

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ И ГИДРОКСИКИСЛОТ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЦИНХОНИНАТА БИС(ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ)

Ю.О. Губанова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Реакция пентафенилсурьмы с бицинхониновой кислотой (2:1 мол., толуол) протекает с замещением атомов водорода на фрагмент Ph_4Sb и образованием бицинхонината бис(тетрафенилсурьмы) (**1**). Согласно данным РСА, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения: пространственная группа $C_{2/c}$, $a = 25,332(16)$, $b = 18,361(13)$, $c = 15,250(14)$ Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,17(4)$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 6877(9)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,162$ г/см³, $Z = 8$. Молекула соединения **1** является centrosимметричной, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbC равен $176,49(12)^\circ$, сумма углов CSbC в экваториальной плоскости – $356,7(15)^\circ$. Аксиальная связь Sb–C_{акс} длиннее экваториальных и составляет $2,166(3)$ Å, экваториальные связи Sb–C_{экс} – $2,105(4)$ – $2,125(4)$ Å. Длина связи Sb–O равна $2,269(2)$ Å, внутримолекулярное расстояние Sb...O=C – $3,116(3)$ Å. По реакции перераспределения лигандов взаимодействием 1 моля пентафенилсурьмы с 1 молем бис(2,6-дигидроксибензоата) трифенилсурьмы в бензоле при комнатной температуре получен 2,6-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы (**2**). Соединение **2** было выделено с выходом 85 % и представляет собой коричневые кристаллы с т. пл. 215°C . В ИК-спектре, снятом на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000 – 400 см⁻¹, имеется полоса поглощения карбонильной группы с частотой 1616 см⁻¹, которая смещена в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектром исходной кислоты, равным 1705 см⁻¹ и совпадает с аналогичной полосой в спектре соединения **2**, синтезированного из пентафенилсурьмы и 2,6-дигидроксибензойной кислоты.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, бицинхониновая кислота, 2,6-дигидроксибензойная кислота, перераспределение лигандов, дефенилирование.

Введение

Реакции дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбонowymi кислотами являются эффективным методом синтеза соединений состава $(\text{Ph}_4\text{Sb})_2\text{X}$, где X – остаток дикарбоновой кислоты. Первым сурьмаорганическим производным дикарбоновой кислоты был оксалат бис(тетрафенилсурьмы) [1]. Позже получено несколько карбоксилатов бис(тетрафенилсурьмы) [2–7], в некоторых случаях продуктами реакции были кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы [8–10]. Известны реакции, сопровождающиеся декарбоксилированием одной из карбоксильных групп [4, 7].

Реакция перераспределения лигандов также является эффективным методом синтеза соединений общей формулы Ph_4SbX , поскольку выход продукта приближается к количественному. Данная реакция с участием органических производных пятивалентной сурьмы была открыта впервые в 1996 году на примере галогенидов [11]. По аналогичной реакции получен ряд различных производных сурьмы (V): неорганических кислот [12–15], карбоновых кислот [16–22], фенолов [23–25], сульфокислот [26–30] и оксимов [10, 31–35]. При этом реакции пентаарилсурьмы с дикарбоксилатами триарилсурьмы, в которых карбоксильная группа является остатком полифункциональной карбоновой кислоты, в литературе не описаны.

В продолжение исследования реакций дефенилирования и перераспределения лигандов нами проведена реакция пентафенилсурьмы с бицинхониновой (2-(4-карбоксихинолин-2-ил)хинолин-4-карбоновой) кислотой и бис(2,6-дигидроксибензоатом) трифенилсурьмы, установлено строение продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Синтез бицинхонината бис(тетрафенилсурьмы) (1). Смесь 0,25 г (0,5 ммоль ммоль) пентафенилсурьмы и 0,085 г (0,25 ммоль) бицинхониновой кислоты в 5 мл толуола помещали в

стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Раствор концентрировали, получили 0,42 г (71 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 173 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3053, 2360, 1697, 1635, 1581, 1545, 1505, 1480, 1429, 1327, 1285, 1246, 1200, 1152, 1065, 997, 910, 774, 729, 689, 664, 603, 452. Найдено: С 66,93; Н 4,35 %. Для $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Sb}$ вычислено: С 67,89; Н 4,16 %.

Синтез 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилсурьмы (2). Смесь 0,13 г (0,25 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,17 г (0,25 ммоль) бис(2,6-дигидроксибензоата) трифенилсурьмы в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Получили 0,39 г (85 %) коричневых кристаллов **2** с т. пл. 215 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3049, 1616, 1566, 1479, 1462, 1429, 1387, 1276, 1225, 1184, 1153, 1065, 1040, 1020, 997, 822, 741, 731, 461, 447. Найдено: С 63,73; Н 4,36 %. Для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено: С 63,83; Н 4,33 %.

ИК-спектр соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** осуществлен с использованием автоматического четырехкружного дифрактометра 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 программы SMART SAINT-Plus [36]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [37] и OLEX2 [38]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*.

Кристаллы соединения **1** бесцветные, призматические, триклинные, $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Sb}$, $M = 601,30 \text{ г/моль}$; $a = 25,332(16)$, $b = 18,361(13)$, $c = 15,250(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,17(4)$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 6877(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 1,162 \text{ г/см}^3$, $Z = 8$, пространственная группа $\text{C}_{2/c}$. Измерено всего 93723 отражений, 10925 независимых отражений, $\mu = 0,827 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 0,0926$ и $wR_2 0,1554$ (по всем рефлексам), $R_1 0,0498$ и $wR_2 0,1350$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 1971843, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

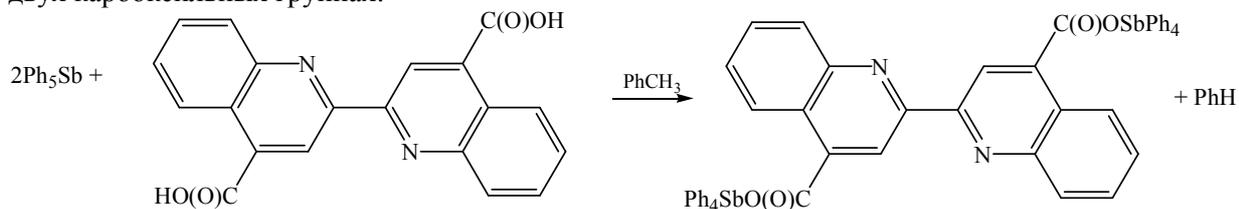
Основные длины связей и валентные углы соединения **1** приведены в таблице.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре соединения **1**

Связь	d , \AA	Угол	ω , град.
Sb(1) – O(1)	2,269(2)	C(31)Sb(1)O(1)	176,49(12)
Sb(1) – C(21)	2,124(4)	C(21)Sb(1)C(31)	95,62(15)
Sb(1) – C(31)	2,166(3)	C(21)Sb(1)C(1)	116,26(15)
Sb(1) – C(1)	2,125(4)	C(1)Sb(1)C(31)	97,02(14)
Sb(1) – C(11)	2,105(4)	C(11)Sb(1)C(21)	128,91(15)
C(50) – O(1)	1,300(4)	C(11)Sb(1)C(31)	95,52(15)
C(50) – O(2)	1,223(4)	C(11)Sb(1)C(1)	111,53(15)
C(46) – N(1)	1,366(4)	O(1)C(50)O(2)	124,3(3)
C(47) – N(1)	1,328(4)		

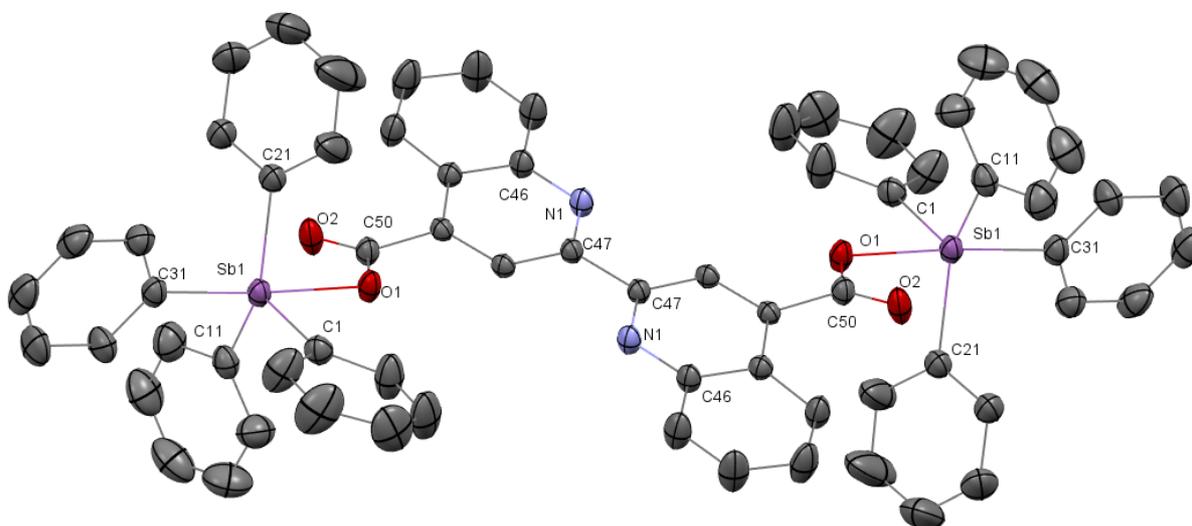
Обсуждение результатов

Взаимодействием пентафенилсурьмы с бицинхолиновой (2-(4-карбоксихинолин-2-ил) хинолин-4-карбоновой кислотой, 4,4'-дикарбокси-2,2'-бихинолином) при мольном соотношении 2:1 получен бицинхонинат бис(тетрафенилсурьмы): атом водорода заместился на фрагмент Ph_4Sb в двух карбоксильных группах:



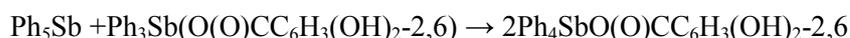
По данным РСА, молекула соединения **1** является центросимметричной: центр симметрии лежит на середине связи C(47)–C(47) (см. рисунок). Атомы сурьмы являются структурно эквивалентными. Аксиальный угол O(1)SbC(31) равен $176,49(12)^\circ$, сумма углов CSbC в экваториальной плоскости – $356,7(15)^\circ$ ($111,53(15)–128,91(15)^\circ$). Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости на $0,221 \text{ \AA}$ в сторону аксиально расположенного атома углерода. Углы между аксиальной и экваториальными связями Sb–C больше 90° ($95,52(15)–97,02(14)^\circ$). Аксиальная связь Sb–C(31) ($2,166(3) \text{ \AA}$) длиннее экваториальных связей Sb–C(1,11,21), значения которых лежат в диапазоне $2,105(4)–2,125(4) \text{ \AA}$. Длина связи Sb–O(1) составляет $2,269(2) \text{ \AA}$, внутримолекулярное расстояние Sb...O(2) – $3,116(3) \text{ \AA}$. В ранее известных центросимметричных карбоксилатах бис(тетрафенилсурьмы) расстояния Sb–O равны $2,245(1) \text{ \AA}$ и $2,319(9) \text{ \AA}$ [2,39], что соизмеримо с аналогичным расстоянием в **1**.

Расстояния O(1)–C(50) и O(2)–C(50) составляют $1,300(4)$ и $1,223(4) \text{ \AA}$ соответственно, угол O(1)C(10)O(2) равен $124,3(3)^\circ$. Длины связей C(46,47)–N(1) равны $1,366(4)$ и $1,328(4) \text{ \AA}$ соответственно, что свидетельствует о наибольшей кратности последней.



Молекулярная структура соединения **1**

Установлено, что реакция пентафенилсурьмы с бис(2,6-дигидроксибензоатом) трифенилсурьмы, полученным по методике [40], при мольном соотношении 1:1 в бензоле при комнатной температуре протекает с образованием 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилсурьмы (**1**).



В ИК-спектре соединения **2** полоса поглощения карбонильной группы при 1616 см^{-1} смещена в область низкочастотных колебаний по сравнению со справочным значением ($1700–1680 \text{ см}^{-1}$ [41]) и значением в спектре исходной кислоты (1705 см^{-1}). Соединение **2** было получено ранее взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой и охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа [42].

Вывод

Таким образом, реакция между пентафенилсурьмой и бицинхониновой кислотой при мольном соотношении 2:1 в толуоле протекает с образованием бицинхонината бис(тетрафенилсурьмы). Молекула является центросимметричной, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. При взаимодействии пентафенилсурьмы с бис(2,6-дигидроксибензоатом) трифенилсурьмы происходит перераспределение лигандов и образование 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилсурьмы с выходом 85 %.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования и О.К. Шарутиной за консультации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90061.

Литература

1. Millington, P.L. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[\text{SbPh}_4][\text{SbPh}_2(\text{ox})_2]$, $[\text{SbPh}_3(\text{OMe})_2]\text{ox}$ and $(\text{SbPh}_4)_2\text{ox}$ / P.L. Millington, D.B. Sowerby // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992. – № 7. – P. 1199–1204
2. Шарутин, В.В. Синтез и строение сукцината, малата и тартрата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 9. – С. 559–563. DOI: 10.1134/S1070328414090073.
3. Reactions of Pentaphenylantimony with Dycarboxylic Acids / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina et al. // J. Organometal. Chem. – 1997. – V. 536–537, № 1–2. – P. 87–92. DOI: 10.1016/s0022-328x(96)06463-7.
4. Sharutin, V.V. Interaction of Pentaphenylantimony with Acetylenedicarboxylic Acid. Molecular Structure of *Bis*(tetraphenylantimony) Acetylenedicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 17–22. DOI: 10.14529/chem150403.
5. Синтез и строение тетрафторфталата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 2. – С. 2029–2032. DOI: 10.1023/A:1023411228493.
6. Шарутин, В.В. Синтез и строение тетрахлорфталата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 292–294. DOI: 10.1134/S0036023615030171.
7. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova et al. // J. Organometal. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // Бултеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 7. – С. 139–141.
9. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 8. – С. 2082–2085. DOI: 10.1007/bf01457791.
10. Реакции пентаарил сурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, Вып. 9. – С. 1536–1541.
11. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OS}(\text{O})\text{Ph}, \text{SCN}$] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66, вып. 10. – С. 1755–1756.
12. Синтез и строение нитрата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 1. – С. 45–48. DOI: 10.1023/A:1015376808495.
13. Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 117–124. DOI: 10.1007/s11173-005-0006-5.
14. Синтез и строение нитрита тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 12. – С. 883–886. DOI: 10.1023/A:1021691926267.
15. Синтез и строение перрената тетрафенилсурьмы и хлората тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 436–442. DOI: 10.1134/S0036023609030103.

16. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 3. – С. 419–420. DOI: 10.1023/A:1015439500222.
17. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427. DOI: 10.1023/A:1011335724711.
18. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакузина и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 356–363. DOI: 10.1023/A:1015517216693.
19. Синтез и строение бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 12. – С. 1997–1999.
20. Синтез и строение ниацината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, вып. 2. – С. 234–237. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025501.29625.ff.
21. Синтез и строение феноксиацетата и этилмалоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}, \text{CH}_2\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$] / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.П. Задачаина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 426–431. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000030159.74150.a1.
22. Синтез и строение 1-адамтанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамтанкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, вып. 10. – С. 1636–1643. DOI: 10.1134/S1070363209100107.
23. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, О.В. Субачева // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 6. – С. 1045–1046. DOI: 10.1023/A:1012368510207.
24. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 931–936.
25. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, М.А. Пушилилин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, вып. 4. – С. 573–577. DOI: 10.1023/A:1025628217346.
26. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1531–1535.
27. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С. 1979–1981.
28. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
29. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1311–1314.
30. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакузина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183. DOI: 10.1134/S1070328407030037.
31. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 1990–1996.
32. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 1317–1321. DOI: 10.1023/A:1013220911661.
33. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 6. – С. 956–961. DOI: 10.1023/A:1020474021779.
34. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 581–590. DOI: 10.1023/A:1019701511840.

35. Шарутин, В.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 902–907. DOI:10.1134/S0036023612010226.

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

37. 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.

38. OLEX2: a 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.

39. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с бифункциональными кислотами. Строение глутарата *бис*(тетрафенилсурьмы), сольвата 1,4-циклогександикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с бензолом, сольвата 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с диоксаном и аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с 3-тетрафенилстибоксibenзоатом тетрафенилсурьмы и толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова и др. // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 1–8. DOI: 10.1134/S0044457X19090198

40. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski et al. // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77. – N. 3. – P. 134–135.

41. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

42. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 494. – P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.

Губанова Юлия Олеговна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ulchik_7757@mail.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2019 г.

DOI: 10.14529/chem200110

THE SYNTHESIS METHODS OF DICARBOXYLIC AND HYDROXYLIC ACIDS ORGANOANTIMONY DERIVATIVES. MOLECULAR STRUCTURE OF *BIS*(TETRAPHENYLANTIMONY) BICINCHONINATE

Yu.O. Gubanova, ulchik_7757@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The reaction between pentaphenylantimony and bicinchoninic acid (2:1 mol, toluene) proceeds with the substitution of the hydrogen atom for the Ph₄Sb fragment with the formation of *bis*(tetraphenylantimony) bicinchoninate (**1**). According to the X-ray analysis, carried out on a D8 QUEST Bruker diffractometer, the compound unit cells parameters are: C_{2/c} group of symmetry, $a = 25.332(16)$, $b = 18.361(13)$, $c = 15.250(14)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 104.17(4)$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 6877(9)$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.162$ g/cm³, $Z = 8$. Molecule **1** is centrosymmetrical, the antimony atoms have a distorted trigonal bipyramidal coordination. The OSbC axial angle equals 176.49(12)°, the sum of CSbC angles in the equatorial plane equal 356.7(15)°. The Sb–C_{ax} axial bond is longer than equatorial one (2.166(3)Å), the Sb–C_{eqv} equatorial bonds equal 2.105(4) – 2.125(4) Å. The Sb–O bond length equals 2.269(2) Å, the intramolecular Sb⋯O=C distance is 3.116(3) Å. Tetraphenylantimony 2,6-dihydroxybenzoate (**2**) was obtained by the interaction of 1 mol pentapheny-

lantimony and 1 mol triphenylantimony *bis*(2,6-dihydroxybenzoate) in benzene solution at the room temperature according to the reaction of the ligand re-arrangement. Compound **2** was isolated with 85 % yield in the form of brown crystals with m. p. 215 °C. The absorption band of the carbonyl group with the frequency 1616 cm^{-1} is presents in the IR-spectra, obtained in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range on Shimadzu IRAffinity-1S IR-Fourier spectrometer with the use of KBr pellets. The band is displaced into the low-frequency area compared with the corresponding acid spectrum (1705 cm^{-1}) and corresponds to the analogous band in the spectra of compound **2** synthesized by the reaction between pentaphenylantimony and 2,6-dihydroxybenzoic acid .

Keywords: pentaphenylantimony, bichinchonic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid, ligand re-arrangement, dephenylation.

References

1. Millington P.L., Sowerby D.B. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[\text{SbPh}_4][\text{SbPh}_2(\text{ox})_2]$, $[\text{SbPh}_3(\text{OMe})_2]\text{ox}$ and $(\text{SbPh}_4)_2\text{ox}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, no. 7, pp. 1199–1204.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K. *Bis*(tetraphenylantimony) Succinate, Malate, and Tartrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2014, vol. 40, no. 9, pp. 559–563. DOI: 10.1134/S1070328414090073.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids. *J. Organometal. Chem.* 1997, vol. 536–537, no. 1–2, pp. 87–92. DOI: 10.1016/s0022-328x(96)06463-7.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Interaction of Pentaphenylantimony with Acetylenedicarboxylic Acid. Molecular Structure of *Bis*(tetraphenylantimony) Acetylenedicarboxylate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2015, vol. 7, no. 4, pp. 17–22. DOI: 10.14529/chem150403.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Senchurin V.S., Pakusina A.P., Gatilov Ju.V., Adonin N.Ju., Starichenko V.F. Synthesis and Structure of *Bis*(tetraphenylantimony) Tetrafluorophthalate. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. 72, no. 12, pp. 1920–1924. DOI: 10.1023/A:1023411228493.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Bis*(tetraphenylantimony) Tetrachlorophthalate. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015, vol. 60, no. 3, pp. 292–294. DOI: 10.1134/S0036023615030171.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organometal. Chem.* 2015, vol. 798, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Succinate]. *Butlerov Communications.* 2014, vol. 39, no. 7, pp. 139–141 (in Russ.).
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mel'nikova I.G., Fukin G.K., Zaharov L.N., Janovskij A.I., Struchkov Ju.T. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Phthalate. *Russ. Chem. Bull.* 1996, vol. 45, no. 8, pp. 1977–1980. DOI: 10.1007/bf01457791.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belskii V.K. Reactions of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1538–1543.
11. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Panova L.P. [Synthesis Method of Tetraphenylstibonium Salts with the General Formula Ph_4SbX [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}(\text{O})\text{Ph}, \text{SCN}$]]. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1996, vol. 66, no. 10, pp. 1755–1756. (in Russ.)
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Platonova T.P., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nitrate. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 40–43. DOI: 10.1023/A:1015376808495.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A., Pushilin M.A. The Structure of Tetraarylantimony Halides and Tetraphenylantimony Isothiocyanate. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005, vol. 31, no. 2, pp. 108–114. DOI: 10.1007/s11173-005-0006-5.
14. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Platonova T.P., Bukvetskii B.V., Popov D.Yu. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nitrite. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 12, pp. 827–830. DOI: 10.1023/A:1021691926267.

15. Sharutin V.V., Senchurin, V.S., Fastovets, O.A., Pakusina A.P., Sharutina O.K. Tetraphenylantimony Perrhenate and Tetraphenylantimony Chlorate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 389–395. DOI:10.1134/S0036023609030103.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 3, pp. 390–391. DOI: 10.1023/A:1015439500222.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-*p*-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2001, vol. 27, no. 6, pp. 393–397. DOI: 10.1023/A:1011335724711.
18. 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.*, 2001, vol. 28, no. 5, pp. 333–340. DOI: 10.1023/A:1015517216693.
19. Sharutin V.V., Fukin G.K., Zakharov L.N., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Benzoate]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 12, pp. 1997–1999 (in Russ.).
20. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Popov D.Yu. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nicotinate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004, vol. 74, no. 2, pp. 207–211. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025501.29625.ff.
21. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Zadachina O.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Phenoxyacetate and Ethylmalonate $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}$ and $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 6, pp. 397–402. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000030159.74150.a1.
22. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 1-Adamantanecarboxylate and Triphenylantimony *Bis*(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.* 2009, vol. 79, no. 10, pp. 2131–2138. DOI: 10.1134/S1070363209100107.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Subacheva O.V. New Method for Preparing Aroxytetraaryl Derivatives of Antimony. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001, vol. 71, no. 6, pp. 983–984. DOI: 10.1023/A:1012368510207.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skii V.K. Aroxytetraaryl Antimony Compounds. Synthesis, Structure, and Thermolysis. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 6, pp. 867–872.
25. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Subacheva O.V., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Organoantimony Derivatives of 2,4,6-Tribromophenol. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, no. 4, pp. 541–545. DOI: 10.1023/A:1025628217346.
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Bel'skiy V.K. [The Tetra- and Triphenylantimony Sulfonates]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1531–1535 (in Russ.).
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kharsika A.N., Bel'skii V.K. [Synthesis and Structure of Tetra-*p*-tolylantimony 4-Methylbenzenesulfonate]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1999, vol. 69, no. 12, pp. 1979–1981 (in Russ.).
28. 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. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kovaleva T.A., Bel'skii V.K. [Synthesis and Structure Tetraphenylantimony 2,4-Dimethylbenzenesulfonate]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000, vol. 70, no. 8, pp. 1311–1314 (in Russ.).
30. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Organoantimony and Organobismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037.
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Rokhmanenko S.I., Troinina T.G., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure Tetraphenylantimony Oximates]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000, vol. 70, no. 12, pp. 1990–1996 (in Russ.).

32. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Ettenko E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triarylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001, vol. 71, no. 8, pp. 1243–1247. DOI: 10.1023/A:1013220911661.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Ettenko E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triarylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2002, vol. 72, no. 6, pp. 893–898. DOI: 10.1023/A:1020474021779.
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S., Bukvetskii B.V., Popov D.Yu. Synthesis and Structures of Tetra- and Triarylantimony Oximates. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 8, pp. 544–553. DOI: 10.1023/A:1019701511840.
35. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Salicylaloximates. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 832–837. DOI: 10.1134/S0036023612010226.
36. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
37. 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.
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Eltsov O.S. Specific Features of the Reaction between Pentaphenylantimony and Bifunctional Acids: Structures of *Bis*(tetraphenylantimony) Glutarate, Benzene Solvate of *Bis*(tetraphenylantimony) 1,4-Cyclohexanedicarboxylate, Dioxane Solvate of Triphenylantimony Hydroxybenzoate, and Triphenylantimony 3-Hydroxybenzoate Adduct with Tetraphenylantimony Tetraphenylstiboxybenzoate and Toluene. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 9, pp. 1138–1145. DOI: 10.1134/S0036023619090195.
40. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate and Pentaphenylantimony. *Ohio J. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
41. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012. 55 p.
42. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Eltsov O.S. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, 2019, vol. 494, pp. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.

Received 2 December 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Губанова, Ю.О. Методы синтеза сурьмаорганических производных дикарбоновых и гидроксикислот. Молекулярная структура бицинхонината *бис*(тетрафенилсурьмы) / Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 84–92. DOI: 10.14529/chem200110

FOR CITATION

Gubanova Yu.O. The Synthesis Methods of Dicarboxylic and Hydroxylic Acids Organoantimony Derivatives. Molecular Structure of *Bis*(Tetraphenylantimony) Bicinchoninate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 84–92. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200110