

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ μ_2 -ОКСО-бис[(АРОКСО)ТРИАРИЛСУРЬМЫ]

А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмы с 2,4-дифтор-, 2-хлор-4-фтор- и 2,5-дифторфенолами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:1:1 мольн.) в диэтиловом эфире получены с выходом до 98 % μ_2 -оксо-бис[(2,4-дифторфеноксо)трифенилсурьма] (**1**), μ_2 -оксо-бис[(2-хлор-4-фторфеноксо)трифенилсурьма] (**2**) и μ_2 -оксо-бис[(2,5-дифторфеноксо)-трис(*пара*-толил)сурьма] (**3**). Соединения идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных позициях. Молекулы соединения **2** centrosymmetric, инверсионный центр представлен мостиковым атомом кислорода. Аксиальные углы OSbO мало различаются и составляют 176,32(11)°, 179,00(10)° в **1**; 178,6(4)° в **2**; 176,3(2)°, 175,8(2)° в **3**. Суммы экваториальных углов CSbC имеют значения 359,20(14)° и 359,12(14)° (**1**), 359,0(5)° (**2**), 358,4(3)° и 359,4(3)° (**3**). Фрагменты Sb–O–Sb молекул **1–3** изогнуты, углы SbOSb составляют 140,87(13)°, 141,0(10)°, 142,3(3)°. Средние значения расстояний Sb–C в соединениях **1–3** составляют 2,111(3), 2,202(9), 2,110(8) Å соответственно. Терминальные связи Sb–O длиннее, чем связи Sb–O с мостиковым атомом кислорода. Плоские арильные кольца повернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Организация молекул в кристаллах соединений обусловлена водородными связями с участием атомов фтора H...F 2,47–2,62 (**1**), 2,57 (**2**), 2,50–2,52 (**3**) Å, а также за счет CН...л взаимодействий колец арильных и ароксидных лигандов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1986167 (**1**); 1976823 (**2**); 1976209 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: триарилсурьма, 2,4-дифторфенол, 2,5-дифторфенол, 2-хлор-4-фторфенол, μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьма], реакция окислительного присоединения, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Биядерные производные сурьмы(V) симметричного строения, где в качестве мостикового атома выступает атом кислорода, представляют собой ряд наиболее структурно охарактеризованных сурьмаорганических соединений [1]. Производные общей формулы (Ar₃SbX)₂O, содержащие в своей структуре группировку Sb–O–Sb, могут иметь концевые лиганды X различной природы: оксиматные [2–5], карбоксилатные [6–12], органосульфатные [13–15], ароксидные [16–20], изоцианатные [21], нитро- [22], галогенидные [23–26] и другие органические группы [27–32]. При этом некоторые лиганды, обладающие дентатными свойствами, могут выполнять дополнительную мостиковую функцию помимо атома кислорода [2, 4].

В настоящей работе впервые по реакции окислительного присоединения между триарилсурьмой и фенолом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире синтезированы три представителя μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы]: [Ph₃SbOC₆H₃F₂-2,4]₂O (**1**), [Ph₃SbOC₆H₃(Cl-2)(F-4)]₂O (**2**), [*p*-Tol₃SbOC₆H₃F₂-2,5]₂O (**3**) и определены их структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Синтез μ_2 -оксо-бис[(2,4-дифторфеноксо)трифенилсурьмы] [Ph₃SbOC₆H₃F₂-2,4]₂O (1**).** Смесь 0,100 г (0,283 ммоль) трифенилсурьмы, 0,037 г (0,283 ммоль) 2,4-дифторфенола и 0,036 г (0,283 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 30 мл диэтилового эфира

Химия элементоорганических соединений

выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей толуол – изопропанол (2:1 объемн.) получили 0,136 г (98 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. пл. 163 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3053, 2997, 1585, 1579, 1496, 1477, 1435, 1330, 1313, 1301, 1269, 1251, 1205, 1178, 1161, 1130, 1093, 1068, 1022, 997, 958, 914, 846, 817, 812, 734, 721, 692, 657, 607, 590, 513, 487, 457, 420.

Найдено, %: С 58,64; Н 3,95. $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{F}_4\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 58,80; Н 3,71.

Аналогично получали соединения **2** и **3**.

Синтез μ_2 -оксо-бис[(2-хлор-4-фторфеноксо)трифенилсурьмы] $[\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{Cl-2})(\text{F-4})_2\text{O}$ (**2**).

Бесцветные кристаллы, выход 95 %, т. пл. 204 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3072, 3049, 2997, 1595, 1570, 1479, 1435, 1398, 1332, 1300, 1253, 1188, 1161, 1120, 1076, 1064, 1043, 1022, 997, 925, 912, 856, 804, 744, 731, 713, 692, 678, 576, 563, 501, 459, 433.

Найдено, %: С 56,15; Н 3,84. $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 56,90; Н 3,59.

Синтез μ_2 -оксо-бис[(2,5-дифторфеноксо)трис(пара-толил)сурьмы] $[p\text{-Tol}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2\text{O}$ (**3**).

Бесцветные кристаллы, выход 97 %, т. пл. 208 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3028, 2953, 2922, 2858, 1614, 1593, 1575, 1498, 1425, 1396, 1313, 1284, 1234, 1211, 1193, 1186, 1147, 1097, 1068, 1016, 972, 844, 829, 800, 781, 740, 705, 694, 623, 611, 584, 524, 487, 445, 406.

Найдено, %: С 60,74; Н 4,60. $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{F}_4\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 60,93; Н 4,55.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблечках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **1–3** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 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 [33]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [34], OLEX2 [35]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1986167 (**1**); 1976823 (**2**); 1976209 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–3**

Параметр	1	2	3
<i>M</i>	980,27	1017,20	1064,42
Сингония	Триклинная	Орторомбическая	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_12_12$	$P2_1/c$
<i>a</i> , \AA	10,238(2)	11,681(7)	12,084(5)
<i>b</i> , \AA	12,017(3)	12,768(7)	14,514(10)
<i>c</i> , \AA	17,356(6)	14,508(11)	27,844(16)
α , град.	99,864(15)	90,00	90,00
β , град.	93,978(11)	90,00	99,86(3)
γ , град.	95,044(9)	90,00	90,00
<i>V</i> , \AA^3	2088,0(10)	2164(2)	4811(5)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ (выч.), г/см^3	1,559	1,561	1,470
μ , мм^{-1}	1,352	1,421	1,180
<i>F</i> (000)	972,0	1012,0	2136,0
Размер кристалла, мм	0,37 × 0,15 × 0,11	0,38 × 0,33 × 0,09	0,27 × 0,06 × 0,04
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,98–82,82	5,616–56,99	6,36–62,2
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18$, $-22 \leq k \leq 22$, $-32 \leq l \leq 32$	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 17$, $-20 \leq k \leq 20$, $-40 \leq l \leq 40$
Измерено отражений	186009	31093	151629
Независимых отражений	27907 ($R_{\text{int}} = 0,0486$)	4520 ($R_{\text{int}} = 0,0509$)	15404 ($R_{\text{int}} = 0,3561$)
Переменных уточнения	514	222	574

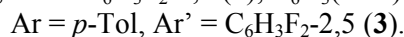
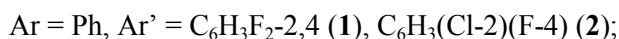
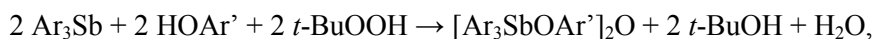
Окончание таблицы

Параметр	1	2	3
$GOOF$	1,049	1,050	1,010
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0640,$ $wR_2 = 0,1490$	$R_1 = 0,0773,$ $wR_2 = 0,2164$	$R_1 = 0,0874,$ $wR_2 = 0,1650$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1318,$ $wR_2 = 0,1894$	$R_1 = 0,0855,$ $wR_2 = 0,2273$	$R_1 = 0,2711,$ $wR_2 = 0,2231$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	4,29/-1,34	2,36/-1,45	0,62/-1,72

Обсуждение результатов

Известно, что метод синтеза, в основе которого лежит реакция окислительного присоединения, зарекомендовал себя в получении производных сурьмы(V) симметричного строения общей формулы Ar_3SbX_2 (где X – электроотрицательный лиганд) как высокоэффективный [36–39]. Данный метод также пригоден и для получения биядерных производных пятивалентной сурьмы, где в качестве мостикового звена выступает атом кислорода [6, 7, 16–19].

В данной работе синтез μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] осуществлен по реакции окислительного присоединения между трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмой, фенолом и *трет*-бутилгидропероксидом (1:1:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре:



Установлено, что независимо от соотношения исходных реагентов, продуктами взаимодействия являются биядерные соединения сурьмы.

Строение соединений подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Кристаллы, пригодные для РСА, были выделены после перекристаллизации продуктов реакции из смеси толуол – изопропанол – для **1** и **2**, бензол – октан – для **3**. Соединения представляют собой твердые, устойчивые на воздухе бесцветные вещества с четкой температурой плавления.

В ИК-спектрах соединений **1–3** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_3 при 457, 459, 487 cm^{-1} соответственно. Полоса поглощения при 1251 (**1**), 1253 (**2**) и 1234 (**3**) cm^{-1} характеризует колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$. ИК-спектры соединений содержат полосы валентных колебаний углеродного скелета арильных групп: 1585, 1496, 1435 cm^{-1} (**1**); 1595, 1479, 1435 cm^{-1} (**2**); 1614, 1498, 1425 cm^{-1} (**1**). Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3053 (**1**), 3049 (**2**), 3028 (**3**) cm^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – высокоинтенсивные полосы при 734 и 692 (**1**), 731 и 692 (**2**), 740 и 694 (**3**) cm^{-1} . Метильная группа в ИК-спектре соединения **3** имеет характеристические полосы при 2922 и 2858 cm^{-1} , относящиеся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям данной группы соответственно. Наличие атомов хлора в соединении **2** отражается в ИК-спектре присутствием интенсивной полосы при 713 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ [40].

По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных позициях (рис. 1–3). Молекулы соединения **2** центросимметричны, инверсионный центр представлен мостиковым атомом кислорода.

Аксиальные углы OSbO мало различаются и составляют 176,32(11); 179,00(10)° в **1**; 178,6(4)° в **2**; 176,3(2); 175,8(2)° в **3**. Суммы экваториальных углов CSbC имеют значения 359,20(14)° и 359,12(14)° (**1**), 359,0(5)° (**2**), 358,4(3)° и 359,4(3)° (**3**). Атомы сурьмы выходят из плоскостей $[\text{C}_3]$ в сторону мостикового атома кислорода на 0,109, 0,114 Å (**1**); 0,121 Å (**2**); 0,152, 0,094 Å. Фрагменты $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ молекул **1–3** изогнуты, углы SbOSb составляют 140,87(13); 141,0(10); 142,3(3)°, что характерно для ранее структурно охарактеризованной μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] [16–19].

Химия элементоорганических соединений

Плоские арильные кольца повернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Двугранные углы между экваториальными плоскостями [C₃] и плоскостями арильных лигандов составляют 56,54° (C(1)–C(6)), 52,10° (C(11)–C(16)), 46,27° (C(21)–C(26)) и 53,54° (C(41)–C(46)), 9,32° (C(51)–C(56)), 41,91° (C(61)–C(66)) (1); 31,38° (C(1)–C(6)), 41,62° (C(11)–C(16)), 54,65° (C(21)–C(26)) (2); 44,72° (C(1)–C(6)), 37,74° (C(11)–C(16)), 59,66° (C(21)–C(26)) и 63,35° (C(41)–C(46)), 39,80° (C(51)–C(56)), 31,82° (C(61)–C(66)). Интересно отметить, что плоскость кольца C(51)–C(56) соединения 1 практически совпадает с экваториальной плоскостью.

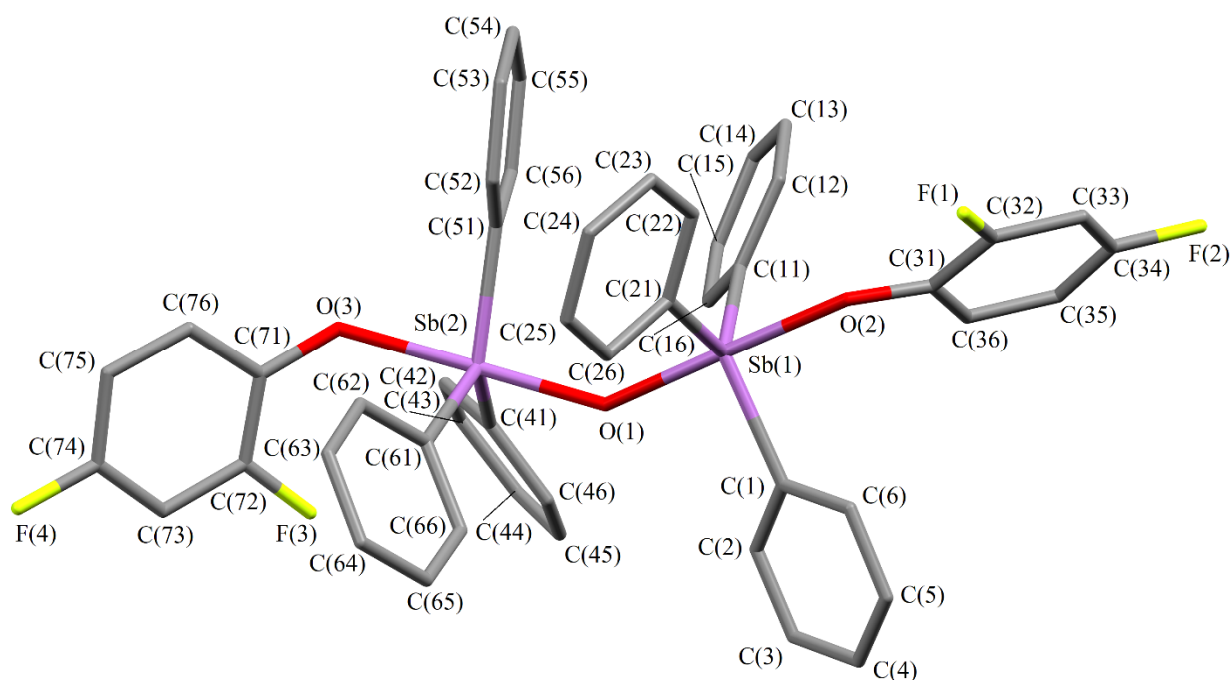


Рис. 1. Строение соединения 1

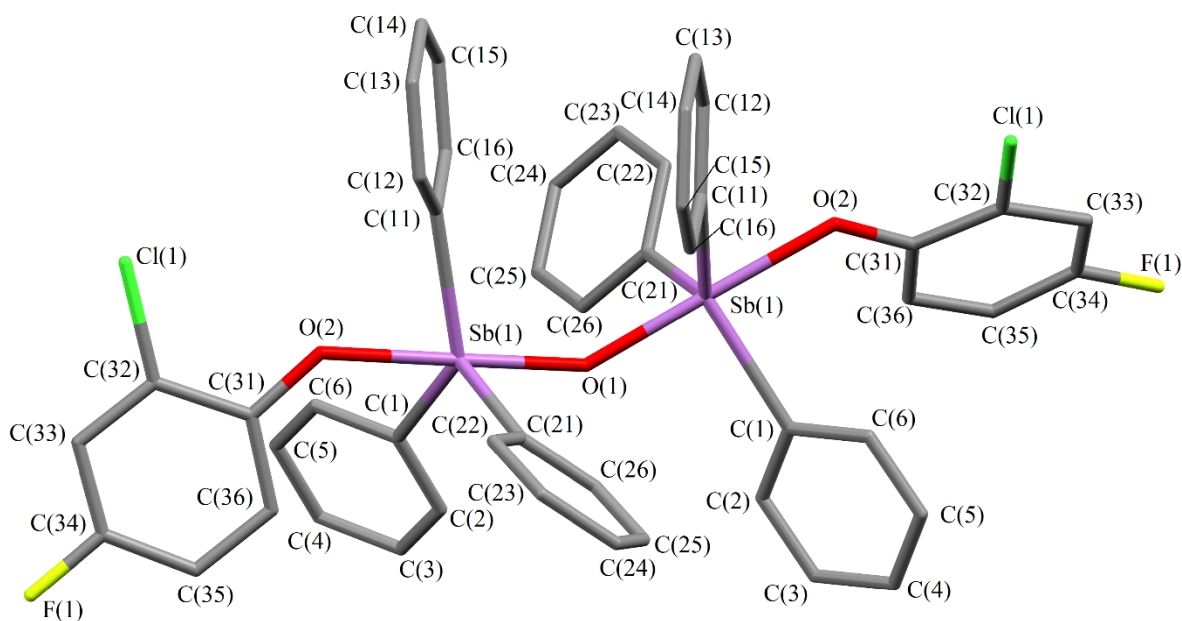


Рис. 2. Строение соединения 2

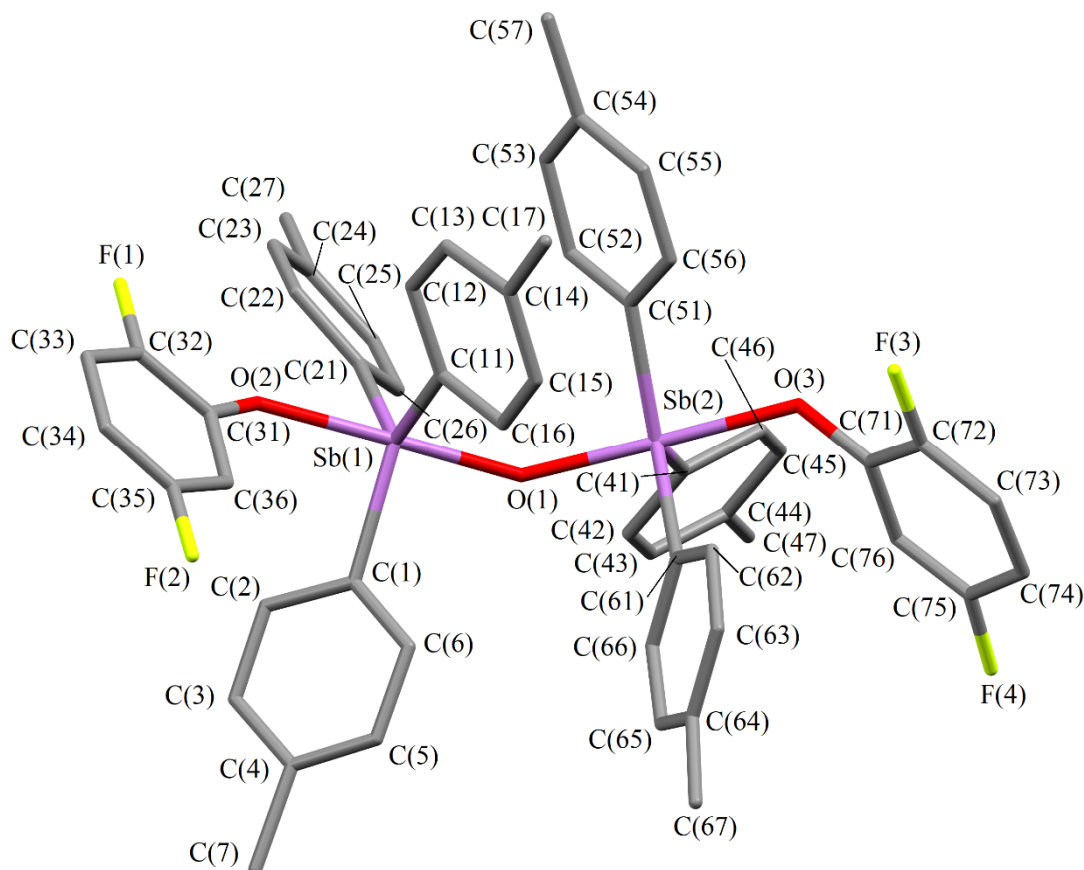


Рис. 3. Строение соединения 3

Средние значения расстояний Sb–C в соединениях 1–3 составляют 2,111(3), 2,202(9), 2,110(8) Å соответственно. Терминальные связи Sb–O (2,118(3), 2,141(2) Å в 1; 2,192(12) Å в 2; 2,113(5), 2,123(6) Å в 3) длиннее, чем связи Sb–O с мостиковым атомом кислорода (1,984(2), 1,994(2) Å в 1; 2,037(3) Å в 2; 1,980(5), 1,982(5) Å в 3). Данные расстояния в фенильных производных длиннее, чем в *пара*-толильном. Важно отметить, в ряду соединений 2, 1, 3 наблюдается укорочение связей Sb–O_{терм} и расстояний C–O (1,39(2) (2), 1,339(4) и 1,332(4) (1), 1,326(9) и 1,327(10) (3) Å), что связано с увеличением электроотрицательности ароксидных лигандов [OC₆H₃(Cl-2)(F-4) < OC₆H₃F₂-2,4 < OC₆H₃F₂-2,5].

Организация молекул в кристаллах соединений 1–3 обусловлена водородными связями с участием атомов фтора H···F 2,47–2,62 (1), 2,57 (2), 2,50–2,52 (3) Å. В кристалле соединения 2 присутствуют контакты, включающие атомы хлора: H···Cl 2,71 Å и Cl···Cl 3,22 Å. Структурирование в 2 и 3 также осуществляется за счет CН···π взаимодействий колец арильных и ароксидных лигандов.

Выводы

Таким образом, взаимодействие трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмы с 2,4-дифтор-, 2-хлор-4-фтор- и 2,5-дифторфенолами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида вне зависимости от их мольного соотношения приводит к образованию производных сурьмы(V) мостикового строения. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьме] имеют искаженную координацию тригональной бипирамиды с атомами кислорода в аксиальных положениях. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием водородных связей с участием атомов галогенов.

Благодарности

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

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Синтез и строение μ -оксо-бис[трифенил(фурфуральдоксимато)сурьмы(V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общей химии. – 2001. – Т. 71, № 9. – С. 1507–1510.
3. Реакции окислительного присоединения три(2-метилфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2012. – Т. 57, № 9. – С. 1334–1340.
4. Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Д.А. Горькаев и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – № 6. – С. 965–971.
5. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксibenзальдоксимом. Строение бис(μ_3 -2-оксibenзальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-бис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1507–1511. DOI: 10.7868/S0044457X14110221.
6. Синтез и строение 3,3,3-трифторпропанатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 10. – С. 1051–1056. DOI: 10.1134/S0044457X19100131.
7. Синтез и строение μ_2 -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. общей химии. – 2019. – Т. 89, № 1. – С. 89–94. DOI: 10.1134/S0044460X19010141.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.
9. Quan, L. μ -Oxido-bis[(chloroacetato- κ O)triphenylantimony(V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2008. – V. E64. – P. m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.
10. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential while Bi Fails the Test / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // J. Inorg. Biochem. – 2018. – V. 189. – P. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.
11. Quan, L. μ -Oxido-bis[(2-chloronicotinato- κ O)triphenylantimony(V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2009. – V. E65. – P. m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.
12. Non Steroidal Anti-inflammatory Drug (NSAIDs) in Breast Cancer Chemotherapy; Antimony(V) Salicylate a DNA Binder / N.M. Polychronis, C.N. Banti, C.P. Raptopoulou et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 489. – P. 39–47. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004.
13. Yang, M. Synthesis and Properties of Triarylhalostibonium Cations / M. Yang, F.P. Gabbaï // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, № 15. – P. 8644–8650. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00293.
14. Синтез и строение μ -оксо-бис[(аренсульфонато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 89–94.
15. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-forming Reactions / N. Li, R. Qiu, X. Zhang et al. // Tetrahedron. – 2015. – V. 71, № 25. – P. 4275–4281. DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.013.
16. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, М.А. Пушилиин и др. // Журн. общей химии. – 2003. – Т. 73, № 4. – С. 573–577.
17. Шарутин, В.В. Синтез и строение μ_2 -оксо-бис[(ароксо)*трис*(*пара*-толил)сурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 327–333. DOI: 10.7868/S0044457X18030091.
18. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы (Ar_3SbX)₂O, X=Hal, NO₂, NO₃, OSO₂R, OS(O)R', OAr' / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // Химия и комп. модел. Бутлеровские сообщ. – 2002. – Т. 3, № 11. – С. 13–22.
19. Шарутин, В.В. μ_2 -Оксо-бис[(2,5-динитрофеноксо)триарилсурьма]. Синтез, строение, реакции с пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 1. – С. 45–55. DOI: 10.31857/S0132344X19120065.

20. Chen, C.-H. Coordination of a Stibine Oxide to a Lewis Acidic Stiborane at the Upper Rim of the Biphenylene Backbone / C.-H. Chen, F.P. Gabbaï // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 12075–12078. DOI: 10.1039/c8dt02872a.
21. Егорова, И.В. Синтез и строение сольвата μ -оксо-бис[(изоцианато)трифенилсурьмы] с 1,4-диоксаном / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 7. – С. 1224–1226.
22. Синтез и строение сольватных комплексов сурьмы общей формулы $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot \text{Solv}$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 109–115.
23. Синтез и строение соединений сурьмы $(\text{Ph}_3\text{SbBr})_2\text{O} \cdot 2\text{PhH}$ и $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина и др. // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 10. – С. 1705–1711.
24. Синтез и строение μ -оксо-бис[(бромо)три-*m*-толилсурьмы] / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Н.В. Насонова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 7. – С. 506–510.
25. Новая кристаллическая модификация μ -оксо-бис(бромотрифенилсурьмы) / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 3. – С. 181–184.
26. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine / Effendy, W.J. Grigsby, R.D. Hart et al. // Aust. J. Chem. – 1997. – V. 50, № 6. – P. 675–681. DOI: 10.1071/c96042.
27. Окисление трифенилсурьмы 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диеноном или 3,4,6-триизопропил-1,2-бензохиноном / Г.А. Абакумов, Н.Н. Вавилина, Ю.А. Курский и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2007. – № 9. – С. 1750–1757.
28. Srungavruksham, N.K. Organoantimony(V) Phosphinates, Phosphonates, and Seleninates / N.K. Srungavruksham, V. Baskar // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 2013, № 24. – P. 4345–4352. DOI:10.1002/ejic.201300348.
29. Di- μ -methoxido- μ -oxido-bis[triphenylantimony(V)] Methanol Disolvate / R. Betz, S. Junggeburth, P. Klufers et al. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2010. – V. E66. – P. m28. DOI: 10.1107/S1600536809052192.
30. Синтез и строение μ -оксо-бис[(нитрито)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общей химии. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 238–240.
31. Matano, Y. Synthesis and Structural Comparison of Triaryl(sulfonylimino)pnictoranes / Y. Matano, H. Nomura, H. Suzuki // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41, № 7. – P. 1940–1948. DOI: 10.1021/ic0110575.
32. Chandrasekhar, V.A. Nonanuclear Organostiboxane Cage / V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi // Organometallics. – 2009. – V. 28, № 8. – P. 2637–2639. DOI: 10.1021/om900113q.
33. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
34. 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.
35. 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.
36. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенилсурьмы): $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = CH_2I , C_6F_5 / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Изв. РАН. Сер. хим. – 2017. – № 4. – С. 707–710.
37. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов и др. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
38. 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. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.

39. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(4-иодфеноксигрифенилсурьмы и 4-иодфенокситетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Изв. РАН. Сер. хим. – 2016. – № 3. – С. 751–755.

40. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

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 27 февраля 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200201

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF μ_2 -OXO-bis[(AROXO)TRIARYLANTIMONY]

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

μ_2 -Oxo-bis[(2,4-difluorophenoxy)triphenylantimony] (1), μ_2 -oxo-bis[(2-chloro-4-fluorophenoxy)triphenylantimony] (2), and μ_2 -oxo-bis[(2,5-difluorophenoxy)tris(*para*-tolyl)antimony] (3) have been obtained by the interaction of triphenyl- and tri(*para*-tolyl)antimony with 2,4-difluoro-, 2-chloro-4-fluoro-, and 2,5-difluorophenols in the presence of *tert*-butylhydroperoxide (1:1:1 mol.) in diethyl ether in yield up to 98 %. The compounds have been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis antimony atoms in compounds 1–3 have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with oxygen atoms in axial positions. The molecules of compound 2 are centrosymmetric, the inversion center is represented by a bridging oxygen atom. The OSbO axial angles differ little and are 176.32(11)°, 179.00(10)° in 1; 178.6(4)° in 2; 176.3(2)°, 175.8(2)° in 3. The CSbC equatorial angle sums are 359.20(14)° and 359.12(14)° (1), 359.0(5)° (2), 358.4(3)° and 359.4(3)° (3). The Sb–O–Sb fragments of molecules 1–3 are bent; the SbOSb angles are 140.87(13)°, 141.0(10)°, 142.3(3)°. The average Sb–C distances are 2.111(3), 2.202(9), 2.110(8) Å in compounds 1–3, respectively. The Sb–O terminal bonds are longer than the Sb–O bonds with the bridging oxygen atom. Flat aryl rings are rotated around the Sb–C bonds in such a way as to minimize intra- and intermolecular interactions. The organization of molecules in the crystals of compounds is due to hydrogen bonds with the participation of fluorine atoms H···F 2.47–2.62 (1), 2.57 (2), 2.50–2.52 (3) Å, and is also due to the CH··· π interaction of the rings of aryl and aroxide ligands. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 1986167 (1); No. 1976823 (2); No. 1976209 (3); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: triarylanimony, 2,4-difluorophenol, 2,5-difluorophenol, 2-chloro-4-fluorophenol, μ_2 -oxo-bis[(aroxo)triarylantimony], oxidative addition reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Bondar' E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of μ -Oxo-bis[triphenyl(furfuraloximato)antimony(V)]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 9, pp. 1426–1430. DOI: 10.1023/a:1013910120594
3. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Smirnova S.A. Oxidative Addition Reactions of Tri(2-methylphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 9, pp. 1252–1258. DOI: 10.1134/s0036023612090185.

4. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Gor'kaev D.A., Fukin G.K., Starostina T.I., Zakharov L.N., Kurskii Yu.A., Shavyrin A.S. Synthesis and Structures of Triphenylantimony Oximates. *Russ. Chem. Bull.*, 2002, vol. 51, no. 6, pp. 1051–1057. DOI: 10.1023/a:1019634307064.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Specific Features of the Reaction between *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony and 2-Oxybenzaloxime: Structure of *Bis*(μ_3 -2-oxybenzaloximato-O,O',N)-(μ_2 -oxo)-*bis*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1263–1267. DOI: 10.1134/s0036023614110229.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Tri- and Tetraphenylantimony 3,3,3-Trifluoropropanates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 10, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/S0036023619100139.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Synthesis and Structure of μ_2 -Oxo-*bis*(carboxylatotriarylantimony). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, no. 1, pp. 76–81. DOI: 10.1134/S1070363219010146.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/s1070328414020109.
9. Quan L., Yin H., Wang D. μ -Oxido-*bis*[(chloroacetato- κ O)triphenylantimony(V)]. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. E64, pp. m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.
10. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential while Bi Fails the Test. *J. Inorg. Biochem.*, 2018, vol. 189, pp. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.
11. Quan L., Yin H., Wang D. μ -Oxido-*bis*[(2-chloronicotinato- κ O)triphenylantimony(V)]. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, vol. E65, pp. m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.
12. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Kourkoumelis N., Hadjikakou S.K. Non Steroidal Anti-inflammatory Drug (NSAIDs) in Breast Cancer Chemotherapy; Antimony(V) Salicylate a DNA Binder. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, vol. 489, pp. 39–47. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004.
13. Yang M., Gabbai F.P. Synthesis and Properties of Triarylhalostibonium Cations. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 15, pp. 8644–8650. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00293.
14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Sergienko A.S. μ -Oxo-*bis*[(arenesulfonato)triphenylantimony]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 2, pp. 83–88. DOI: 10.1023/A:1022325831721.
15. Li N., Qiu R., Zhang X., Chen Y., Yin S.-F., Xu X. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-forming Reactions. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no. 25, pp. 4275–4281. DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.013.
16. 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.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. μ_2 -Oxo-*bis*[(aroxo)tris(*para*-tolyl)antimony]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 3, pp. 343–348. DOI: 10.1134/s0036023618030208.
18. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Nasonova N.A., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure and Reactions of Antimony Compounds (Ar₃SbX)₂O, X=Hal, NO₂, NO₃, OSO₂R, OC(O)R', OAr']. *Chem. Computat. Simul. Butlerov Commun.*, 2002, vol. 3, no. 11, pp. 13–22. (in Russ.)
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. μ_2 -Oxo-*bis*[(2,5-dinitrophenoxo) triarylantimony]. Synthesis, Structure, Reactions with Pentaarylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 1, pp. 45–55. DOI: 10.31857/S0132344X19120065. (in Russ.)
20. Chen C.-H., Gabbai F.P. Coordination of a Stibine Oxide to a Lewis Acidic Stiborane at the Upper Rim of the Biphenylene Backbone. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, pp. 12075–12078. DOI: 10.1039/c8dt02872a.

21. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P. Synthesis and Structure of μ -Oxo-bis[(isocyanato)triphenylantimony] (1,4)-Dioxane Solvate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 7, pp. 1786–1788. DOI: 10.1134/s1070363215070385.
22. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushlin M.A., Egorova I.V. Synthesis and Structures of Antimony Solvate Complexes of General Formula $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot \text{Solv}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no. 2, pp. 104–110. DOI: 10.1134/S1070328407020054.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnov S.A. Synthesis and Structure of Antimony Compounds $(\text{Ph}_3\text{SbBr})_2\text{O} \cdot 2\text{PhH}$ and $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot 0.5\text{PhH}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 10, pp. 1630–1636. DOI: 10.1134/S0036023609100209.
24. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Fukin G.K., Zakharov L.N. μ -Oxo-bis[(bromo)tri-*m*-tolylantimony]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 7, pp. 473–476. DOI: 10.1023/A:1016297110877.
25. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Pushilin M.A. New Crystalline Modification of μ -Oxo-bis(bromotriphenylantimony). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2008, vol. 34, no. 3, pp. 175–178. DOI: 10.1134/S1070328408030044.
26. Effendy, Grigsby W.J., Hart R.D., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 675–681. DOI: 10.1071/c96042.
27. Abakumov G.A., Vavilina N.N., Kursky Yu.A., Abakumova L.G., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Shavyrin A.S., Baranov E.V. Oxidation of Triphenylantimony with 4-Hydroperoxy-2-hydroxy-3,4,6-triisopropylcyclohexa-2,5-dienone or 3,4,6-Triisopropyl-1,2-benzoquinone. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol. 56, no. 9, pp. 1813–1820. DOI: 10.1007/s11172-007-0282-y.
28. Srungavruksham N.K., Baskar V. Organoantimony(V) Phosphinates, Phosphonates, and Seleninates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 2013, no. 24, pp. 4345–4352. DOI: 10.1002/ejic.201300348.
29. Betz R., Junggeburth S., Klufers P., Mayer P. Di- μ -methoxido- μ -oxido-bis[triphenylantimony(V)] Methanol Disolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2010, vol. E66, pp. m28. DOI: 10.1107/S1600536809052192.
30. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Nasonova N.V., Sharutina O.K., Bukvetskii B.V. Synthesis and Structure of μ -Oxo-bis[(nitrito)triphenylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 2, pp. 211–213. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025502.67262.76.
31. Matano Y., Nomura H., Suzuki H. Synthesis and Structural Comparison of Triaryl(sulfonylimino)pnictoranes. *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 7, pp. 1940–1948. DOI: 10.1021/ic0110575.
32. Chandrasekhar V., Thirumoorthi R. Nonanuclear Organostiboxane Cage. *Organometallics*, 2009, vol. 28, no. 8, pp. 2637–2639. DOI: 10.1021/om900113q.
33. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
34. 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.
35. 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.
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenylantimony) Dicarboxylates: $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, R = CH_2I , C_6F_5 . *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 707–710. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6.
37. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 867–873. DOI: 10.1134/s0036023618070185.
38. 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.

39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Bis(4-iodophenoxy)triphenylantimony and 4-Iodophenoxytetraphenylantimony. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, no. 3, pp. 751–755. DOI: 10.1007/s11172-016-1368-1.

40. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.

Received 27 February 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Синтез и строение μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] / А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 5–15. DOI: 10.14529/chem200201

FOR CITATION

Efremov A.N. Synthesis and Structure of μ_2 -Oxo-bis[(aroxo)triarylantimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200201
