – 2004. – V. 15, № 1. – P. 32–36.
7. Quan, L. *Bis*(5-bromopyridine-2-carboxylato- κO)triphenylantimony(V) / L. Quan, H. Yin, D. Wang // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64, № 12. P. m1503–m1503.
8. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, № 10. – P. 1616–1621.
9. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organo-bismuth(V) Complexes / H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – V. 200, № 14. – P. 2319–2325.
10. Wen, L. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V) / L. Wen, H. Yin, C. Wang // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2009. – V. 65, № 11. – P. m1442–m1442.
11. Triphenyl*bis*(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V) / L. Wen, H. Yin, L. Quan et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64, № 10. – P. m1303–m1303.
12. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in Vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // *Molecules.* – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030.
13. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 125, № 1. – P. 339–349.
14. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 29, № 11. – P. 780–789.
15. Sharutin, V.V. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ or *cyclo*- C_3H_5): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 61, № 1. – P. 43–47.
16. Synthesis and Structure of *Bis*[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ / O.S. Kalistratova, P.V. Andreev, A.V. Gushchin et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2016. – V. 61, № 3. – P. 391–394.
17. Comparative Stability, Toxicity and *Anti*-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blai, L. Kedzierski et al. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, № 3. – P. 971–980.
18. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = CH_2Cl , Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, R.V. Reshetnikova et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 62, № 11. – P. 1450–1457.
19. Синтез и молекулярные структуры *bis*(2-метилкарборанилкарбоксилатов) трифенилсурьмы и трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // *Бутлеровские сообщения.* – 2012. – Т. 29, № 3. – С. 51–56.
20. Синтез и строение *bis*(фенилкарборанилкарбоксилата) *три*(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Бутлеровские сообщения.* – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 54–58.
21. Sharutin, V.V. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40, № 2. – P. 109–114.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. 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.

24. 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.

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

Брегадзе Владимир Иосифович – заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений, доктор химических наук, профессор. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: bre@ineos.ac.ru

Глазун Сергей Александрович – научный сотрудник лаборатории алюминий- и борорганических соединений. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: gsa@ineos.ac.ru

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 22 июля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190402

TRIS(4-FLUOROPHENYL)ANTIMONY DICARBORANYLCARBOXYLATES

V.I. Bregadze¹, bre@ineos.ac.ru

S.A. Glazun¹, gsa@ineos.ac.ru

A.N. Efremov², efremov_an94@mail.ru

¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tris(4-fluorophenyl)antimony *bis*(2-methylcarboranylcarboxylate) (**1**) and *bis*(carboranylcarboxylate) (**2**) were obtained by the oxidative addition reaction between *tris*(4-fluorophenyl)antimony, carborane-containing carboxylic acid and tertiary butyl hydroperoxide in diethyl ether with high yield. The compound has been identified by NMR, IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis the target product **1** is a benzene solvate. The antimony atom in the molecules of compounds **1** and **2** has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of carboxylate ligands in the axial positions. The Sb–C bond lengths intervals are 2.086(4)–2.110(3) Å (**1**), 2.083(5)–2.103(5) Å (**2**). The Sb–O bonds are equal to 2.116(3), 2.130(3) Å (**1**) and 2.124(5), 2.111(4) Å (**2**). The Sb–C distances are shorter than the Sb–O distances, which is typical for the previously structurally characterized triarylantimony dicarboxylates. The values of CSbC individual angles are 115.97(15)°, 116.70(14)°, 127.32(15)° (**1**) and 113.9(2)°, 114.5(2)°, 131.6(2)° (**2**). Significant increase in one of the angles is associated with the *cis*-conformation of the carboxylate ligands relatively to the equatorial plane. The OSbO axial angles are 172.66(10)° (**1**) and 175.75(14)° (**2**). The conformation of the aryl ligands with respect to the equatorial plane [C₃] is a propeller. The structures of *tris*(4-fluorophenyl)antimony dicarboranylcarboxylates contain intramolecular contacts between the antimony atoms and the oxygen atoms of carboxylate ligands. The Sb⋯O=C distances are 3.349(3), 3.237(3) Å (**1**); 3.284(6), 3.316(7) Å (**2**), which is less than the sum of the van der Waals radii of antimony and oxygen atoms (3.70 Å). The formation of a spatial network in crystals of compounds **1** and **2** is due to the presence of weak hydrogen bonds involving boron atoms of carboxylate ligands and fluorine atoms of aryl ligands: F⋯H (2.49 Å), B⋯H (3.18 Å) (**1**) and F⋯H (2.29 Å), B⋯H (3.18 Å) (**2**). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1880056 for **1**; No. 1919919 for **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: *tris*(4-fluorophenyl)antimony, 2-methylcarboranylcarboxylic acid, carboranyl-1,2-dicarboxylic acid, *tris*(4-fluorophenyl)antimony *bis*(2-methylcarboranylcarboxylate), *tris*(4-fluorophenyl)antimony *bis*(carboranylcarboxylate), oxidative addition reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2019. Cambridge.
2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.
3. Saxena A.K., Ranjan A., Venkaramani P.S. Perfluorophenylantimony Acetates (I): Synthetic and Spectroscopic Studies (UV, IR Proton and ^{19}F NMR) of Some New *Tris*(Pentafluorophenyl)Antimony (V) Diacetates. *J. Fluor. Chem.*, 1993, vol. 64, no. 1–2, pp. 107–115. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)80067-6.
4. Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in Vitro* Cytotoxicities. *J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 68, no. 16, pp. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
5. 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.
6. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and *In Vitro* Antitumor Activity of Some Triarylantimony *Di*(N-phenylglycinates). *Heteroat. Chem.*, 2004, vol. 15, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
7. Quan L., Yin H., Wang D. *Bis*(5-bromopyridine-2-carboxylato- κO)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, no. 12, pp. m1503–m1503. DOI: 10.1107/s1600536808033783.
8. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups. *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, vol. 14, no. 10, pp. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
9. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F., Gelbrich T., Hursthouse M.B. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organobismuth(V) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, vol. 200, no. 14, pp. 2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j.
10. Wen L., Yin H., Wang C. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online*. 2009, vol. 65, no. 11, pp. m1442–m1442. DOI: 10.1107/s160053680904358x.
11. Wen L., Yin H., Quan L., Wang D. Triphenyl*bis*(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)-antimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, no. 10, pp. m1303–m1303. DOI: 10.1107/s1600536808029656.
12. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frézar F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in Vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI: 10.3390/molecules19056009.
13. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Klimova M.N., Kalistratova O.V., Gushchin A.V. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, vol. 125, no. 1, pp. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
14. 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 $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4- FC_6H_4) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ or *cyclo*- C_3H_5): Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/s003602361601023x.
16. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of *Bis*[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 391–394. DOI: 10.1134/s1063774516030135.

17. 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, no. 3, pp. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/s003602361711016x.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Starikova Z.A., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and Molecule Structures of Triphenylantimony and Triphenylbismuth *Bis*(2-methylcarboranylcarboxylates)]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2012, vol. 29, no. 3, pp. 51–56. (in Russ.)
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and Structures of *Tti*(*p*-tolyl)antimony *Bis*(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2011, vol. 28, no. 19, pp. 54–58. (in Russ.)
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. 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.
24. 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.
25. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 22 July 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Брегадзе, В.И. Дикарборанилкарбоксилаты трис(4-фторфенил)сурьмы / В.И. Брегадзе, С.А. Глазун, А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 17–25. DOI: 10.14529/chem190402

FOR CITATION

Bregadze V.I., Glazun S.A., Efremov A.N. *Tris*(4-Fluorophenyl)Antimony Dicarboranylcarboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 17–25. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190402
