

ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2022
Т. 14, № 2

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия и химия элементоорганических соединений. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями. В процессе издательской деятельности редколлегия журнала руководствуется международными правилами охраны авторского права, нормами действующего законодательства РФ, международными издательскими стандартами.

Основной целью журнала является пропаганда научных исследований, выполненных на высоком уровне, по разным отраслям химической науки и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия:

Шарутин В.В., д.х.н., проф. (*гл. редактор*);
Авдин В.В., д.х.н., проф. (*зам. гл. редактора*);
Рыбакова А.В., к.х.н., доцент (*отв. секретарь*)

Редакционный совет:

Бамбуров В.Г., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН (Екатеринбург);
Барташевич Е.В., д.х.н., доцент;
Бузаева М.В., д.х.н., проф. (Ульяновск);
Винник Д.А., д.х.н., доцент;
Гарсия Х.Р., PhD, Full Prof. (Испания);
Гришина М.А., д.х.н.;
Гущин А.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Илькаева М.В., к.х.н. PhD (Испания);
Ким Д.Г., д.х.н., проф.;
Климов Е.С., д.х.н., проф. (Ульяновск);

Кострюкова А.М., к.х.н.;
Кривцов И.В., к.х.н. PhD (Испания);
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Машкова И.В., к.б.н., доцент;
Поддельский А.И., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Потёмкин В.А., к.х.н., доцент;
Роглич Г.М., PhD, Full Prof. (Сербия);
Родина Т.А., д.х.н., проф. (Благовещенск);
Русинов В.Л., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН (Екатеринбург);
Семенов В.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Семеньчева Л.Л., д.х.н., доцент (Н. Новгород);
Сенчури В.С., д.х.н., доцент;
Смирнова Н.Н., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Хайнаков С.А., к.х.н. (Испания);
Шоич Нешо, Full Prof. (Франция);
Шарутина О.К., д.х.н., проф.



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY
SERIES

2022
Vol. 14, no. 2

“CHEMISTRY”

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, physical chemistry and organometallic chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

Sharutin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*editor-in-chief*);

Avdin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*deputy editor-in-chief*);

Rybakova A.V., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*executive secretary*)

Editorial Council

Bamburov V.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation;

Bartashevich E.V., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Buzayeva M.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Vinnik D.A., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

García J.R., PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Grishina M.A., Dr. Sci. (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Gushchin A.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Il'kayeva M.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Kim D.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Klimov E.S., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Kostryukova A.M., PhD (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Krivtsov I.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Manojlovic D.D., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Mashkova I.V., PhD (Biol.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Poddel'skiy A.I., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Potemkin V.A., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Roglic G.M., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Rodina T.A., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation;

Rusinov V.L., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation;

Semenov V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Semenycheva L.L., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Senchurin V.S., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Smirnova N.N., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Khainakov S.A., PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres (Spain);

Sojic Neso. Full Professor, ENSCBP, University of Bordeaux (France);

Sharutina O.K., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

СОДЕРЖАНИЕ

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В., ГОЛОВИН М.С. Особенности строения пентафенилсурьмы, пента(<i>para</i> -толил)сурьмы и их сольватов с органическими растворителями	5
ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИН В.В. Трифенилсурьма и пентафенилсурьма – исходные соединения в синтезе фенильных производных пятивалентной сурьмы. Структура трифенилсурьмы, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы	14
ТАРАСОВА Н.М. Синтез и структура сольвата 2,4-динитробензолсульфоната тетра(<i>para</i> -толил)сурьмы с ацетоном	25
КРАСНОСЕЛЬСКАЯ В.В. Синтез и структура камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы	33
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., МЕХАНОШИНА Е.С. Синтез и структура органосульфонов органилтрифенилфосфония $[Ph_3PR][OSO_2R']$, $R = Ph$, $R' = C_6H_3Cl_{2-2,5}$; $R = C_6H_{11-cyclo}$, $R' = C_6H_3Cl_{2-2,5}$; $R = CH_2OMe$, $R' = C_6H_3(NO_2)_{2-2,4}$; $R = CH_2OMe$, $R' = C_6H_4(COOH-2)$	41

Неорганическая химия

ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С. Синтез и структура комплексов палладия $[Ph_3PCH_2C(O)Me][PdCl_3(dmsO-S)]$ и $[Ph_4Sb(dmsO-O)][PdBr_3(dmsO-S)]$	52
ШЕВЧЕНКО Д.П., ШАРУТИН В.В. Необычные реакции дигалогенодицианоауратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония	62
МЕХАНОШИНА Е.С. Синтез и структура ионного комплекса сурьмы и висмута $[Ph_4Sb]_2 [p-Tol_2Bi_2Cl_6] \cdot 2PhH$	73
ЗЫКОВА А.Р. Особенности строения (диметилсульфоксид)пентабромоплатината метилтрифенилфосфония	82
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., РЫБАКОВА А.В., ЕЛЬЦОВ О.С. Синтез и структура гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][ZrCl_6]$	90

Органическая химия

АРТЁМОВ А.Н., КОЛЕСОВА А.С., САЗОНОВА Е.В. Синтез новых η ⁶ -(арен)хром-трикарбонильных комплексов с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами	98
ПРОДАЕВИЧ В.В., ПЕГЕЕВ Н.Л., ВАЛЕТОВА Н.Б., МИТИН А.В., ЛИОГОНЬКАЯ Т.И., ЕМЧЕНКО С.В., СЕМЕНЫЧЕВА Л.Л. Синтез линейных блоксополимеров на основе ряда виниловых мономеров с использованием макроинициаторов с концевой лабильной бороксильной группой	108
БЕЛОВ В.В. Реакция окисления <i>трис</i> [(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы <i>трет</i> -бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-диоксибензойной кислоты	120

Физическая химия

АВДИН В.В., БУЛАНОВА А.В., УРЖУМОВА А.В. Фотокаталитическая активность гранулированных композитных оксидов TiO_2/SiO_2 в реакциях деструкции красителей	135
---	-----

CONTENTS

Organometallic Chemistry

SHARUTIN V.V., GOLOVIN M.S. Structural Features of Pentaphenyl Antimony, Penta(<i>para</i> -tolyl)antimony, and their Solvates with Organic Solvents	5
EFREMOV A.N., SHARUTIN V.V. Triphenylantimony and Pentaphenylantimony as Initial Compounds in the Synthesis of Pentavalent Antimony Phenyl Derivatives. Structure of Triphenylantimony, Bis(3,4-Difluorobenzoato)Triphenylantimony and Tetraphenylantimony Carbonate	14
TARASOVA N.M. Synthesis and Structure of the Acetone Solvate of Tetra(<i>para</i> -tolyl)antimony 2,4-Dinitrobenzenesulfonate	25
KRASNOSELSKAYA V.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Camphor-10-sulfonate	33
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., MEKHANOSHINA E.S. Synthesis and structure of organyltriphenylphosphonium organosulfonates $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$	41

Inorganic Chemistry

SHARUTIN V.V., SENCHURIN V.S. Synthesis and Structure of Palladium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$ and $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]$	52
SHEVCHENKO D.P., SHARUTIN V.V. Unusual Reactions of Potassium Dihalodicyanoaurates with Organyltriphenylphosphonium Halides	62
MEKHANOSHINA E.S. Synthesis and Structure of Ionic Complex Including Antimony and Bismuth $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [p\text{-Tol}_2\text{BI}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$	73
ZYKOVA A.R. Structural Features of Methyltriphenylphosphonium (Dimethylsulfoxido)Pentabromoplatinate	82
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., RYBAKOVA A.V., EL'TSOV O.S. Synthesis and Structure of (4-Fluorobenzyl)Triphenylphosphonium Hexachlorozirconate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$	90

Organic Chemistry

ARTEMOV A.N., KOLESOVA A.S., SAZONOVA E.V. Synthesis of New η^6 -(Arene)chromium Tricarbonyl Complexes with 1,3-Benzodioxole and 1,4-Benzodioxane Ligands	98
PRODAEVICH V.V., PEGEEV N.L., VALETOVA N.B., MITIN A.V., LIOGONKAYA T.I., EMCHENKO S.V., SEMENYCHEVA L.L. Synthesis of Linear Block Polymers Based on a Series of Vinyl Monomers Using Macroinitiators with a Terminal Labile Boroxyl Group	108
BELOV V.V. The Oxidation Reaction of <i>Tris</i> [(2-Methoxy)(5-Bromo)Phenyl]Antimony by <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide in the Presence of 3,4-Dioxybenzoic Acid	120

Physical Chemistry

AVDIN V.V., BULANOVA A.V., URZHUMOVA A.V. Photocatalytic activity of Granular Composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Oxides in Destruction Reactions of Dyes	135
---	-----

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ, ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ И ИХ СОЛЬВАТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В.В. Шарутин, М.С. Головин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пентафенилсурьмы, пента(*пара*-толил)сурьмы и их сольватов с бензолом, диоксаном, тетрагидрофураном и ксилолом. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) в кристаллах пентафенилсурьмы Ph₅Sb (1) [C₃₀H₂₅Sb, *M* 507,25; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 10,286(3)$, $b = 10,510(4)$, $c = 13,590(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 68,29(2)^\circ$, $\beta = 79,364(14)^\circ$, $\gamma = 61,272(12)^\circ$; $V = 1196,9(7) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,5 \times 0,38 \times 0,29$ мм; интервалы индексов отражений $-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$; всего отражений 177843; независимых отражений 22858; R_{int} 0,0446; *GOOF* 1,067; $R_1 = 0,0440$, $wR_2 = 0,0848$; остаточная электронная плотность $1,09/-0,86 \text{ e/\AA}^3$, сольвата пентафенилсурьмы с бензолом Ph₅Sb·0,5PhH (2) [C₆₆H₅₆Sb₂, *M* 1092,61; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 13,165(11)$, $b = 14,394(16)$, $c = 15,193(13) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,22(3)^\circ$, $\beta = 113,71(2)^\circ$, $\gamma = 94,23(5)^\circ$; $V = 2627(4) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,49 \times 0,38 \times 0,33$ мм; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 61668; независимых отражений 11757; R_{int} 0,0395; *GOOF* 1,022; $R_1 = 0,0270$, $wR_2 = 0,0585$; остаточная электронная плотность $0,43/-0,63 \text{ e/\AA}^3$, сольвата пентафенилсурьмы с диоксаном Ph₅Sb·0,5C₄H₈O₂ (3) [C₃₂H₂₉OSb, *M* 551,30; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 10,451(5)$, $b = 10,462(4)$, $c = 13,323(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 75,647(11)^\circ$, $\beta = 69,648(19)^\circ$, $\gamma = 86,300(19)^\circ$; $V = 1322,8(9) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,43 \times 0,35 \times 0,27$ мм; интервалы индексов отражений $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 99009; независимых отражений 15054; R_{int} 0,0505; *GOOF* 1,036; $R_1 = 0,0554$, $wR_2 = 0,1038$; остаточная электронная плотность $1,04/-0,58 \text{ e/\AA}^3$, пента(*пара*-толил)сурьмы *p*-Tol₅Sb (4) [C₃₅H₃₅Sb, *M* 577,38; сингония моноклинная, группа симметрии *P*2₁/*n*; параметры ячейки: $a = 14,472(6)$, $b = 12,084(7)$, $c = 17,009(6) \text{ \AA}$; $\beta = 102,934(14)^\circ$; $V = 2899(2) \text{ \AA}^3$; Z 4; размер кристалла $0,38 \times 0,26 \times 0,24$ мм; интервалы индексов отражений $-19 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 106229; независимых отражений 7238; R_{int} 0,0296; *GOOF* 1,081; $R_1 = 0,0239$, $wR_2 = 0,0548$; остаточная электронная плотность $0,59/-0,69 \text{ e/\AA}^3$. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124594 (1), 2121835 (2), 2124972 (3), 2124962 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, сольват, бензол, диоксан, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Строение пентаарильных соединений сурьмы общей формулы Ph₅Sb ранее изучалось в [1–6], однако в настоящей работе удалось уточнить строение пентафенилсурьмы (1) и впервые определить структуры ее сольватов с бензолом (2) и диоксаном (3). Не менее важным соединением в химии пентаарильных производных сурьмы является пента(*пара*-толил)сурьма и ее производные, особенности строения которых обсуждались в [7, 8]. Об использовании пентаарилсурьмы в элементоорганическом синтезе сообщалось в [9].

Молекулы всех структурно охарактеризованных к настоящему времени соединений пятикоординированной сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Исключением

является пентафенилсурьма, молекула которой обладает структурой искаженной квадратной пирамиды (надо отметить, что до сих пор это один из немногих примеров для соединений элементов 15 группы). Рентгеноструктурные исследования пентафенилсурьмы (**1**) были проведены несколько раз [3, 4, 6]. Согласно полученным данным, в молекуле **1** расстояния Sb–C изменяются в интервалах 2,05–2,23 Å [3], 2,128–2,225 Å [4] и 2,208–2,212 Å [6], при этом аксиальная связь (2,05 Å [3], 2,128 Å [4], 2,129 Å [6]) значительно короче экваториальных (2,12–2,23 Å [3], 2,202–2,225 Å [4], 2,208–2,212 Å [6]). Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости квадратной пирамиды близки к 90° (84–91° [3], 86,7–88,6° [4] и 86,80–88,91° [6]), их суммы равны 350, 351,5 и 351,42° соответственно. Углы между аксиальным и экваториальными атомами углерода составляют 95–109° [3], 96,4–106,0° [4], 96,47–105,64° [6] и значительно отличаются от теоретического значения, что свидетельствует об искажении квадратной пирамиды в сторону тригональной бипирамиды. Если же принять за основу конфигурации молекулы **1** тригональную бипирамиду, то ее искажение от «идеала» будет более заметным: аксиальный и экваториальные углы будут иметь значения 163; 104; 109; 147° [3]; 164,0; 104,8; 106,0; 149,2° [4] и 164,26; 104,04; 105,64; 150,31° [6], что сильно отличается от теоретических углов 180 и 120° тригональной бипирамиды. Расчеты по методу, предложенному в работе [10], показывают, что вклад тригонально-бипирамидальной структуры в молекуле **1** составляет 26,7 % [3] и 24,7 % [4]. Приблизительная симметрия молекулы **1** C_{2v} , вместо идеальной C_{4v} , которой характеризуется квадратная пирамида, что проявляется в различии углов $C_{\text{экв}}\text{Sb}C_{\text{акс}}$: два из них меньше 100°, а два – больше 100°; существенно различаются также «диагональные» углы в экваториальной плоскости. Плоскости фенильных колец повернуты относительно экваториальной плоскости примерно на 25, 27, 66 и 69°.

Вероятно, конфигурация искаженной квадратной пирамиды получает преимущество по сравнению с конфигурацией тригональной бипирамиды в кристалле соединения **1** в результате совокупного действия межмолекулярных и внутримолекулярных сил. Так, в работе [11] обсуждается роль кулоновских взаимодействий в объяснении «аномальной» структуры пентафенилсурьмы. Однако авторы [12] на основании данных спектральных методов исследования установили, что и при растворении пентафенилсурьмы в дихлорметане или дибромметане квадратно-пирамидальная координация центрального атома в молекуле сохраняется. Поэтому можно полагать, что эффекты кристаллической упаковки не оказывают решающего влияния на выбор возможной структуры при формировании полиэдра вокруг центрального атома в пентафенилсурьме.

Уже отмечалось, что конфигурация тригональной бипирамиды энергетически ненамного более предпочтительна, чем конфигурация квадратной пирамиды. Поэтому неудивительно, что какие-либо факторы могут в определенных случаях привести к тому, что структура квадратной пирамиды будет преобладать над тригональной бипирамидой. Для тяжелых элементов с объемной валентной оболочкой, где взаимодействие между аксиальными и экваториальными парами сравнительно невелико, разница в энергии между альтернативными структурами становится пренебрежимо малой. В кристаллосольвате с циклогексаном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ молекула пентафенилсурьмы характеризуется тригонально-бипирамидальной структурой [5]. Авторы при этом отмечают отсутствие контактов молекулы циклогексана с молекулами пентафенилсурьмы, способных изменить координацию центрального атома. Подчеркивается сравнительно легкая потеря кристаллом молекул циклогексана. Предполагается, что на конечном этапе эксперимента содержание циклогексана в кристалле составило приблизительно 85 % от исходного. Тригонально-бипирамидальное строение имеет и молекула пентафенилсурьмы в ее кристаллосольвате с тетрагидрофураном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ [6].

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что перекристаллизация пентафенилсурьмы из ацетонитрила не сопровождалась встраиванием его молекул в кристаллическую решетку. Определение структуры **1** в лаборатории ЮУрГУ проведено с большей точностью ($R = 4,46\%$), чем ранее в работах [1–6].

В то же время показано, что кристаллизация пентафенилсурьмы из бензола и диоксана привела к образованию сольватов пентафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_6$ (**2**) и диоксаном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**) соответственно, имеющих тригонально-бипирамидальное строение. Температуры разложения сольватов **2** и **3** значительно ниже температуры плавления чистой пентафе-

нилсурьмы, что подтверждает потерю кристаллами сольватов молекул бензола и диоксана соответственно.

Показано, что в кристалле **2** (рис. 1) присутствуют две кристаллографически независимые молекулы пентафенилсурьмы (А и В), геометрические характеристики которых [расстояния Sb–C (2,129(3)–2,228(3) Å), аксиальный валентный угол CSbC (178,41(9)°), экваториальные валентные углы CSbC (119,23(10)°; 119,60(12)°; 121,17(10)°), их сумма 360° для молекулы А и соответственно 2,131(3)–2,146(3) Å; 179,50(9)°; 118,53(10)°–121,58(11)°; 359,99° для молекулы В] практически не отличаются от наблюдаемых в сольватах пентафенилсурьмы с циклогексаном [5] и тетрагидрофураном [6].

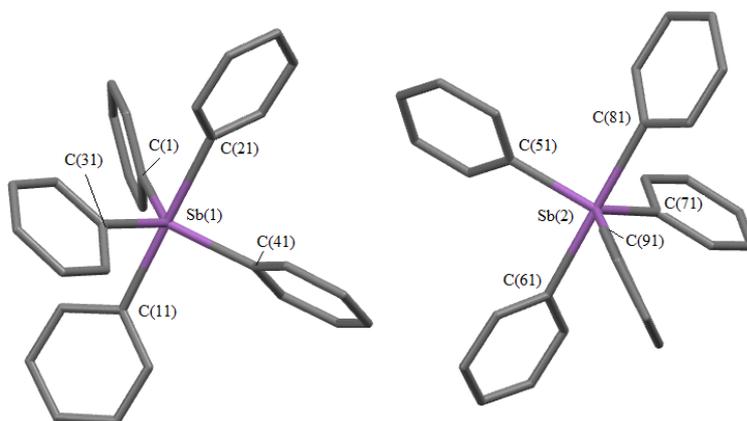


Рис. 1. Строение соединения **2**
(молекулы сольватного бензола и атомы водорода не показаны)

В сольвате **3** (рис. 2) расстояния Sb–C составляют 2,143(2)–2,244(2) Å (что несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,14 Å [13]), аксиальный валентный угол CSbC и экваториальные валентные углы CSbC равны 179,68(8)° и 118,55(0)°; 120,66(9)°; 120,79(0)° соответственно, при сумме экваториальных углов CSbC 360°. Отметим, что в кристалле **3** не наблюдаются значительные межмолекулярные и внутримолекулярные контакты, однако расстояния C(44)⋯H(24) (2,8 Å) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов (2,9 Å [14]), что свидетельствует о наличии так называемых «опорных» контактов в кристалле.

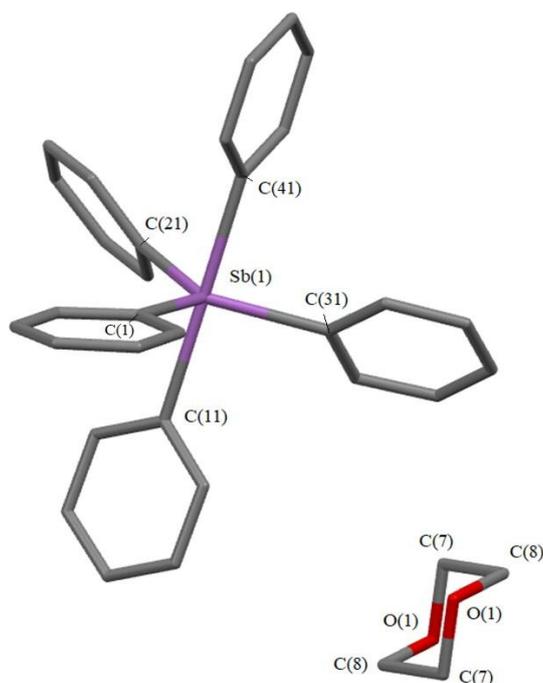


Рис. 2. Строение соединения **3** (атомы водорода не показаны)

Химия элементоорганических соединений

Интервалы длин связей Sb–C 2,130(3)–2,244(2) Å в сольватах **2** и **3** несколько выше аналогичных расстояний в молекулах трифенилсурьмы (~2,143 Å [15]), три-*n*-толилсурьмы (~2,143 Å [16]) и *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (~2,140 Å [17]), *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (~2,160 Å) [18] и *трис*(2-метокси,5-хлорфенил)сурьмы (~2,169 Å) [19].

Таким образом, определяющим фактором в выборе молекулами координационных полиэдров является энергия решетки кристалла, и достаточно небольших изменений упаковки молекул в кристалле для осуществления перехода квадратно-пирамидальной конфигурации в тригонально-бипирамидальную.

Отметим, что перекристаллизация пента(*пара*-толил)сурьмы (**4**) из ацетона, *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолов, бензола, диоксана и тетрагидрофурана не сопровождалась образованием соответствующих сольватов. Во всех случаях из растворов были выделены кристаллы **4**, строение которых было определено с большей точностью ($R = 2,4\%$), чем ранее [7, 8].

В ИК-спектрах соединений присутствуют полосы, характеризующие арильные лиганды при атоме сурьмы. Кроме того, в ИК-спектре **3** наблюдается полоса при 1121 см^{-1} , относящаяся к колебаниям C–O в молекулах сольватного диоксана [20–22].

Экспериментальная часть

Элементный анализ на C и H выполнен на элементном анализаторе «Carlo Erba CHNS-O EA 1108». ИК-спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Сольват пентафенилсурьмы с бензолом (2). После перекристаллизации пентафенилсурьмы из бензола получили бесцветные кристаллы с т. разл. $135,5\text{ °C}$.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3059, 3035, 3011, 1572, 1476, 1429, 1298, 1258, 1182, 1055, 1018, 729, 693, 681, 642, 474, 446. Найдено, %: C 72,32, H 5,30. Для $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Sb}_2$ вычислено, %: C 72,46, H 5,12.

Сольват пентафенилсурьмы с диоксаном (3). После перекристаллизации пентафенилсурьмы из диоксана получили бесцветные кристаллы с т. разл. 150 °C .

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3059, 3038, 3007, 2961, 2849, 1572, 1475, 1431, 1252, 1121, 1055, 997, 874, 731, 696, 623, 474, 457, 446. Найдено, %: C 69,51, H 5,37. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OSb}$ вычислено, %: C 69,65, H 5,26.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ Å}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [24], OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1-4

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Sb}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Sb}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OSb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Sb}$
<i>M</i>	507,25	1092,61	551,30	577,38
<i>T</i> , К	293	293	293	293
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	10,286(3)	13,165(11)	10,451(5)	14,472(6)
<i>b</i> , Å	10,510(4)	14,394(16)	10,462(4)	12,084(7)
<i>c</i> , Å	13,590(4)	15,193(13)	13,323(5)	17,009(6)
α , град.	68,29(2)	90,22(3)	75,647(11)	90,00
β , град.	79,364(14)	113,71(2)	69,648(19)	102,934(14)
γ , град.	61,272(12)	94,23(5)	86,300(19)	90,00

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
$V, \text{Å}^3$	1196,9(7)	2627(4)	1322,8(9)	2899(2)
Z	2	2	2	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,407	1,381	1,384	1,323
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,166	1,068	1,064	0,972
$F(000)$	512,0	1108,0	560,0	1184,0
Размер кристалла, мм	$0,5 \times 0,38 \times 0,29$	$0,49 \times 0,38 \times 0,33$	$0,43 \times 0,35 \times 0,27$	$0,38 \times 0,26 \times 0,24$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,52–96,22	5,86–54,74	6,4–77,5	5,776–56,774
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-28 \leq l \leq 28$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-23 \leq l \leq 23$	$-19 \leq h \leq 19,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	177843	61668	99009	106229
Независимых отражений	22858	11757	15054	7238
R_{int}	0,0446	0,0395	0,0505	0,0296
Переменных уточнения	280	614	311	331
GOOF	1,067	1,015	1,036	1,081
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0440,$ $wR_2 = 0,0848$	$R_1 = 0,0269,$ $wR_2 = 0,0583$	$R_1 = 0,0554,$ $wR_2 = 0,1038$	$R_1 = 0,0239,$ $wR_2 = 0,0548$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0840,$ $wR_2 = 0,0991$	$R_1 = 0,0433,$ $wR_2 = 0,0652$	$R_1 = 0,1145,$ $wR_2 = 0,1202$	$R_1 = 0,0319,$ $wR_2 = 0,0599$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0,86/1,09	–0,51/0,50	–0,58/1,04	–0,69/0,59

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 2 и 3

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град.
2			
Sb(1)–C(41)	2,130(3)	C(41)Sb(1)C(11)	91,87(10)
Sb(1)–C(11)	2,227(3)	C(41)Sb(1)C(1)	119,23(10)
Sb(1)–C(1)	2,141(3)	C(41)Sb(1)C(31)	121,17(10)
Sb(1)–C(31)	2,143(3)	C(41)Sb(1)C(21)	87,55(11)
Sb(1)–C(21)	2,231(3)	C(11)Sb(1)C(21)	178,43(9)
Sb(2)–C(61)	2,231(3)	C(1)Sb(1)C(31)	119,60(12)
Sb(2)–C(81)	2,233(3)	C(61)Sb(2)C(81)	179,49(9)
Sb(2)–C(51)	2,136(3)	C(51)Sb(2)C(91)	119,88(10)
Sb(2)–C(91)	2,141(3)	C(51)Sb(2)C(71)	118,53(10)
Sb(2)–C(71)	2,146(3)	C(91)Sb(2)C(71)	121,58(11)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 2–y, 2–z; ² 2–x, 1–y, 1–z			
3			
Sb(1)–C(31)	2,155(2)	C(41)Sb(1)C(11)	179,68(8)
Sb(1)–C(21)	2,145(2)	C(21)Sb(1)C(31)	120,79(9)
Sb(1)–C(1)	2,143(2)	C(1)Sb(1)C(31)	120,66(9)
Sb(1)–C(11)	2,244(2)	C(1)Sb(1)C(21)	118,55(9)
Sb(1)–C(41)	2,237(2)	C(31)Sb(1)C(41)	89,09(9)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 1–y, –z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124594 для 1, № 2121835 для 2, № 2124972 для 3, № 2124962 для 4; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Выводы

Перекристаллизацией пентафенилсурьмы из бензола и диоксана получены соответствующие сольваты пентафенилсурьмы ($\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot 0,5\text{PhH}$ и $\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), строение которых установлено рентгеноструктурным анализом. Атомы сурьмы в сольватах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Уточнено строение пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
2. Wittig, G. Pentaphenylarsen und Pentaphenylantimon / G. Wittig, K. Clauss // *Ann.* – 1952. – Bd. 577. – S. 26–39. DOI:10.1002/JLAC.19525770104
3. Wheatley, P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / P.J. Wheatley // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718
4. Beauchamp, A.L. A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – P. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
5. Brabant, C. Structure Crystalline du Pentaphenylantimone Dans le Solvate Cyclohexanique (C_6H_5)₅Sb · ½ C₆H₁₂ / C. Brabant, B. Blanck, A.L. Beauchamp // *J. Organomet. Chem.* – 1974. – V. 82. – P. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
6. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data / B. Lindquist-Kleissler, M. Weng, P. Le Magueres, G.N. George, T.C. Johnstone // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
7. Brabant, C. The Crystal and Molecular Structure of Penta-*p*-tolylantimony, (*p*-CH₃C₆H₄)₅Sb / C. Brabant, J. Hubert, A.L. Beauchamp // *Can. J. Chem.* – 1973. – V. 51. – P. 2952–2955. DOI: 10.1139/v73-439.
8. Schröder, G. Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand-exchange and Ligand-coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony / G. Schröder, T. Okinaka, Y. Mimura et al. // *Chem. -Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 2517–2529. DOI: 10.1002/chem.200601439
9. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // *Коорд. химия.* – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Holmes, R.R. Structural Distortions of Cyclic Phosphoranes and the Berry Exchange Coordinate. A Quantitative Description / R.R. Holmes, J.A. Deiters // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, № 10. – P. 3318–3326. DOI:10.1080/10426509508036945.
11. Brock, C.P. The Role of Coulombic Interactions in Explaining the Anomalous Structure of Pentaphenylantimony / C.P. Brock // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V. 33A, № 1. – P. 193–197. DOI: 10.1107/S0567739477000394.
12. Beattie, I.R. The Shape of Pentaphenylantimony and Pentaphenylarsenic in Solution / I.R. Beattie, K.M.S. Livingston // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1972. – № 7. – P. 784–786. DOI: 10.1039/DT9720000784.
13. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
14. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
15. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine / E.W.J. Grigsby, R.D. Hart, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 675–682. DOI: 10.1071/C96042.
16. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-*p*-tolylantimony, C₂₁H₂₁Sb / A.N. Sobolev, I.P. Romm, V.K. Belskii, E.N. Gur'yanova // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 179, № 2. – P. 153–157. DOI:10.1016/S0022-328X(00)95217-3.

17. Кристаллическая и молекулярная структура трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 1149–1154.
18. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы и висмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
19. Шарутин, В.В., Трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма: синтез и реакции окислительного присоединения / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 10. – С. 1577–1582. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.
20. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
21. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
22. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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.

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

Головин Михаил Сергеевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: golovin-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220201

STRUCTURAL FEATURES OF PENTAPHENYL ANTIMONY, PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY, AND THEIR SOLVATES WITH ORGANIC SOLVENTS

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

M.S. Golovin, golovin-mikhail@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The structures of pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, as well as their solvates with benzene, dioxane, tetrahydrofuran, and xylene were determined by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis carried out at 293 K on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (two-coordinate CCD detector, MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) in pentaphenylantimony crystals Ph $_5$ Sb (**1**) [C $_{30}$ H $_{25}$ Sb, M 507.25; triclinic system, P-1 symmetry group; cell parameters: $a = 10.286(3)$, $b = 10.510(4)$, $c = 13.590(4)$ Å; $\alpha = 68.29(2)^\circ$, $\beta = 79.364(14)^\circ$, $\gamma = 61.272(12)^\circ$; $V = 1196.9(7)$ Å 3 ; Z 2; crystal size $0.5 \times 0.38 \times 0.29$ mm; reflection index intervals $-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$; total reflections 177843; independent reflections 22858; $R_{\text{int}} 0.0446$; $GOOF$ 1.067; $R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.0848$; residual electron density $1.09/-0.86$ e/Å 3 , solvate of pentaphenylantimony with benzene Ph $_5$ Sb · 0.5PhH (**2**) [C $_{66}$ H $_{56}$ Sb $_2$, M 1092.61; triclinic system, P-1 symmetry group; cell parameters:

$a = 13.165(11)$, $b = 14.394(16)$, $c = 15.193(13)$ Å; $\alpha = 90.22(3)^\circ$, $\beta = 113.71(2)^\circ$, $\gamma = 94.23(5)^\circ$; $V = 2627(4)$ Å³; Z 2; crystal size 0.49 x 0.38 x 0.33 mm; reflection index intervals $-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; total reflections 61668; independent reflections 11757; R_{int} 0.0395; $GOOF$ 1.022; $R_1 = 0.0270$, $wR_2 = 0.0585$; residual electron density 0.43/–0.63 e/Å³, solvate of pentaphenylantimony with dioxane Ph₅Sb · 0.5C₄H₈O₂ (**3**) [C₃₂H₂₉OSb, M 551.30; triclinic system, $P\bar{1}$ symmetry group; cell parameters: $a = 10.451(5)$, $b = 10.462(4)$, $c = 13.323(5)$ Å; $\alpha = 75.647(11)^\circ$, $\beta = 69.648(19)^\circ$, $\gamma = 86.300(19)^\circ$; $V = 1322.8(9)$ Å³; Z 2; crystal size 0.43 × 0.35 × 0.27 mm; reflection index intervals $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-23 \leq l \leq 23$; total reflections 99009; independent reflections 15054; R_{int} 0.0505; $GOOF$ 1.036; $R_1 = 0.0554$, $wR_2 = 0.1038$; residual electron density 1.04/–0.58 e/Å³, penta(*para*-tolyl)antimony *p*-Tol₅Sb (**4**) [C₃₅H₃₅Sb, M 577.38; monoclinic system, $P2_1/n$ symmetry group; cell parameters: $a = 14.472(6)$, $b = 12.084(7)$, $c = 17.009(6)$ Å; $\beta = 102.934(14)$; $V = 2899(2)$ Å³; Z 4; crystal size 0.38 × 0.26 × 0.24 mm; reflection index intervals $-19 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; total reflections 106229; independent reflections 7238; R_{int} 0.0296; $GOOF$ 1.081; $R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0548$; residual electron density 0.59/–0.69 e/Å³. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structure have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (Nos. 2124594 (**1**), 2121835 (**2**), 2124972 (**3**), 2124962 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk); <https://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, solvate, benzene, dioxane, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
2. Wittig G., Clauss K. Pentaphenylarsen und Pentaphenylantimon. *Ann.*, 1952, bd. 577, s. 26–39. DOI:10.1002/JLAC.19525770104.
3. Wheatley P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Penta-phenylantimony. *J. Chem. Soc.*, 1964, pp. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718.
4. Beauchamp A.L., Bennett M.J., Cotton F.A. / A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony // *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, pp. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
5. Brabant C., Blanck B., Beauchamp A.L. Structure Crystalline du Pentaphenylantimoine Dans le Solvate Cyclhexanique (C₆H₅)₅Sb · ½ C₆H₁₂. *J. Organomet. Chem.*, 1974, vol. 82, pp. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
6. Lindquist-Kleissler B., Weng M., Le Magueres P., George G.N., Johnstone T.C. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, pp. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
7. Brabant C., Hubert J., Beauchamp A.L. The Crystal and Molecular Structure of Penta-*p*-tolylantimony, (*p*-CH₃C₆H₄)₅Sb. *Can. J. Chem.*, 1973, vol. 51, pp. 2952–2955. DOI: 10.1139/v73-439.
8. Schröder G., Okinaka T., Mimura Y., Watanabe M., Matsuzaki T., Hasuoka A., Yamamoto Y., Matsukawa S., Akiba K. Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand-exchange and Ligand-coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony. *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, pp. 2517–2529. DOI: 10.1002/chem.200601439
9. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
10. Holmes R.R., Deiters J.A. Structural Distortions of Cyclic Phosphoranes and the Berry Exchange Coordinate. A Quantitative Description. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 10, pp. 3318–3326. DOI:10.1080/10426509508036945.
11. Brock C.P. The Role of Coulombic Interactions in Explaining the Anomalous Structure of Penta-phenylantimony. *Acta Crystallogr.*, 1977, vol. 33A, no. 1, pp. 193–197. DOI: 10.1107/S0567739477000394.
12. Beattie I.R., Livingston K.M.S. The Shape of Pentaphenylantimony and Pentaphenylarsenic in Solution / I.R. Beattie, K.M.S. Livingston. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, no. 7, pp. 784–786. DOI: 10.1039/DT9720000784.

13. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
14. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, iss. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
15. Grigsby E.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. 675–682. DOI: 10.1071/C96042.
16. Sobolev A.N., Romm I.P., Belskii V.K., Gur'yanova E.N. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-*p*-tolylantimony, C₂₁H₂₁Sb. *J. Organomet. Chem.*, 1979, vol. 179, no. 2, pp. 153–157. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)95217-3.
17. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Crystal and Molecular Structures of Tris(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 8, pp. 1073–1078. DOI: 10.1134/S0036023612080128).
18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V.. Synthesis of New Antimony(III) and Bismuth(III) Aryl Compounds: Crystal and Molecular Structure of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1559–1562. DOI: 10.1134/S0036023611100196).
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony: Synthesis and Oxidative Addition Reactions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 10, pp. 1901–1905. DOI: 10.1134/S1070363220100138).
20. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений* [IR-spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
21. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Shchukin et al. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook] St. Petersburg, SPbGLTA, 2007. 54 P.
22. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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.

Received 17 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Особенности строения пентафенилсурьмы, пента(пара-толил)сурьмы и их сольватов с органическими растворителями / В.В. Шарутин, М.С. Головин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 5–13. DOI: 10.14529/chem220201

FOR CITATION

Sharutin V.V., Golovin M.S. Structural Features of Pentaphenyl Antimony, Penta(*para*-tolyl)antimony, and their Solvates with Organic Solvents. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 5–13. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220201

ТРИФЕНИЛСУРЬМА И ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМА – ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ. СТРОЕНИЕ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ, БИС(3,4-ДИФТОРБЕНЗОАТО)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ И КАРБОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В настоящей работе уточнено строение трифенилсурьмы (**1**). Взаимодействием эквивалентных количеств сольвата пентафенилсурьмы ($\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5\text{PhH}$) (**2**) с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле получена и структурно охарактеризована бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$ (**3**). А также уточнено строение триклинной модификации карбоната тетрафенилсурьмы (**4**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристаллы характеризуются: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Sb}_2$ (**1**), $M 706,10$; сингония триклинная, группа симметрии $P\bar{1}$; параметры ячейки: $a = 10,941(11)$, $b = 11,825(16)$, $c = 13,747(13) \text{ \AA}$; $\alpha = 102,57(5)^\circ$, $\beta = 104,22(5)^\circ$, $\gamma = 108,35(6)^\circ$; $V = 1550(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; размер кристалла $0,5 \times 0,44 \times 0,11 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 37455; независимых отражений 6837; $R_{\text{int}} 0,0252$; $GOOF 1,121$; $R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0605$; остаточная электронная плотность $-0,84/0,23 \text{ e/\AA}^3$; $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$ (**3**), $M 667,24$; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 12,652(5)$, $b = 22,466(10)$, $c = 11,561(5) \text{ \AA}$; $\beta = 120,027(15)^\circ$; $V = 2845(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; размер кристалла $0,5 \times 0,45 \times 0,12 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-28 \leq k \leq 28$, $-14 \leq l \leq 14$; всего отражений 27275; независимых отражений 3163; $R_{\text{int}} 0,029$; $GOOF 1,107$; $R_1 = 0,0372$, $wR_2 = 0,1058$; остаточная электронная плотность $1,61/-0,53 \text{ e/\AA}^3$; $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sb}_2$ (**4**), $M 920,31$; сингония триклинная, группа симметрии $P\bar{1}$; параметры ячейки: $a = 10,093(4)$, $b = 13,994(5)$, $c = 15,665(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 73,917(15)^\circ$, $\beta = 79,76(2)^\circ$, $\gamma = 74,312(15)^\circ$; $V = 2034,0(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; размер кристалла $0,26 \times 0,22 \times 0,05 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-20 \leq l \leq 20$; всего отражений 50553; независимых отражений 9006; $R_{\text{int}} 0,0333$; $GOOF 1,066$; $R_1 = 0,0239$, $wR_2 = 0,0522$; остаточная электронная плотность $-0,43/0,77 \text{ e/\AA}^3$. Атомы сурьмы в **3** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (угол $\text{OSbO} - 174,13(12)^\circ$, расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ и $\text{Sb}-\text{O}$ составляют $2,101(3)-2,118(4) \text{ \AA}$ и $2,118(3) \text{ \AA}$). Структурная организация в кристаллах **3** и **4** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ $2,49$ и $2,56 \text{ \AA}$ соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2117872 для **1**, № 2121388 для **3**, № 2121833 для **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: сольват, пентафенилсурьма, бензол, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма, синтез, строение, трифенилсурьма, карбонат тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ.

В основе одного из эффективных способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты HX и пероксида получают арильные производные пятивалентной сурьмы Ar_3SbX_2 . Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [1]. Именно по этой схеме были синтезированы дикарбоксилаты трифенилсурьмы [2], диоксиматы трифенилсурьмы [3] и другие производные пятивалентной сурьмы общей формулы Ph_3SbX_2 [4].

Строение базового реагента для получения фенильных производных пятивалентной сурьмы ранее изучалось [5], однако только в настоящей работе удалось выполнить наиболее точное ис-

следование особенностей структуры трифенилсурьмы (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах трифенилсурьмы имеют тетрагональную координацию с атомами углерода фенильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра (рис. 1, табл. 1). Длины связей Sb–C и величины углов CSbC равны 2,148(3)–2,166(3) Å и 95,12(13)°–97,87(11)° соответственно.

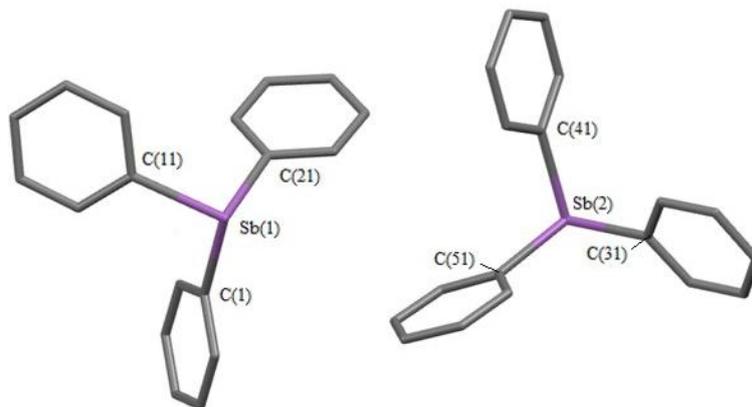
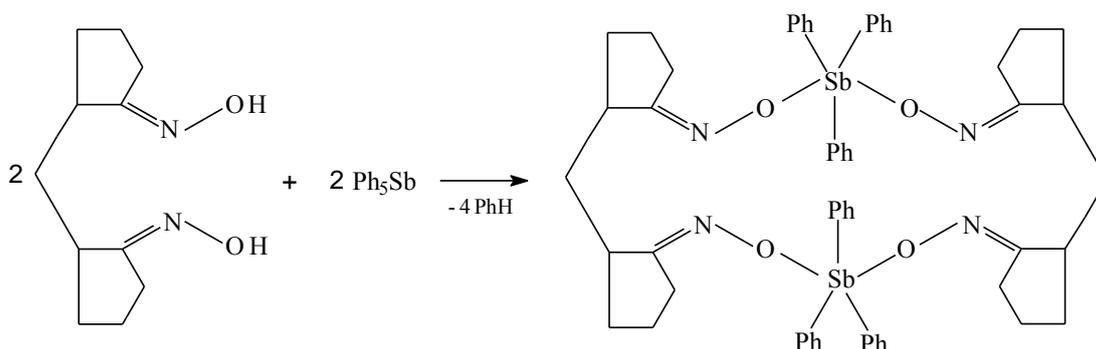


Рис. 1. Строение соединения 1

Не менее важным соединением в химии фенильных производных сурьмы является пентафенилсурьма (**2**), синтез которой впервые был описан в 1952 году [6], а особенности ее строения – несколько позже [7–10]. Известно, что пентафенилсурьма является прекурсором для получения многочисленных фенильных производных пятивалентной сурьмы [4]. Как правило, одноосновные карбоновые кислоты легко отщепляют одну фенильную группу в **2** [11–15] с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы, которые, в свою очередь, образуют с кислотами аддукты $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}\cdot\text{HO}(\text{O})\text{R}$ [16]. Реакции дикарбоновых кислот в зависимости от соотношения исходных реагентов могут сопровождаться замещением одного или двух активных атомов водорода в карбоксильных группах [17–19].

Показано, что взаимодействие диоксима метиленидциклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90 °С, 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – бис-μ-[(метиленидциклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы], в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками трифенилсурьмы [20].



В настоящей работе описан подобный случай отщепления 3,4-дифторбензойной кислотой двух фенильных заместителей от пентафенилсурьмы с образованием бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы. Несмотря на эквимольное соотношение исходных реагентов, продуктом реакции являлась бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма (**3**).



Химия элементоорганических соединений

В ИК-спектре соединения **3** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 428 см^{-1} . Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1634 см^{-1} . Полосы поглощения, характеризующие колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ в карбоксилатных лигандах, наблюдаются при 1333 см^{-1} . ИК-спектр соединения **3** также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: $1508, 1481, 1425\text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3022 см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при $823, 794$ и 758 см^{-1} , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при $1113, 1065$ и 1022 см^{-1} [21–23].

По данным РСА, в centrosymmetric молекулах соединения **3** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 3).

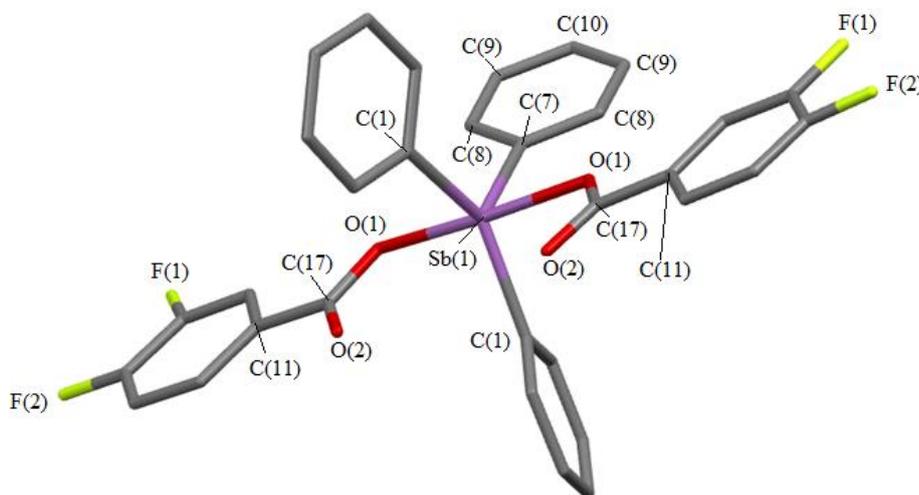


Рис. 2. Строение соединения **3** (атомы водорода не показаны)

Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости молекулы составляет $359,96(11)^\circ$, аксиальный угол OSbO равен $174,13(12)^\circ$, атом сурьмы не выходит из экваториальной плоскости. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости $[\text{C}_3]$ пропеллерная. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец и экваториальной плоскостью составляют $20,20^\circ$ $[\text{C}(1)-\text{C}(6)]$, $78,01^\circ$ $[\text{C}(7)-\text{C}(10)]$. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: $2,101(3), 2,118(4)\text{ \AA}$, а расстояния Sb–O ($2,118(3)\text{ \AA}$) соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O ($2,05\text{ \AA}$ [24]). Плоскости карбоксильных групп практически компланарны (угол между ними составляет $5,24^\circ$), а карбоксилатные лиганды в молекулах **3** расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ формируются внутри наибольшего экваториального угла CSbC ($137,6(2)^\circ$), что характерно для большинства структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [5]. Бидентатные карбоксилатные лиганды координируют на атом металла симметрично, при этом внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ равны $3,014(5)\text{ \AA}$, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O ($3,58\text{ \AA}$ [25]).

Пентафенилсурьма способна реагировать с кислородом [26] и углекислым газом [27]. Выделенный в последней работе карбонат бис(тетрафенилсурьмы) способен реагировать с солями тетрафенилстибония, присоединяя еще один катион за счет изменения структурной функции карбонатной группы с μ_2 -хелатно-мостиковой на μ_3 -мостиковую, с образованием ионных комплексов с трис(тетрафенилстибоксид)метиллий-катионом [28]. Так, при кристаллизации продуктов реакций пентафенилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой из смеси бензол–октан на воздухе наряду с целевым продуктом – 2,4-динитробензолсульфонатом тетрафенилсурьмы – с выходом 32 % выделен сольват ионного комплекса сурьмы с трехкоординированным атомом углерода в катионе $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]^- \cdot 3\text{PhH}$. Катион имеет практически плоский цен-

тральный фрагмент CO_3Sb_3 . Углы OCO и COSb близки к 120° , связи $\text{C}-\text{O}$ изменяются в интервале $1,277(4)\text{--}1,290(3)$ Å, расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ [$2,266(2)\text{--}2,299(2)$ Å] превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Минорным продуктом реакции является карбонат бис(тетрафенилсурьмы) (**4**), из которого, как полагают авторы, и образуется ионный комплекс, поэтому интересно было изучить структуру карбоната тетрафенилсурьмы более тщательно.

В настоящей работе уточнена структура триклинной модификации карбоната тетрафенилсурьмы **4**, которая ранее была установлена с точностью $R = 4,9\%$ в работе [29]. Результаты нашего исследования кристалла **4** были более точными ($R = 3,7\%$), чем в работе [28]. Координационные полиэдры двух атомов сурьмы в **4** различны: один из атомов сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение ($\text{OSbC}_{\text{акс}} 176,38(8)^\circ$), другой – искаженное октаэдрическое (*транс*-углы CSbO $154,59(8)$, $157,47(8)^\circ$ (рис. 3).

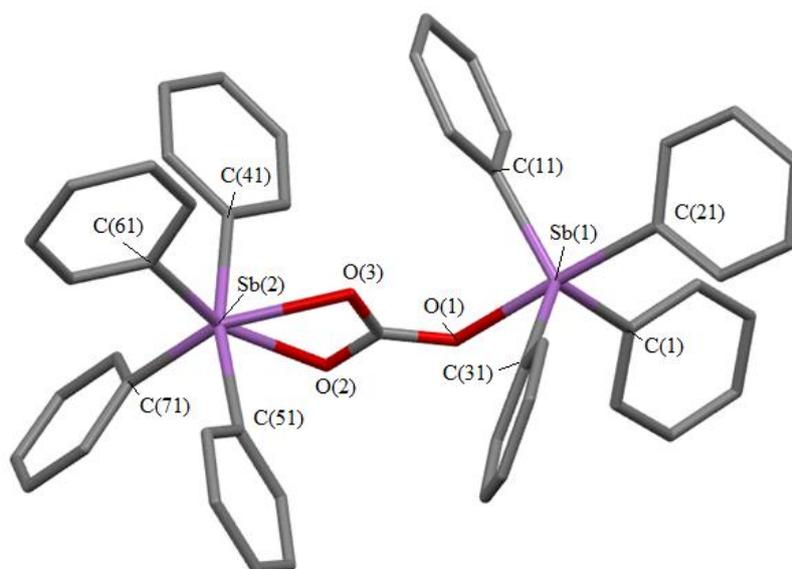


Рис. 3. Строение соединения **4** (атомы водорода не показаны)

Интервалы изменения длин связей $\text{Sb}-\text{C}$ в структуре **4** составляют $2,0992(15)\text{--}2,634(2)$ Å, а расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ равны $2,1844(17)\text{--}2,3104(17)$ Å, что больше суммы ковалентных радиусов указанных элементов [27]. Длины связей $\text{C}-\text{O}$ в карбонатных группах составляют $1,281(3)$; $1,277(3)$; $1,296(3)$ Å, при этом более короткой связи $\text{Sb}-\text{O}$ соответствует более длинная связь $\text{C}-\text{O}$.

Экспериментальная часть

Сольват пентафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot\frac{1}{2}\text{PhH}$ (2**).** После перекристаллизации пентафенилсурьмы из бензола получили бесцветные кристаллы с т. разл. $135,5^\circ\text{C}$. Найдено: С 72,41; Н 5,19. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$. Вычислено: С 72,49; Н 5,13.

Синтез бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}]_2$ (3**).** Смесь $0,150$ г ($0,27$ ммоль) сольвата пентафенилсурьмы с бензолом и $0,043$ г ($0,27$ ммоль) 3,4-дифторбензойной кислоты в 10 мл бензола нагревали 5 минут при 80°C , охлаждали до комнатной температуры и добавляли 2 мл октана. Через 24 ч выделяли $0,06$ г (41%) бесцветных кристаллов **3** с т. разл. 134°C . ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3022 , 2953 , 1634 , 1599 , 1508 , 1481 , 1425 , 1333 , 1273 , 1227 , 1200 , 1113 , 1065 , 1023 , 997 , 937 , 901 , 839 , 802 , 779 , 770 , 733 , 692 , $638,546$, 489 , 451 , 428 . Найдено: С 57,37; Н 3,21. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$. Вычислено: С 57,55; Н 3,15.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter (рис. 4).

ИК-спектр соединения **3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке КВг в области $4000\text{--}400$ см^{-1} .

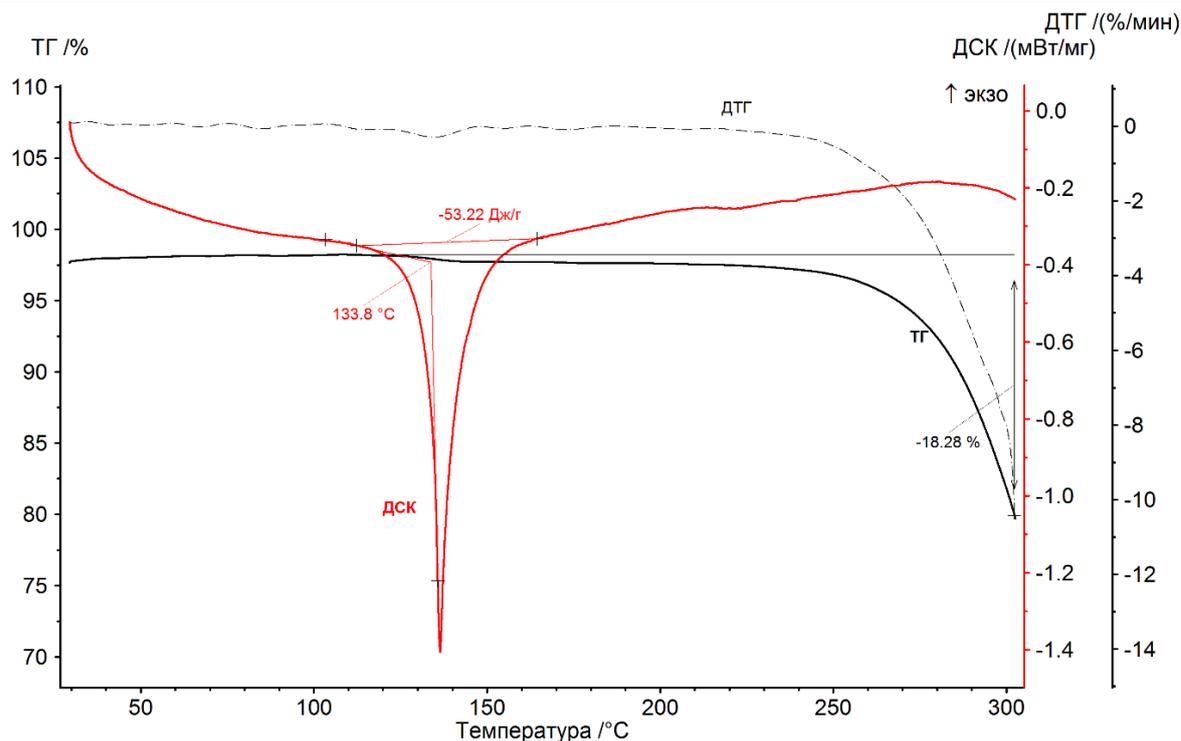


Рис. 4. Кривые ДТГ и ДСК для образца 3

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырех-кружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [30]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [31], OLEX2 [32]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1, 3, 4

Параметр	1	3	4
Формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Sb}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sb}_2$
M	706,10	667,24	920,31
T , К	293	293	293
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a , Å	10,941(11)	12,652(5)	10,093(4)
b , Å	11,825(16)	22,466(10)	13,994(5)
c , Å	13,747(13)	11,561(5)	15,665(6)
α , $^\circ$	102,57(5)	90,00	73,917(15)
β , $^\circ$	104,22(5)	120,027(15)	79,76(2)
γ , $^\circ$	108,35(6)	90,00	74,312(15)
V , Å^3	1550(3)	2845(2)	2034,0(13)
Z	2	4	2
ρ (выч.), г/см^3	1,513	1,558	1,503
μ , мм^{-1}	1,764	1,032	1,369
$F(000)$	696,0	1328,0	920,0

Окончание табл. 1

Параметр	1	3	4
Размер кристалла, мм	0,5 × 0,44 × 0,11	0,5 × 0,45 × 0,12	0,26 × 0,22 × 0,05
Область сбора данных по 2θ, град.	5,74–54,42	6,6–54,32	5,802–54,44
Интервалы индексов отражений	-13 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 16, -28 ≤ k ≤ 28, -14 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Измерено отражений	37455	27275	50553
Независимых отражений	6837	3163	9006
R_{int}	0,0252	0,0291	0,0333
Переменных уточнения	343	187	477
GOOF	1,121	1,107	1,066
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0257,$ $wR_2 = 0,0605$	$R_1 = 0,0372,$ $wR_2 = 0,1058$	$R_1 = 0,0239,$ $wR_2 = 0,0522$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0330,$ $wR_2 = 0,0652$	$R_1 = 0,0425,$ $wR_2 = 0,1124$	$R_1 = 0,0349,$ $wR_2 = 0,0572$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0,84/0,23	-0,53/1,61	-0,43/0,77

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1, 3, 4

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
1			
Sb(1)–C(1)	2,163(3)	C(11)Sb(1)C(1)	95,87(11)
Sb(1)–C(11)	2,155(3)	C(11)Sb(1)C(21)	95,55(11)
Sb(1)–C(21)	2,158(4)	C(21)Sb(1)C(1)	97,46(14)
Sb(2)–C(51)	2,148(3)	C(51)Sb(2)C(31)	97,65(12)
Sb(2)–C(31)	2,165(3)	C(51)Sb(2)C(41)	95,12(13)
Sb(2)–C(41)	2,166(3)	C(31)Sb(2)C(41)	95,43(12)
3			
Sb(1)–O(1)	2,118(3)	O(1)Sb(1)O(1 ¹)	174,13(12)
Sb(1)–O(1 ¹)	2,118(3)	C(1 ¹)Sb(1)C(7)	111,18(11)
Sb(1)–C(7)	2,118(4)	C(1)Sb(1)C(7)	111,18(11)
Sb(1)–C(1)	2,101(3)	C(1 ¹)Sb(1)C(1)	137,6(2)
Sb(1)···O(2)	3,014(5)	C(1)Sb(1)O(1 ¹)	91,87(13)
Преобразования симметрии: ¹ 2 _{-x} , +y, 3/2-z			
4			
Sb(1)–C(31)	2,117(3)	C(31)Sb(1)C(1)	115,22(11)
Sb(1)–O(1)	2,2505(17)	C(11)Sb(1)C(1)	116,55(9)
Sb(1)–C(1)	2,119(2)	C(21)Sb(1)O(1)	176,38(8)
Sb(1)–C(11)	2,0992(15)	C(51)Sb(2)C(41)	167,09(9)
Sb(1)–C(21)	2,168(3)	C(71)Sb(2)O(3)	154,59(8)
Sb(2)–O(3)	2,3104(17)	C(71)Sb(2)C(7)	125,66(8)
Sb(2)–O(2)	2,1844(17)	C(61)Sb(2)O(2)	157,47(8)
Sb(2)–C(51)	2,169(2)	C(61)Sb(2)C(51)	92,76(10)
Sb(2)–C(71)	2,162(2)	C(61)Sb(2)C(71)	106,18(10)
Sb(2)–C(7)	2,634(2)	C(61)Sb(2)C(7)	128,14(9)
Sb(2)–C(61)	2,162(3)	C(61)Sb(2)C(41)	91,79(10)
Sb(2)–C(41)	2,173(2)	C(41)Sb(2)C(7)	84,92(8)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2117872 для 1, 2121388 для 3, 2121833 для 4; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Выводы

Взаимодействием эквимольных количеств сольвата пентафенилсурьмы ($\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5\text{PhH}$) с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле получена и структурно охарактеризована *бис*(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4]_2$. Уточнено строение трифенилсурьмы и триклинной модификации карбоната тетрафенилсурьмы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

Литература

1. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonydiacetate and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski et al. // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
2. Синтез и строение *бис*(1-адамantanкарбоксилото)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
3. Шарутин, В.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорг. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 902.
4. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
5. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
6. Wittig, G. Pentaphenyl-arsen und Pentaphenyl-antimon / G. Wittig, K. Clauss // Europ. J. Org. Chem. – 1952. – Bd. 577. – S. 26–39. DOI:10.1002/JLAC.19525770104.
7. Wheatley, P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / P.J. Wheatley // J. Chem. Soc. – 1964. – № 718. – P. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718.
8. Beauchamp, A.L. A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. – P. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
9. Brabant, C. Structure Crystalline du Pentaphenylantimone Dans le Solvate Cycljhexanique $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Sb} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{12}$ / C. Brabant, B. Blanck, A.L. Beauchamp // J. Organomet. Chem. – 1974. – V. 82. – P. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
10. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data / B. Lindquist-Kleissler, M. Weng, P. Le Magueres et al. // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – P. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
11. Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *бис*(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 1636–1643.
12. Шарутин, В.В. Синтез и строение N-бензоилглицината тетрафенилсурьмы. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, К.А. Хныкина // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 2. – С. 192–194. DOI: 10.7868/S0044457X16020197.
13. Шарутин, В.В. Синтез и строение фенилпропионатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Котляров // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 525–528. DOI: 10.7868/S0044457X15040236.
14. Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-оксибензоатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1182–1186. DOI: 10.7868/S0044457X14090189.
15. 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.

16. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1194–1198.
17. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого малоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184.
18. 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. DOI: 10.7868/S0132344X14090072.
19. 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
20. Синтез и строение бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 172–176.
21. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
22. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
23. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
24. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – V. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
26. Синтез, строение и реакции μ -оксо-бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 9. – С. 710–716.
27. Карбонат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 1637–1640.
28. Шарутин, В.В. Арильные сурьмаорганические производные трехкоординированного углерода / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 49–55. DOI: 10.31857/S0044457X20010158.
29. Ferguson, G. The Crystal and Molecular Structure of μ -Carbonato-bis(tetraphenylantimony): a System Containing Penta- and Hexacoordinated Antimony / G. Ferguson, D.M. Hawley // Acta Cryst. – 1974. – V. 30. – P. 103–111. DOI: 10.1107/S0567740874002299.
30. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
31. 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.
32. 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.

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

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

Поступила в редакцию 24 декабря 2021 г.

TRIPHENYLANTIMONY AND PENTAPHENYLANTIMONY AS INITIAL COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF PENTAVALENT ANTIMONY PHENYL DERIVATIVES. STRUCTURE OF TRIPHENYLANTIMONY, BIS(3,4-DIFLUOROBENZOATO)TRIPHENYLANTIMONY AND TETRAPHENYLANTIMONY CARBONATE

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In this work, the structure of triphenylantimony (**1**) has been clarified. By the interaction of equimolar amounts of pentaphenylantimony solvate ($\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot 0.5\text{PhH}$, **2**) with 3,4-difluorobenzoic acid in benzene *Bis*(3,4-difluorobenzoato)triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}]_2$ (**3**) has been obtained for structural characterization. The structure of the triclinic modification of tetraphenylantimony carbonate (**4**) has also been clarified. According to the data of X-ray diffraction analysis carried out at 293 K on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (two-coordinate CCD detector, MoK_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator), the crystals are characterized as follows: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Sb}_2$ (**1**), M 706.10; triclinic system, space group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.941(11)$, $b = 11.825(16)$, $c = 13.747(13) \text{ \AA}$; $\alpha = 102.57(5)^\circ$, $\beta = 104.22(5)^\circ$, $\gamma = 108.35(6)^\circ$; $V = 1550(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; crystal size $0.5 \times 0.44 \times 0.11 \text{ mm}$; index ranges $-13 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; reflections collected 37455; independent reflections 6837; R_{int} 0.0252; $GOOF$ 1.121; $R_1 = 0.0257$, $wR_2 = 0.0605$; the largest diff. peak/hole $0.23 / -0.84 \text{ e/\AA}^3$; $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$ (**3**), M 667.24; monoclinic system, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 12.652(5)$, $b = 22.466(10)$, $c = 11.561(5) \text{ \AA}$; $\beta = 120.027(15)^\circ$; $V = 2845(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; crystal size $0.5 \times 0.45 \times 0.12 \text{ mm}$; index ranges $-16 \leq h \leq 16$, $-28 \leq k \leq 28$, $-14 \leq l \leq 14$; reflections collected 27275; independent reflections 3163; R_{int} 0.029; $GOOF$ 1.107; $R_1 = 0.0372$, $wR_2 = 0.1058$; the largest diff. peak/hole $1.61 / -0.53 \text{ e/\AA}^3$; $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sb}_2$ (**4**), M 920.31; triclinic system, space group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.093(4)$, $b = 13.994(5)$, $c = 15.665(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 73.917(15)^\circ$, $\beta = 79.76(2)^\circ$, $\gamma = 74.312(15)^\circ$; $V = 2034.0(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; crystal size $0.26 \times 0.22 \times 0.05 \text{ mm}$; index ranges $-12 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-20 \leq l \leq 20$; reflections collected 50553; independent reflections 9006; R_{int} 0.0333; $GOOF$ 1.066; $R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0522$; the largest diff. peak/hole $0.77 / -0.43 \text{ e/\AA}^3$. The antimony atoms in **3** have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions (the OSbO angle is $174.13(12)^\circ$, the Sb–C and Sb–O distances are $2.101(3)$ – $2.118(4) \text{ \AA}$ and $2.118(3) \text{ \AA}$). The structural organization in crystals **3** and **4** is due to weak intermolecular contacts of the $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ type, 2.49 and 2.56 \AA , respectively. Complete tables of atom coordinates, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2117872 for **1**, No. 2121388 for **3**, No. 2121833 for **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: solvate, pentaphenylantimony, benzene, bis(3,4-difluorobenzoato triphenylantimony), synthesis, structure, triphenylantimony, tetraphenylantimony carbonate, X-ray diffraction analysis

References

1. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonydiacetate and pentaphenylantimony. *Ohio J. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Molokova O.V., Nevmeshkina L.A., Senchurin V.S. Bis(1-adamantanecarboxylato)triphenylantimony: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 1242–1248. DOI: 10.1134/s0036023608080160.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Salicylaldoximates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 832–837. DOI: 10.1134/s0036023612010226.

4. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
5. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
6. Wittig G., Clauss K. Pentaphenyl-arsen und Pentaphenyl-antimon. *Europ. J. Org. Chem.*, 1952, Bd. 577, S. 26–39. DOI: 10.1002/JLAC.19525770104.
7. Wheatley P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony. *J. Chem. Soc.*, 1964, no. 718, pp. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718
8. Beauchamp A.L., Bennett M.J., Cotton F.A. A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, pp. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
9. Brabant C., Blanck B., Beauchamp A.L. Structure Crystalline du Pentaphenylantimone Dans le Solvate Cyclhexanique (C₆H₅)₅Sb · ½ C₆H₁₂. *J. Organomet. Chem.*, 1974, vol. 82, pp. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
10. Lindquist-Kleissler B., Weng M., Le Magueres P., George G.N., Johnstone T.C. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, pp. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
11. 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.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khnykina K. A. Tetraphenylantimony N-Benzoylglycinate: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 180–182. DOI: 10.1134/s0036023616020194.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Phenylpropiolates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 4, pp. 465–468. DOI: 10.1134/s0036023615040221.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony and Triphenylantimony 4-Oxybenzoates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 951–955. DOI: 10.1134/s0036023614090174.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mel'nikova L.G., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Y.T. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Phthalate. *Russ. Chem. Bull.*, 1996, vol. 45, no. 8, pp. 1977–1980. DOI: 10.1007/bf01457791.
16. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid: Syntheses and Structures. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1110–1114. DOI: 10.1134/S0036023608070206
17. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogenmalonate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 2, pp. 115–118. DOI: 10.1134/s003602361402017x.
18. 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. 643–647. DOI: 10.1134/s1070328414090073.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. Interaction of Pentaphenylantimony with Acetylenedicarboxylic Acid. Molecular Structure of Bis(tetraphenylantimony) Acetylenedicarboxylate. *Bull. SUSU. Ser. Chem.*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 17–22. DOI: 10.14529/chem150403.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Alyab'eva E.A., Kukharev Yu.A., Molokova O.V., Akimova T.I., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Bis-μ-[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 3, pp. 159–163. DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4.
21. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.

22. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedineniy* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
23. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, vol. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Platonova T.P., Nasonova N.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko S.S. μ -Oxo-Bis(Tetraphenylantimony): Synthesis, Structure, and Reactions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2001, vol. 27, no. 9, pp. 669–675. DOI: 10.1023/A:1017909824029.
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaidulin A.T., Litvinov I.A. Tetraphenylantimony Carbonate. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 10, pp. 1550–1553. DOI: 10.1023/a:1013938600798
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Arylantimony Derivatives of Three-Coordinated Carbon. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 45–51. DOI: 10.1134/S0036023620010155.
29. Ferguson G., Hawley D.M. The Crystal and Molecular Structure of μ -Carbonato-bis(tetraphenylantimony): a System Containing Penta- and Hexacoordinated Antimony. *Acta Cryst.*, 1974, vol. 30, pp. 103–111. DOI: 10.1107/S0567740874002299.
30. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998
31. 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.
32. 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.

Received 24 December 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Трифенилсурьма и пентафенилсурьма – исходные соединения в синтезе фенильных производных пентавалентной сурьмы. строение трифенилсурьмы, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 14–24. DOI: 10.14529/chem220202

FOR CITATION

Efremov A.N., Sharutin V.V. Triphenylantimony and Pentaphenylantimony as Initial Compounds in the Synthesis of Pentavalent Antimony Phenyl Derivatives. Structure of Triphenylantimony, Bis(3,4-Difluorobenzoato)Triphenylantimony and Tetraphenylantimony Carbonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 14–24. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220202

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЛЬВАТА 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА ТЕТРА(*пара*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С АЦЕТОНОМ

Н.М. Тарасова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств пента-*пара*-толилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в бензоле с последующей перекристаллизацией из водного ацетона получен и структурно охарактеризован сольват 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)сурьмы с ацетоном $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD- детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристалла **1** [$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_8\text{SSb}$, M 791,50; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 23,232(13)$, $b = 13,522(9)$, $c = 23,812(15)$ Å; $\beta = 102,22(3)$ град.; $V = 7311(8)$ Å³; размер кристалла 0,4×0,14×0,07 мм; интервалы индексов отражений $-34 \leq h \leq 34$, $-19 \leq k \leq 19$, $-35 \leq l \leq 31$; всего отражений 111477; независимых отражений 12261; R_{int} 0,0870; $GOOF$ 1,009; $R_1 = 0,0411$, $wR_2 = 0,0710$; остаточная электронная плотность 0,37/−0,68 e/Å³], атомы сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию (CSbC 99,85(9)–123,74(9)°), однако присутствует координация одного из атомов кислорода сульфогруппы с центральным атомом металла (расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}$ составляет 2,814(4) Å), поэтому правильнее считать координацию центрального атома металла тригонально-бипирамидальной (аксиальный угол $\text{O}(1)\text{Sb}(1)\text{C}(11)$ 172,78(8)°, экваториальные углы составляют 123,74(8), 114,60(8), 102,92(8)°. Длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ в **1** изменяются в узком интервале значений (2,091(2)–2,111(2) Å). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2,25–2,69 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2123785; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: 2,4-динитробензолсульфоновая кислота, пента(*пара*-толил)сурьма, ацетон, сольват, 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

К настоящему времени известны две обзорные работы, в которых описаны методы синтеза [1] и особенности строения арильных соединений сурьмы [2]. Из всех органических соединений сурьмы менее всего представлены ее сульфонатные производные, среди которых следует выделить сульфонаты тетраарилсурьмы $\text{Ar}_4\text{SbOSO}_2\text{R}$, преимущественно получаемые из пентаарилсурьмы и кислоты [3–13]. Продолжая исследования в указанном направлении в настоящей работе описаны синтез и кристаллическое строение сольвата 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*пара*-толил)сурьмы с ацетоном.

Экспериментальная часть

Синтез сольвата 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*пара*-толил)сурьмы с ацетоном (1**).** К раствору 0,073 г (0,13 ммоль) пента-*пара*-толилсурьмы в 10 мл бензола прибавляли 0,032 г (0,13 ммоль) 2,5-динитробензолсульфоновой кислоты и нагревали до образования прозрачного раствора, через 24 ч растворитель испаряли при комнатной температуре, остаток перекристаллизовывали из смеси вода – ацетон 10:2. Получили 0,065 г (68 %) прозрачных бесцветных кристаллов **1** с т. разл. 88 °С. Найдено: С 56,02; Н 4,72; $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_8\text{SSb}$. Вычислено: С 56,10; Н 4,67.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

ИК-спектр, (ν , см^{−1}): 3101, 3047, 2918, 1707, 1593, 1548, 1525, 1497, 1396, 1352, 1263, 1213, 1188, 1112, 1068, 1028, 902, 806, 800, 748, 740, 663, 632, 584, 565, 551, 532, 482, 466, 420.

Химия элементоорганических соединений

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены с помощью программ SHELXL/PC [15], OLEX2 [16]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Соединение 1
Формула	C ₃₇ H ₃₇ N ₂ O ₈ SSb
<i>M</i>	791,50
<i>T</i> , К	293
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	23,232(13)
<i>b</i> , Å	13,522(9)
<i>c</i> , Å	23,812(15)
α, °	90,00
β, °	102,22(3)
γ, °	90,00
<i>V</i> , Å ³	7311(8)
<i>Z</i>	8
ρ(выч.), г/см ³	1,438
μ, мм ⁻¹	0,864
<i>F</i> (000)	3232,0
Размер кристалла, мм	0,4 × 0,14 × 0,07
Область сбора данных по 2θ, град.	6–63,34
Интервалы индексов отражений	–34 ≤ <i>h</i> ≤ 34, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Измерено отражений	111477
Независимых отражений	12261
<i>R</i> _{int}	0,0870
Переменных уточнения	448
GOOF	1,009
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0411, <i>wR</i> ₂ = 0,0710
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0998, <i>wR</i> ₂ = 0,0841
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,37/–0,68

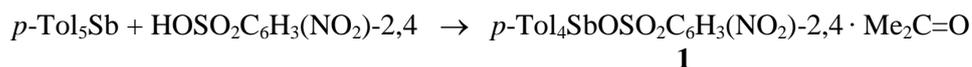
Таблица 2
Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb(1)–C(31)	2,100(2)	O(1)Sb(1)C(11)	172,78(8)
Sb(1)–C(21)	2,091(2)	C(21)Sb(1)C(31)	123,74(8)
Sb(1)–C(11)	2,111(2)	C(21)Sb(1)C(11)	102,92(8)
Sb(1)–C(1)	2,095(2)	C(21)Sb(1)C(1)	107,81(9)
Sb(1)···O(1)	2,814(4)	C(1)Sb(1)C(31)	114,60(8)
S(1)–O(1)	1,4488(17)	C(1)Sb(1)C(11)	105,21(10)
S(1)–O(3)	1,4360(18)	O(1)S(1)C(41)	105,01(10)
S(1)–O(2)	1,4380(18)	O(3)S(1)O(1)	113,53(11)
S(1)–C(41)	1,799(2)	O(3)S(1)O(2)	114,17(11)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2123785; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Найдено, что продуктом реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в бензоле является 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)сурьмы, который выделяли из реакционной смеси после перекристаллизации из водного ацетона в виде сольвата $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ (**1**):



Бесцветные прозрачные кристаллы **1** устойчивы к действию влаги и кислорода воздуха, растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане. В ИК-спектре сульфоната **1** присутствуют характерные для сульфопроизводных полосы R-SO₂-OR группы при 1188 см⁻¹ и очень сильная полоса S=O группы при 1213 см⁻¹. Ряд интенсивных сигналов в интервале 1352–1593 см⁻¹ относится к колебаниям нитро-групп [17]. Полосы валентных колебаний Sb-O и Sb-C связей располагаются при 420 см⁻¹ и 482 см⁻¹ соответственно [18].

По данным РСА, атомы сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию (CSbC 99,85(9)°–123,74(9)°), однако присутствие координации атома кислорода сульфогруппы с центральным атомом металла (расстояние Sb⋯O составляет 2,814(4) Å, что значительно больше суммы ковалентных радиусов указанных атомов (2,14 Å [19]), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å [20]), предполагает считать координацию центрального атома металла тригонально-бипирамидальной (аксиальный угол O(1)Sb(1)C(11) 172,78(8)°, экваториальные углы составляют 123,74(8)°, 114,60(8)°, 102,92(8)°) (рис. 1).

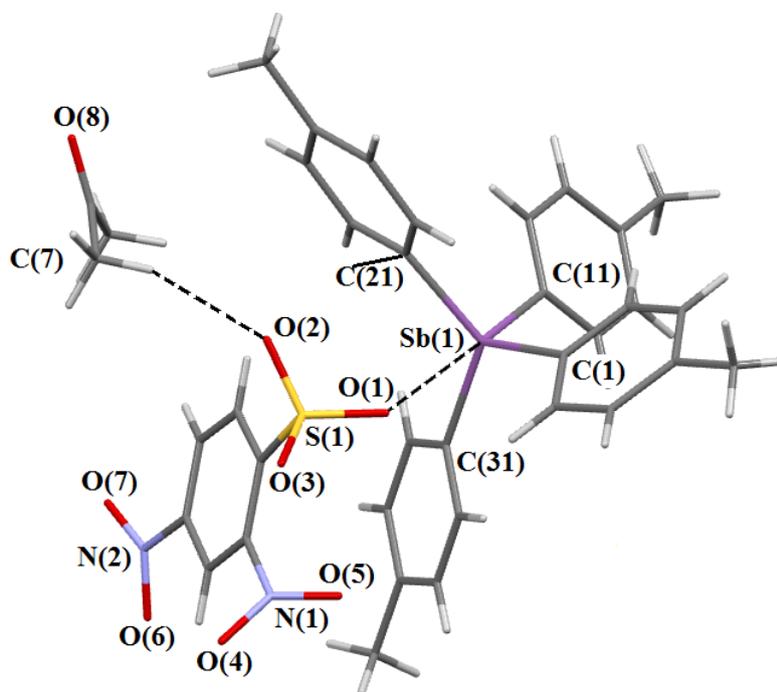


Рис. 1. Строение соединения **1**

Геометрия 2,4-динитробензолсульфонатного лиганда определяется в том числе наличием короткого контакта O(3)⋯O(5) (2,85 Å, при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,02 Å [20]), который, в свою очередь, препятствует более тесной координации лиганда с атомом сурьмы. Расстояния Sb–C в **1** изменяются в узком интервале значений (2,091(2)–2,111(2) Å), длины связей

S–O в сульфонатных группах **1** варьируют в интервале 1,4360(18)–1,4488(17) Å, что сравнимо с аналогичными расстояниями, наблюдаемыми в сульфонатных производных сурьмы иного строения [21–27]. Кристаллическая ячейка содержит восемь молекул сульфоната **1**, расположенных в ее объеме, и восемь молекул сольватного растворителя, располагающихся парами между молекулами соединения **1** и образующих своеобразные каналы в кристаллической решетке (рис. 2).

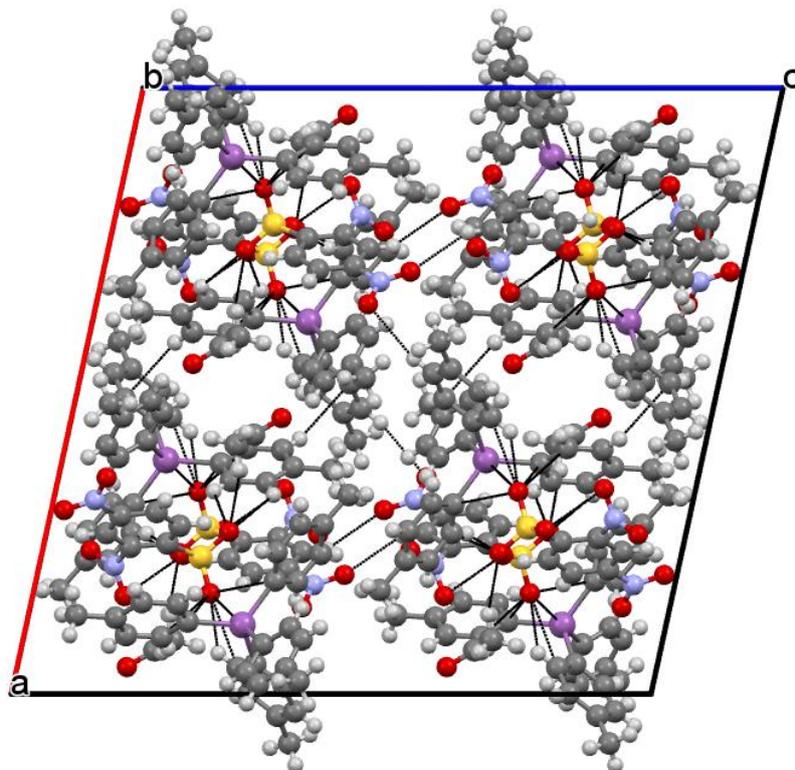


Рис. 2. Вид кристаллической решетки сульфоната **1** вдоль оси *b*

Структурная организация кристалла **1** формируется за счет слабых межмолекулярных контактов типа O··H–C 2,25–2,69 Å, а также π-стекинг-эффекта параллельно расположенных толильных заместителей и нитробензольных колец сульфонатных лигандов.

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(*para*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в бензоле приводит к образованию 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*para*-толил)сурьмы, который после перекристаллизации из водного ацетона выделен в виде сольвата $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-}2,4 \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ с тригонально-бипирамидальной координацией центрального атома металла, координированный одним из атомов кислорода сульфонатной группы.

Литература

1. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
2. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
3. Ruther, R. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 295, № 1. – P. 21–27. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2
4. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. хим. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1531–1535.

5. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С. 1979–1981.
6. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1311–1314.
7. Синтез и строение новых кристаллических модификаций 4-метилбензолсульфонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, В.С. Сенчурин и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28. – С. 577.
8. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 336–340.
9. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3
10. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
11. Шарутин, В.В. Кристаллические модификации бензолсульфоната тетра-*пара*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 11. – С. 1454–1457. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044457X13110196>
12. Pan, B. [Sb(C₆F₅)₄][B(C₆F₅)₄]: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds / B. Pan, F.P. Gabbai // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 27. – P. 9564–9567. doi 10.1021/ja505214m
13. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of Ph₄Sb(OTf) and Ph₃Sb(OTf)₂ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem.-Eur. J. – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. 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.
16. 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.
17. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
18. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of [Ph₃Sb{ON=C(Me)C₅H₄N-2}]}₂ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – V. 21, I. 23, P. 2387–2392. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)01155-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)01155-5)
19. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
20. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, Iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
21. Синтез и строение μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 89–94.
22. Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 380–384. DOI: 10.1023/A:1024945617228
23. Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of Tri(*meta*-tolyl)antimony Bis(benzenesulfonate) / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2015. – V. 7, № 4. – P. 93–97. DOI: 10.14529/chem150412
24. Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309.

25. Rütther, R. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl Disulfonates / R. Rütther, F. Huber, H. Preut // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1987. – V. 26, № 9. – P. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.

26. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2018. – Т. 63. № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.

27. Cambridge Crystallographic Data Center, 2021.

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: tarasovanm@susu.ru

Поступила в редакцию 21 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220203

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE ACETONE SOLVATE OF TETRA(*para*-TOLYL)ANTIMONY 2,4-DINITROBENZENESULFONATE

N.M. Tarasova, tarasovanm@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By the interaction of equimolar amounts of penta-*para*-tolylantimony with 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid in benzene, followed by recrystallization from aqueous acetone, the tetra-(*para*-tolyl)antimony 2,4-dinitrobenzenesulfonate acetone solvate $\text{To}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot 2.4 \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ (**1**) was obtained and structurally characterized. According to X-ray diffraction analysis of crystal **1** [$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_8\text{SSb}$, M 791.50; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 23.232(13)$, $b = 13.522(9)$, $c = 23.812(15)$ Å; $\beta = 102.22(3)$ degrees.; $V = 7311(8)$ Å³; crystal size $0.4 \times 0.14 \times 0.07$ mm; reflection index intervals $-34 \leq h \leq 34$, $-19 \leq k \leq 19$, $-35 \leq l \leq 31$; total reflections 111477; independent reflections 12261; R_{int} 0.0870; GOOF 1.009; $R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.0710$; residual electron density $0.37/-0.68$ e/Å³] performed by an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K, the antimony atoms have a distorted tetrahedral coordination (the CSbC angles are $99.85(9)^\circ$ – $123.74(9)^\circ$). However, due to the coordination of one of the sulfo group oxygen atoms with the central metal atom (the Sb \cdots O distance is 2.814(4) Å) it is more correct to consider the coordination of the central metal atom as trigonal-bipyramidal (axial angle O(1)Sb(1)C(11) $172.78(8)^\circ$, the equatorial angles are $123.74(8)$, $114.60(8)$, $102.92(8)^\circ$). The Sb–C bond lengths in compound **1** vary in a narrow interval (2.091(2)–2.111(2) Å). The structural organization in crystal **1** is caused by weak intermolecular contacts of the O \cdots H–C type, 2.25–2.69 Å. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structure **1** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 2123785; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid, penta(*para*-tolyl)antimony, acetone solvate, tetra(*para*-tolyl)antimony 2,4-dinitrobenzenesulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012
2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p. (in Russ.)

3. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no 1, pp. 21–27. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2
4. 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.)
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova V.A., Chasika A.N., Bel'skiy V.K. [Synthesis and Structure of 4-Methylbenzenesulfonate Tetra-*para*-tolylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no 12, pp. 1979–1981. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova V.A., Kovaleva T.A., Bel'skiy V.K. [Synthesis and Structure of 2,4-Dimethylbenzenesulfonate Tetraphenylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no 8, pp. 1311–1314. (in Russ.)
7. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Senchurin V.S., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Synthesis and Structure of New Crystal Modification of Tetraphenylantimony 4-Methylbenzenesulfonate. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no 8, pp. 540–543. DOI: 10.1023/a:1019749427770
8. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Ivanenko T. K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S. Tetra-*p*-Tolylantimony 4-Methylbenzenesulfonate: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no 5, pp. 336–340. DOI: 10.1023/a:1023667500059
9. 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, pp. 13–22. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3
10. 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.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Crystalline Modifications of Tetra-(*p*-tolyl)antimony Benzene sulfonate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no 11, pp. 1302–1305.
12. Pan B., Gabbai F.P. [Sb(C₆F₅)₄][B(C₆F₅)₄]: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no 27, pp. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m
13. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., Mc Donald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of Ph₄Sb(OTf) and Ph₃Sb(OTf)₂ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.*, 2015, vol. 21, no 21, pp. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. 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.
16. 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.
17. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
18. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of [Ph₃Sb{ON=C(Me)C₃H₄N-2}]. *Polyhedron*, 2002, vol. 21, no. 23, pp. 2387–2392. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01155-5
19. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J
20. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
21. 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.

22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Panova L.P., Fukin G.K., Zakharov L.N. Synthesis and Structure of Triarylantimony Bis(arenesulfonates). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, no. 3, pp. 354–357. DOI: 10.1023/A:1024945617228.

23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri(meta-tolyl)antimony Bis(benzene-sulfonate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 93–97. DOI: 10.14529/chem150412

24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K. [Synthesis and Structure of Tri(orthotolyl)antimony Bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2017, vol. 9, no. 3, pp. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309 (in Russ.).

25. R  ther R., Huber F., Preut H. Nonaphenyltristiboxane-1,5-diyl Disulfonates. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, vol. 26, no 9, pp. 906–907. DOI: 10.1002/anie.198709061.

26. 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.

27. Cambridge Crystallographic Data Center, 2021.

Received 21 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тарасова, Н.М. Синтез и строение сольвата 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*пара*-толил)сурьмы с ацетоном / Н.М. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 25–32. DOI: 10.14529/chem220203

FOR CITATION

Tarasova N.M. Synthesis and Structure of the Acetone Solvate of Tetra(*para*-tolyl)antimony 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 25–32. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220203

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАМФОРА-10-СУЛЬФОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

В.В. Красносельская

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и камфора-10-сульфоновой кислоты в бензоле получен и структурно охарактеризован сольват камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot [\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристалла **1** [$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2$, M 1479,07; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,545(13)$, $b = 11,632(13)$, $c = 31,59(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 80,24(3)$ град., $\beta = 80,73(3)$ град., $\gamma = 66,65(6)$ град.; $V = 3487(7) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,42 \times 0,24 \times 0,23$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-40 \leq l \leq 40$; всего отражений 106218; независимых отражений 15316; R_{int} 0,1156; $GOOF$ 1,129; $R_1 = 0,1301$, $wR_2 = 0,3246$; остаточная электронная плотность $1,59/-3,29 \text{ e/\AA}^3$]. В кристалле присутствуют молекулы аренсульфоната тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO $178,1(5)$, расстояние Sb-O составляет $2,495(12) \text{ \AA}$), наряду с тетраэдрическими катионами тетрафенилстибония, камфора-10-сульфонатными анионами и сольватными молекулами бензола. Длины связей Sb-C и S-O в молекуле **1** изменяются в интервалах $2,071(18)$ – $2,124(17) \text{ \AA}$ и $1,449(13)$ – $1,485(12) \text{ \AA}$. Тетраэдрические катионы тетрафенилстибония несколько искажены [CSbC $99,0(6)^\circ$ – $119,0(6)^\circ$, расстояния Sb-C равны $2,088(14)$ – $2,175(17) \text{ \AA}$], длины связей S-O в анионах составляют $1,425(13)$ – $1,476(11) \text{ \AA}$. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{S=O} \cdots \text{H-C}$ ($2,34$ – $2,68 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: камфора-10-сульфоновая кислота, пентафенилсурьма, камфора-10-сульфонат тетрафенилсурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Методы синтеза и особенности строения арильных соединений сурьмы систематизированы и описаны в обзоре [1] и монографии [2]. Из органических производных сурьмы(V), безусловно, наименее распространены и разнообразны соединения общей формулы Ar_4SbX , которые со структурной точки зрения интересны тем, что характер связывания сурьмы с группой X может сильно различаться. Так, в гидрокситетрафенилсурьме Ph_4SbOH длина связи Sb-O равна $2,048 \text{ \AA}$ [3], в метокситетрафенилсурьме $\text{Ph}_4\text{SbOCH}_3$ – $2,061 \text{ \AA}$ [4], в бензилокситетрафенилсурьме $\text{Ph}_4\text{SbOCH}_2\text{Ph}$ – $2,092 \text{ \AA}$ [5], что близко к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров связи. В других соединениях подобного состава связь Sb-X характеризуется как координационная, поскольку указанное расстояние существенно превышает сумму ковалентных радиусов атомов, например, в нитрате тетра(*nara*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbNO}_3$ оно составляет $2,680 \text{ \AA}$ [6], в бензоилцианамиде тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbN}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ расстояние Sb-N равно $2,67 \text{ \AA}$ [7]. И наконец, существуют ионные соединения, состоящие из катионов $[\text{Ar}_4\text{Sb}]^+$ и анионов X^- , в которых отрицательный заряд делокализован (например, кислый сульфат тетрафенилсурьмы, хлорат тетрафенилсурьмы, перхлорат тетрафенилсурьмы и др. [2]).

Аренсульфоновые кислоты относятся к сильным кислотам (по кислотности сравнимы с серной кислотой). Неплоское тетраэдрическое строение сульфогруппы исключает π, π -сопряжение с бензольным ядром. Взаимодействие является индукционным и приводит к тому, что электрофильная сульфогруппа вызывает смещение электронов ароматического ядра. Наличие трех атомов кислорода обеспечивает эффективную делокализацию заряда в группе SO_3 и стабилизацию аниона,

Химия элементоорганических соединений

поэтому связь Sb–O в аренсульфонатах тетраарилсурьмы Ar_4SbOSO_2R имеет ионный характер. Расположение катиона и аниона в кристаллической ячейке, а также расстояние $Sb \cdots O$ (при наличии координации аниона и катиона) определяется влиянием факторов, обеспечивающих минимум энергии кристаллической решетки в целом [8–18].

Настоящая работа посвящена синтезу и установлению строения сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $Ph_4SbOSO_2C_{10}H_{15}O \cdot [Ph_4Sb]^+ [OSO_2C_{10}H_{15}O]^- \cdot 2PhH$ (**1**).

Экспериментальная часть

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температура плавления измерена на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [19]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [20] и OLEX2 [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(H) = 1,2 U_{\text{эКВ}}(C)$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Синтез сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом $Ph_4SbOSO_2C_{10}H_{15}O \cdot [Ph_4Sb]^+ [OSO_2C_{10}H_{15}O]^- \cdot 2PhH$ (1**).** Смесь 0,357 г (0,7 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,163 г (0,7 ммоль) камфора-10-сульфоновой кислоты в 15 мл бензола нагревали до образования прозрачного раствора, добавляли 2 мл октана и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. При концентрировании раствора выделялись кристаллы, которые сушили и взвешивали. Получили 0,464 г (84 %) неокрашенных кристаллов **1** с т. разл. $201\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3852, 3625, 3466, 2940, 2360, 1743, 1417, 1396, 1283, 1260, 1217, 1212, 1183, 1160, 1112, 1070, 1044, 966, 850, 808, 795, 770, 710, 694, 688, 621, 612, 588, 520, 507, 492, 428.

Найдено, %: С 64,79; Н 5,62. Для $C_{80}H_{82}O_8S_2Sb_2$. Вычислено, %: С 64,90; Н 5,54.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Формула	$C_{80}H_{82}O_8S_2Sb_2$
M	1479,07
T , К	293
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P-1$
a , \AA	10,545(13)
b , \AA	11,632(13)
c , \AA	31,59(3)
α , $^{\circ}$	80,24(3)
β , $^{\circ}$	80,73(3)
γ , $^{\circ}$	66,65(6)
V , \AA^3	3487(7)
Z	2
ρ (выч.), г/см^3	1,409
μ , мм^{-1}	0,891

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
$F(000)$	1520,0
Размер кристалла, мм	0,42 × 0,24 × 0,23
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,82–55,666
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -40 \leq l \leq 40$
Измерено отражений	106218
Независимых отражений	15316
R_{int}	0,1156
Переменных уточнения	865
GOOF	1,129
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1301, wR_2 = 0,3246$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1666, wR_2 = 0,3398$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,59/–3,29

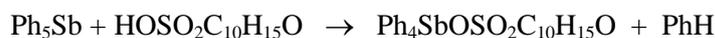
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–C(11)	2,099(16)	O(1)Sb(1)C(21)	178,1(5)
Sb(1)–C(31)	2,077(14)	C(11)Sb(1)C(21)	98,6(6)
Sb(1)–C(21)	2,124(17)	C(31)Sb(1)C(11)	114,5(6)
Sb(1)–C(1)	2,071(18)	C(31)Sb(1)C(21)	100,5(6)
Sb(1)–O(1)	2,495(12)	C(11)Sb(1)C(1)	120,5(7)
S(1)–O(1)	1,485(12)	C(1)Sb(1)C(31)	117,1(8)
S(1)–O(2)	1,450(11)	C(1)Sb(1)C(21)	99,0(7)
S(1)–O(3)	1,449(13)	C(1)Sb(1)O(1)	82,4(7)
Sb(2)–C(61)	2,102(14)	C(61)Sb(2)C(51)	99,0(6)
Sb(2)–C(41)	2,088(14)	C(41)Sb(2)C(61)	114,4(6)
Sb(2)–C(51)	2,175(17)	C(41)Sb(2)C(51)	100,0(6)
Sb(2)–C(71)	2,090(12)	C(41)Sb(2)C(71)	118,3(6)
S(2)–O(5)	1,476(11)	C(71)Sb(2)C(61)	119,0(6)
S(2)–O(7)	1,429(13)	C(71)Sb(2)C(51)	100,0(6)
S(2)–O(6)	1,425(13)	O(5)S(2)C(110)	106,8(7)

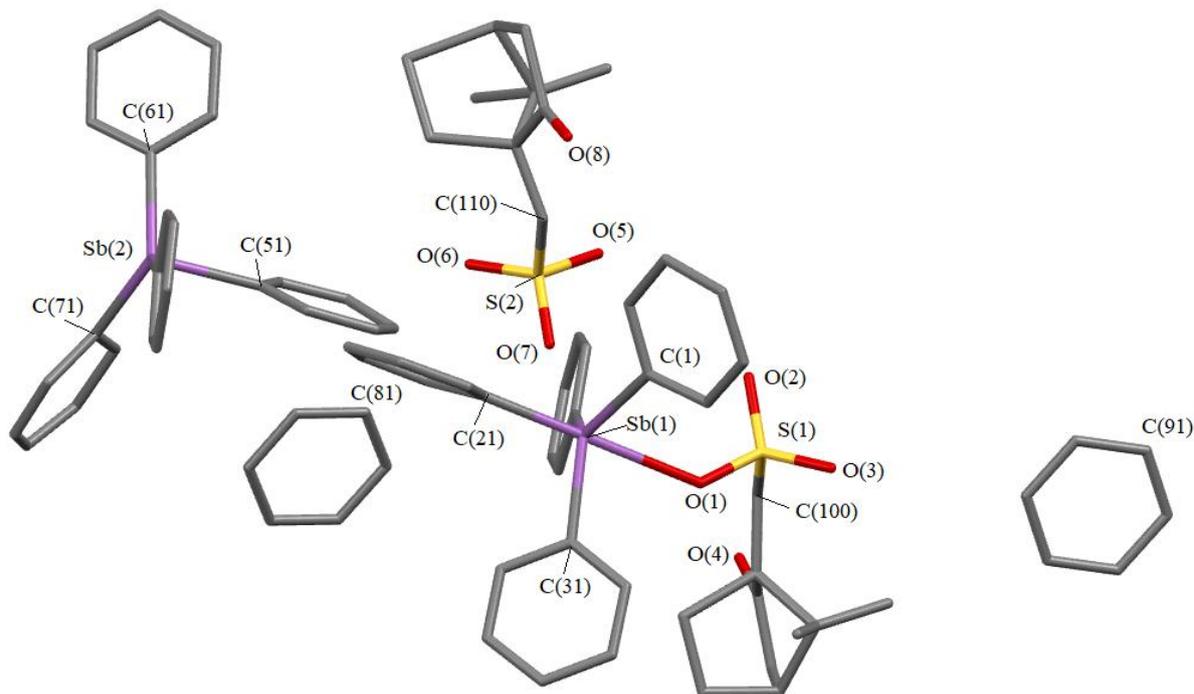
Обсуждение результатов

Найдено, что продуктом реакции пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой кислотой в бензоле является камфора-10-сульфонат тетрафенилсурьмы, который выделен из реакции в форме сольвата с бензолом $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot [\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- \cdot 2\text{PhH}$ (**1**) с выходом 84 %:



Бесцветные прозрачные кристаллы, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимые в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане, выделялись из реакционной смеси в течение 24 ч.

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют молекулы аренсульфоната тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO равен 178,1(5)°, расстояние Sb–O составляет 2,495(12) Å, что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов кислорода и сурьмы (2,14 Å [22], но меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å [23]), наряду с тетраэдрическими катионами тетрафенилстибония, камфора-10-сульфонатными анионами и сольватными молекулами бензола (см. рисунок).



Строение соединения **1**

Длины связей Sb–C и S–O в молекуле **1** изменяются в интервалах 2,071(18)–2,124(17) Å и 1,449(13)–1,485(12) Å. Тетраэдрические катионы тетрафенилстибония несколько искажены [CSbC 99,0(6)°–119,0(6)°, расстояния Sb–C равны 2,088(14)–2,175(17) Å], длины связей S–O в анионах составляют 1,425(13)–1,476(11) Å. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа S=O···H–C 2,34–2,68 Å.

Известно, что ИК-спектры сульфоновых кислот содержат характерные полосы поглощения: 1260–1150 см⁻¹ (сильная полоса) и 1080–1010 см⁻¹ (полоса средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Отмечено, что первая из этих полос обычно расщепляется, а положение полосы в интервале 1080–1010 см⁻¹ практически не зависит от строения кислоты. ИК-спектры комплекса **1** также содержат характерные для сульфогрупп полосы поглощения: 1260 см⁻¹, 1112 см⁻¹ и 1044 см⁻¹. Очевидно, что смещение последней полосы в сторону меньших частот предполагает удлинение связей S=O и выравнивание трех связей в группе SO₃, что и наблюдается в аренсульфонатном анионе (длины связей S–O составляют 1,485(12), 1,476(11), 1,450(11), 1,449(13), 1,429(13), 1,425(13) Å). В ИК-спектре присутствует характерное колебание для C=O полос поглощения 1750–1700 см⁻¹ (сильная полоса).

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой кислотой в бензоле приводит к образованию сольвата камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы, в кристалле которого имеются молекулы, ионные пары и сольватные молекулы бензола. Тетраэдрическая координация атома сурьмы в катионе искажена, в молекулах атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомов кислорода сульфонатной группы в аксиальном положении.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за помощь в работе над публикацией и рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1**.

Литература

1. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
3. Beauchamp, A.L. Molecular Structure of Tetraphenylantimony Hydroxide / A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, № 2. – P. 297–301. DOI: org/10.1021/ja01030a015.
4. Crystal and Molecular Structures of Methoxytetraphenylantimony and Dimethoxytriphenylantimony / K. Shen, W.E. McEwen, S.J. La Placa et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 7. – P. 1718–1723. DOI: org/10.1021/ja01009a009.
5. Взаимодействие пентафенилфосфорана с параформом / В.В. Жидков, В.В. Шарутин, В.К. Бельский и др. // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 2. – С. 251–256.
6. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
7. Пономарева, В.В. Бензоилцианамиды органических производных олова(IV) и сурьмы(V) / В.В. Пономарева, К.В. Домасевич, В.В. Скопенко // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 11. – С. 1863–1868.
8. Ruther, R. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystall Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 295, № 1. – P. 21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2.
9. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. хим. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1531–1535.
10. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*p*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С. 1979–1981.
11. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1311–1314.
12. Синтез и строение новой кристаллической модификации 4-метилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.С. Сенчурин и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 577–580.
13. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 336–340.
14. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
15. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
16. Шарутин, В.В. Кристаллические модификации бензолсульфоната тетра-*para*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 11. – С. 1454–1457. DOI: 10.7868/S0044457X13110196.
17. Pan, B. [Sb(C₆F₅)₄][B(C₆F₅)₄]: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds / B. Pan, F.P. Gabbai // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 27. – P. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of Ph₄Sb(OTf) and Ph₃Sb(OTf)₂ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem.-Eur. J. – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7912. DOI: org/10.1002/chem.201406469.
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.

21. 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.

22. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

23. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Красносельская Вероника Валерьевна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Kveronikavalerevna@mail.ru

Поступила в редакцию 10 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220204

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY CAMPHOR-10-SULFONATE

V.V. Krasnoselskaya, Kveronikavalerevna@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylantimony camphor-10-sulfonate solvate with benzene $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^- 2\text{PhH}$ (**1**) has been obtained by interaction of equimolar quantities of pentaphenylantimony and camphor-10-sulfonic acid in benzene; then it has been structurally characterized. According to X-ray structural analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD – detector, MoK_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator), crystal **1** has the following parameters: $[\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_2]$, M 1479.07; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 10.545(13)$, $b = 11.632(13)$, $c = 31.59(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 80.24(3) \text{ deg.}$, $\beta = 80.73(3) \text{ deg.}$, $\gamma = 66.65(6) \text{ deg.}$; $V = 3487(7) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.42 \times 0.24 \times 0.23 \text{ mm}$; reflection index intervals $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-40 \leq l \leq 40$; total reflections 106218; independent reflections 15316; R_{int} 0.1156; $GOOF$ 1.129; $R_1 = 0.1301$, $wR_2 = 0.3246$; residual electron density $1.59/-3.29 \text{ e/\AA}^3$. The tetraphenylantimony arenesulfonate molecules are present in the crystal, in which the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the carbon and oxygen atoms in axial positions (the CSbO angle is $178.1(5)$, the Sb–O distance is $2.495(12) \text{ \AA}$), along with the tetrahedral tetraphenylstibonium cations, the camphor-10-sulfonate anions, and the solvating molecules of benzene. The Sb–C and S–O bond lengths in molecule **1** vary in intervals of $2.071(18)$ – $2.124(17) \text{ \AA}$ and $1.449(13)$ – $1.485(12) \text{ \AA}$. The tetrahedral tetraphenylstibonium cations are slightly distorted [the CSbC angles are $99.0(6)$ – $119.0(6)$, the Sb–C distances are $2.088(14)$ – $2.175(17) \text{ \AA}$], the S–O bonds in anions are $1.425(13)$ – $1.476(11) \text{ \AA}$. The structural organization in crystal **1** is caused by weak intermolecular contacts of the $\text{S=O} \cdots \text{H-C}$ type (2.34 – 2.68 \AA). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structure **1** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2120418; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: camphor-10-sulfonic acid, pentaphenylantimony, tetraphenylantimony camphor-10-sulfonate, synthesis, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, p. 663. DOI: org/10.1134/S1070328420100012.

2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p. (in Russ.).
3. Beauchamp A.L., Bennett M.J., Cotton F.A. Molecular Structure of Tetraphenylantimony Hydroxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, no. 2, pp. 297–301. DOI: org/10.1021/ja01030a015.
4. Shen K., McEwen W.E., La Placa S.J., Hamilton W.C., Wolf A.P. Crystal and Molecular Structures of Methoxytetraphenylantimony and Dimethoxytriphenylantimony. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 7, pp. 1718–1723. DOI: org/10.1021/ja01009a009.
5. Zhidkov V.V., Sharutin V.V., Belsky V.K., Magomedova N.S. [Interaction of Pentaphenylphosphorane with Paraform]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1995, vol. 65, no. 2, pp. 251–256. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Y., Starichenko V.F., Fokin 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. 423–427. DOI: 10.1023/A:1011335724711.
7. Ponomareva V.V., Domasevich K.V., Skopenko V.V. [Benzoylcyanamides of Organic Derivatives of Tin(IV) and Antimony(V)]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1995, vol. 40, no. 11, pp. 1836–1868. (in Russ.)
8. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no. 1, pp. 21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. Tetra- and Triphenylantimony Sulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1438–1442.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kharsika A.N., Bel'skii V.K. Synthesis and Structure of Tetra-*p*-Tolylantimony *p*-Toluenesulfonate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 12, pp. 1892–1894.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kovaleva T.A., Bel'sky V.K. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 2,4-Dimethylbenzenesulfonate]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 8, pp. 1311–1314. (in Russ.)
12. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Senchurin V.S., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Synthesis and Structure of New Crystal Modification of Tetraphenylantimony 4-Methylbenzenesulfonate. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 8, pp. 540–543. DOI: org/10.1023/A:1019749427770.
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S. Tetra-*p*-Tolylantimony 4-Methylbenzenesulfonate: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 5, pp. 312–316. DOI: org/10.1023/A:1023667500059.
14. 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:RUCCO.0000011636.28262.d3.
15. 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
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Crystalline Modifications of Tetra-(*p*-tolyl)antimony Benzene Sulfonate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1302–1305. DOI: 10.1134/S0036023613110181
17. Pan B., Gabbai F.P. [Sb(C₆F₅)₄][B(C₆F₅)₄]: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 27, pp. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of Ph₄Sb(OTf) and Ph₃Sb(OTf)₂ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7912. DOI: org/10.1002/chem.201406469.
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.

Химия элементоорганических соединений

21. 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.

22. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

23. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 10 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Красносельская, В.В. Синтез и строение камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Красносельская // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 33–40. DOI: 10.14529/chem220204

FOR CITATION

Krasnoselskaya V.V Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Camphor-10-sulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 33–40. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220204

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОРГАНосульфОНАТОВ
ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ [Ph₃PR][OSO₂R'],
R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5;
R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2)**

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетраорганилфосфония с 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 2-карбокситолуолсульфоновой кислотами в воде синтезированы органосульфونات тетраорганилфосфония [Ph₃PR][OSO₂R'], R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (1); R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (2); R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (3); R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) (4). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Мо K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [C₃₀H₂₇Cl₂O₃PS, M 601,45; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 10,998(5)$, $b = 11,358(6)$, $c = 12,923(10)$ Å; $\alpha = 85,54(3)$, $\beta = 67,47(2)$, $\gamma = 76,81(2)$ град., $V = 1451,5(15)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,376$ г/см³; $\mu = 0,389$ мм⁻¹; $F(000) = 624,0$; $R_{\text{int}} = 0,0393$, $GOOF = 1,034$], **2** [C₃₀H₂₉Cl₂O₃PS, M 571,46; сингония моноклинная, группа симметрии Cc; параметры ячейки: $a = 9,089(4)$, $b = 17,082(7)$, $c = 17,647(7)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 97,22(2)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 2718,0(19)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,397$ г/см³; $\mu = 0,406$ мм⁻¹; $F(000) = 1192,0$; $R_{\text{int}} = 0,0241$, $GOOF = 1,037$], **3** [C₂₆H₂₃N₂O₈PS, M 554,49; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 9,437(6)$, $b = 11,424(10)$, $c = 13,685(12)$ Å; $\alpha = 65,34(3)$, $\beta = 84,66(3)$, $\gamma = 72,68(3)$ град., $V = 1279,3(17)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,439$ г/см³; $\mu = 0,243$ мм⁻¹; $F(000) = 576,0$; $R_{\text{int}} = 0,0395$, $GOOF = 1,033$], **4** [C₂₇H₂₅O₆PS, M 508,50; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 8,263(11)$, $b = 12,085(17)$, $c = 12,987(14)$ Å; $\alpha = 84,17(5)$, $\beta = 86,78(4)$, $\gamma = 83,51(6)$ град., $V = 1281(3)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,319$ г/см³; $\mu = 0,229$ мм⁻¹; $F(000) = 532,0$; $R_{\text{int}} = 0,0423$, $GOOF = 1,024$], атомы фосфора в катионах характеризуются тетраэдрической координацией, органосульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C составляют 1,7665(18)–1,836(2) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,88 Å). Валентные углы CPC изменяются в интервалах 103,81(6)°–113,43(7)°. Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счёт множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, S=O···H–C_{Ar}, N=O···H–C_{Ar}, C=O···H–C_{Ar} и др. Аренсульфонатные анионы в комплексе **1** посредством молекул кристаллизационной воды структурированы в димеры. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2142598 (1), № 2144330 (2), № 2144708 (3), № 2145604 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: органосульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования.

Введение

Интерес к органическим соединениям фосфора во многом определяется потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов, пластификаторов, ионитов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. Органические соединения фосфора нашли также применение в синтетической органической химии, например, при получении олефинов по Виттигу [2] или синтезе элементоорганических соединений [3]. Сообщалось также о перспективах практического применения некоторых фосфорорганических соединений в качестве катализаторов гидрофункционализации непредельных субстратов [4], реагентов для *транс*-металлирования [5] и метатезиса σ -связей [6]. Из всех производных пятивалентного фосфора наиболее изучены соли тетрафенилфосфония,

Химия элементоорганических соединений

которые обычно получают по реакции окислительного присоединения из трифенилфосфина и галогенарена в присутствии хлористого алюминия [1] либо по реакции пентафенилфосфора с кислотами [7–10]. В работах [11–17] описан синтез других структурно охарактеризованных органосульфонов тетрафенилфосфония, однако в литературе неизвестны примеры получения аренсульфонатов органилтрифенилфосфония.

Нами впервые синтезированы и структурно охарактеризованы аренсульфонаты органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$ (**1**); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$ (**2**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (**3**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$ (**4**).

Экспериментальная часть

В работе использовали хлориды органилтрифенилфосфония и аренсульфоновые кислоты (Alfa Aesar).

Гидрат 2,5-дихлорбензолсульфоната тетрафенилфосфония

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

получали из эквимольных количеств хлорида тетрафенилфосфония и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислоты в воде. После перекристаллизации целевого продукта из воды получили бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$ (94 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3549, 3483, 3063, 1782, 1651, 1585, 1483, 1439, 1375, 1317, 1217, 1165, 1148, 1107, 1065, 1016, 995, 893, 827, 814, 768, 723, 692, 621, 528, 434. Найдено, %: С 58,77; Н 4,56. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: С 59,01; Н 4,52.

2,5-Дихлорбензолсульфонат циклогексилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}]$ (**2**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 195^\circ\text{C}$ (95 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3078, 3042, 2930, 2884, 2853, 1585, 1485, 1441, 1371, 1346, 1327, 1238, 1219, 1165, 1146, 1107, 1090, 1061, 1015, 997, 901, 885, 853, 829, 804, 743, 721, 692, 621, 528, 513, 471, 417. Найдено, %: С 62,86; Н 5,14. $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 63,05; Н 5,11.

2,4-Динитробензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (**3**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$ (97 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3088, 3019, 2893, 2833, 1600, 1587, 1545, 1528, 1485, 1437, 1352, 1236, 1165, 1130, 1115, 1097, 1063, 1028, 997, 943, 903, 851, 833, 797, 746, 727, 691, 635, 557, 532, 507, 494, 467, 447. Найдено, %: С 56,17; Н 4,36. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$. Вычислено, %: С 56,32; Н 4,18.

2-Карбоксибензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]$ (**4**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 134^\circ\text{C}$ (97 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3460, 3065, 3024, 2934, 2833, 1715, 1589, 1566, 1487, 1439, 1292, 1248, 1171, 1140, 1115, 1094, 1020, 997, 872, 798, 760, 719, 691, 619, 569, 528, 503, 446. Найдено, %: С 63,63; Н 4,99. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PS}$. Вычислено, %: С 63,77; Н 4,95.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в таблетках КВг. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ, РСА – на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker при 293 К. Сбор данных, определение и уточнение структур проведено по программам [18–20].

Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PS}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PS}$
M	601,45	571,46	554,49	508,50
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	Cc	$P-1$	$P-1$
a , Å	10,998(5)	9,089(4)	9,437(6)	8,263(11)
b , Å	11,358(6)	17,082(7)	11,424(10)	12,085(17)
c , Å	12,923(10)	17,647(7)	13,685(12)	12,987(14)
α , град.	85,54(3)	90,00	65,34(3)	84,17(5)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
β , град.	67,47(2)	97,22(2)	84,66(3)	86,78(4)
γ , град.	76,81(2)	90,00	72,68(3)	83,51(6)
V , Å ³	1451,5(15)	2718,0(19)	1279,3(17)	1281(3)
Z	2	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,376	1,397	1,439	1,319
μ , мм ⁻¹	0,389	0,406	0,243	0,229
$F(000)$	624,0	1192,0	576,0	532,0
Размер кристалла, мм	0,4 × 0,25 × 0,12	0,5 × 0,3 × 0,19	0,32 × 0,23 × 0,17	0,43 × 0,35 × 0,17
Область сбора данных по θ , град.	6,14–56,7	5,84–66,34	6,14–72,92	6–57
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$, $-26 \leq k \leq 26$, $-27 \leq l \leq 26$	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	49272	49456	76725	52567
Независимых отражений	7189	10159	11319	6475
R_{int}	0,0393	0,0241	0,0395	0,0423
Переменных уточнения	358	334	344	339
GOOF	1,034	1,037	1,033	1,024
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1015$	$R_1 = 0,0317$, $wR_2 = 0,0773$	$R_1 = 0,0521$, $wR_2 = 0,1302$	$R_1 = 0,0414$, $wR_2 = 0,0999$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0592$, $wR_2 = 0,1116$	$R_1 = 0,0413$, $wR_2 = 0,0814$	$R_1 = 0,0856$, $wR_2 = 0,1455$	$R_1 = 0,0623$, $wR_2 = 0,1104$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,47/–0,65	0,22/–0,27	0,37/–0,62	0,27/–0,30

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

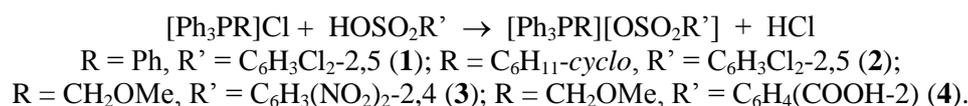
Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
S(1)–O(1)	1,4498(18)	O(1)S(1)O(2)	112,92(12)
S(1)–O(2)	1,4499(18)	O(1)S(1)O(3)	113,78(11)
S(1)–O(3)	1,4535(18)	O(2)S(1)O(3)	112,83(12)
S(1)–C(41)	1,7852(19)	O(1)S(1)C(41)	106,54(9)
P(1)–C(1)	1,8036(19)	C(1)P(1)C(11)	107,44(9)
P(1)–C(11)	1,7981(19)	C(11)P(1)C(21)	108,72(8)
P(1)–C(21)	1,7984(19)	C(21)P(1)C(31)	107,53(9)
P(1)–C(31)	1,7999(19)	C(1)P(1)C(31)	110,24(8)
Cl(1)–C(42)	1,735(2)	Cl(1)C(42)C(43)	117,98(14)
Cl(2)–C(45)	1,738(2)	Cl(2)C(45)C(46)	118,59(16)
2			
S(1)–O(1)	1,4497(14)	O(1)S(1)O(2)	113,32(9)
S(1)–O(2)	1,4502(15)	O(1)S(1)O(3)	113,43(10)
S(1)–O(3)	1,4365(13)	O(2)S(1)O(3)	114,84(10)
S(1)–C(41)	1,8063(16)	O(1)S(1)C(41)	104,53(7)
P(1)–C(1)	1,7897(13)	C(1)P(1)C(11)	110,56(5)
P(1)–C(11)	1,7972(13)	C(11)P(1)C(21)	104,95(5)
P(1)–C(21)	1,7984(13)	C(21)P(1)C(31)	111,14(6)
P(1)–C(31)	1,8173(13)	C(1)P(1)C(31)	109,81(6)
Cl(1)–C(42)	1,7386(15)	Cl(1)C(42)C(43)	116,31(12)
Cl(2)–C(45)	1,7391(14)	Cl(2)C(45)C(46)	118,81(12)
3			
S(1)–O(2)	1,4620(16)	O(2)S(1)O(3)	111,67(10)
S(1)–O(3)	1,3968(18)	O(2)S(1)O(4)	115,86(10)
S(1)–O(4)	1,4146(17)	O(3)S(1)O(4)	113,03(11)

Связь d , Å		Угол ω , °	
S(1)–C(31)	1,8422(18)	O(2)S(1)C(31)	107,06(9)
P(1)–C(1)	1,8085(17)	C(1)P(1)C(7)	111,80(8)
P(1)–C(7)	1,8081(18)	C(7)P(1)C(11)	103,81(6)
P(1)–C(11)	1,7875(16)	C(11)P(1)C(21)	111,47(7)
P(1)–C(21)	1,7665(18)	C(1)P(1)C(21)	105,91(8)
N(1)–O(5)	1,252(3)	O(5)N(1)O(6)	128,42(19)
N(1)–O(6)	1,224(2)	O(7)N(2)O(8)	123,3(2)
N(2)–O(7)	1,202(3)	C(7)O(1)C(8)	108,73(13)
N(2)–O(8)	1,211(4)	P(1)C(7)O(1)	104,14(9)
O(1)–C(7)	1,3975(18)		
4			
S(1)–O(2)	1,465(2)	O(2)S(1)O(3)	111,65(12)
S(1)–O(3)	1,440(2)	O(2)S(1)O(4)	112,50(12)
S(1)–O(4)	1,464(2)	O(3)S(1)O(4)	114,63(11)
S(1)–C(31)	1,791(2)	O(2)S(1)C(31)	104,47(11)
P(1)–C(1)	1,793(2)	C(1)P(1)C(7)	107,96(11)
P(1)–C(7)	1,836(2)	C(7)P(1)C(11)	112,08(11)
P(1)–C(11)	1,807(3)	C(11)P(1)C(21)	108,91(12)
P(1)–C(21)	1,799(2)	C(1)P(1)C(21)	112,67(11)
O(1)–C(7)	1,409(2)	C(7)O(1)C(8)	114,92(18)
O(5A)–C(37)	1,184(9)	O(5A)C(37)O(6A)	115,4(6)
O(5B)–C(37)	1,190(6)	O(5B)C(37)O(6B)	121,2(3)
O(6A)–C(37)	1,371(5)	C(32)C(37)O(5A)	124,1(5)
O(6B)–C(37)	1,347(4)	C(32)C(37)O(6A)	118,6(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2142598 (1), 2144330 (2), 2144708 (3), 2145604 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплексы **1–4** получены при смешивании водных растворов хлоридов органилтрифенилфосфония и соответствующей аренсульфоновой кислоты. При медленном испарении воды имело место образование устойчивых на воздухе прозрачных кристаллов, хорошо растворимых в хлороформе, аренах и дихлорметане, плохо – в воде и ацетонитриле при комнатной температуре.



Отметим, что комплекс **1** был синтезирован также из пентафенилфосфора и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислоты в бензоле и выделен после перекристаллизации из воды в виде гидрата с выходом 93 %:



Полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в ИК-спектрах соединений **1–4** проявляются в области 1600–1483 см⁻¹. Также наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности валентных и деформационных колебаний связей C_{Ar}–H при 3088–3019 см⁻¹ и 1165–1130 см⁻¹, внеплоскостные деформационные колебания характеризуются полосами при 872–797 см⁻¹. Полосы поглощения при 1248–1217 см⁻¹ и 1116–1090 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Интенсивные полосы поглощения при 692–691 см⁻¹ и 532–528 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связей S–O и C–S. Валентные и деформационные колебания связей C_{Ar}–P характеризуются полосами поглощения в областях 1441–1437 см⁻¹ и 1028–995 см⁻¹ соответственно [21].

Колебаниям связей C_{Ar}–Cl в спектрах структур **1, 2** отвечают полосы высокой интенсивности при 723 и 721 см⁻¹. В ИК-спектрах комплекса **3** ассиметричным и симметричным колебаниям

NO_2 -группы соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1545, 1528 и 1352 cm^{-1} . ИК-спектры соединений **3**, **4** содержат при 2833 cm^{-1} полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей $O-CH_3$. Наличие молекул воды в кристалле гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната тетрафенилфосфония подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос при 3549 и 3483 cm^{-1} . В ИК-спектре комплекса **4** проявляется интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы (при 1715 cm^{-1}) и широкая полоса валентных колебаний гидроксильной группы (3460 cm^{-1}) [22], что свидетельствует о наличии свободной карбоксильной группы.

По данным РСА, кристалл **1** состоит из катионов тетрафенилфосфония ($P-C$ 1,7981(19)–1,8036(19) Å, CPC 107,44(9)°–112,23(9)°), 2,5-дихлорбензолсульфонатных анионов ($S-O$ 1,4498(18)–1,4535(18) Å, OSO 112,83(12)°–113,78(11)°) и молекул воды (рис. 1).

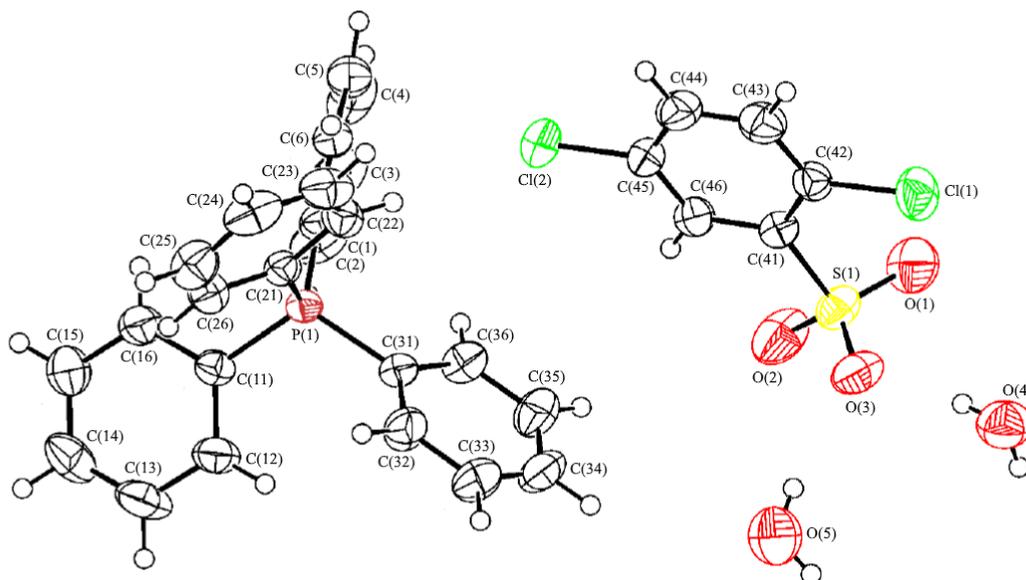


Рис. 1. Общий вид соединения **1**

Молекулы воды связывают водородными связями два 2,5-дихлорбензолсульфонатных аниона в димер ($H\cdots O$ 2,07–2,17 Å), кроме того, имеют место внутримолекулярные контакты между *орто*-атомом хлора и одним из атомов кислорода сульфонатной группы ($Cl\cdots O$ 3,193(5) Å) (рис. 2).

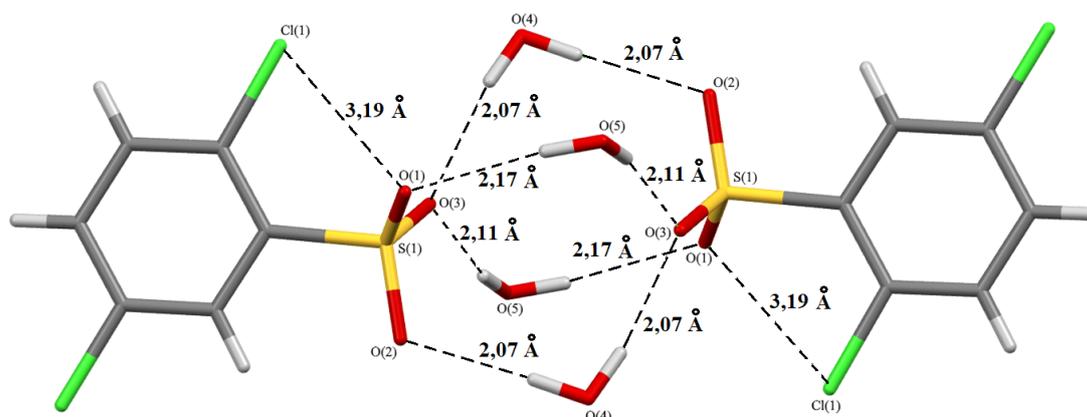


Рис. 2. Димерная организация аренсульфонатных анионов в кристалле соединения **1**

О подобном структурировании аренсульфонатных анионов посредством молекул воды сообщалось в работах [23, 24].

Химия элементоорганических соединений

Из данных рентгеноструктурного анализа соединений **2–4** следует, что их кристаллы включают катионы алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатные анионы (рис. 3–5).

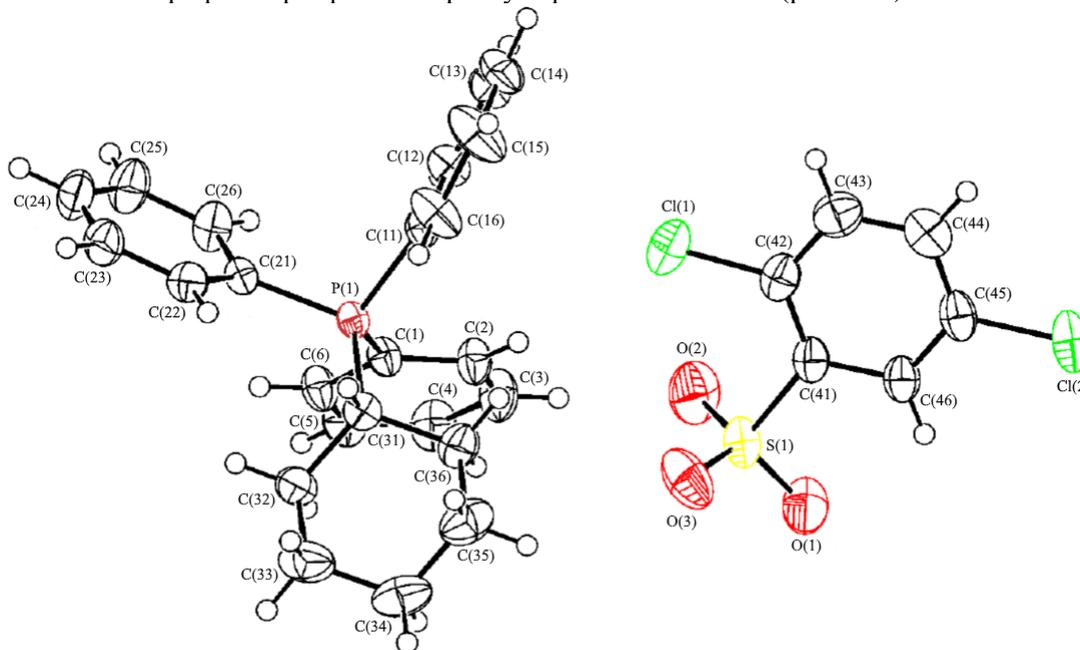


Рис. 3. Общий вид соединения **2**

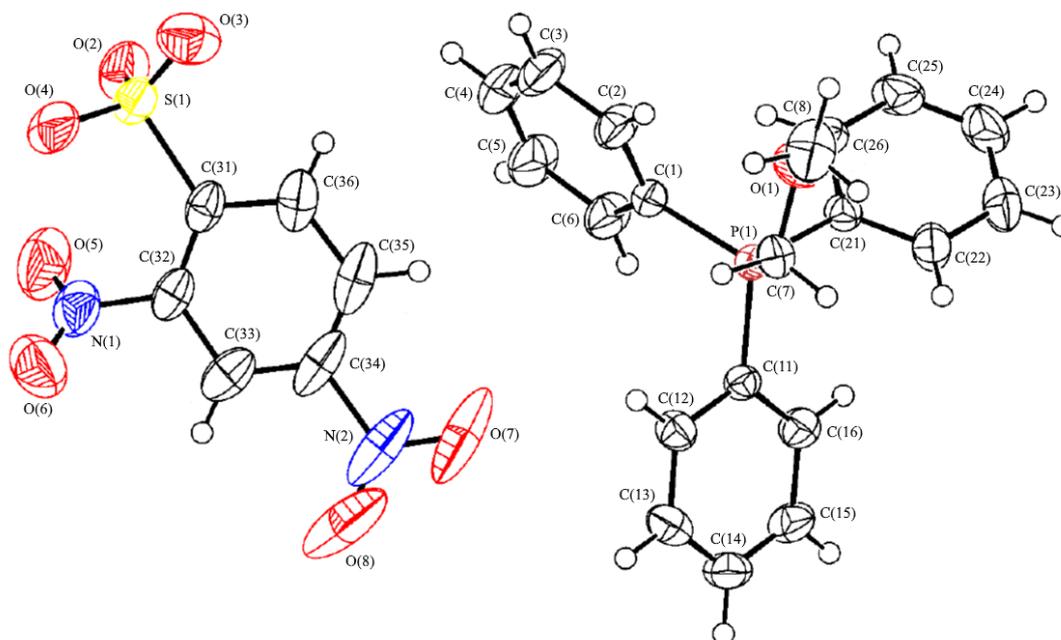


Рис. 4. Общий вид соединения **3**

Атомы фосфора в катионах **2**, **3**, **4** имеют тетраэдрическую координацию [углы CPC варьируют в интервале $104,95(5)^\circ$ – $111,14(6)^\circ$ для **2**, $103,81(6)^\circ$ – $113,43(7)^\circ$ для **3**, $105,90(12)^\circ$ – $112,67(11)^\circ$ для **4**]. Длины связей P–C составляют $1,7897(13)$ – $1,8173(13)$, $1,7665(18)$ – $1,8085(17)$, $1,793(2)$ – $1,836(2)$ Å соответственно, что несколько меньше суммы их ковалентных радиусов ($1,88$ Å [25]). Расстояния S–O в аренсульфонатных анионах незначительно отличаются [$1,4365(13)$ – $1,4502(15)$, $1,3968(18)$ – $1,4620(16)$, $1,440(2)$ – $1,465(2)$ Å], однако в первом приближении можно говорить о равномерном распределении электронной плотности в группах SO_3 . Длины связей S–C составляют $1,8063(16)$, $1,8422(18)$, $1,791(2)$ Å, что сопоставимо с аналогичным значением в соединении **1** [$1,791(2)$ Å].

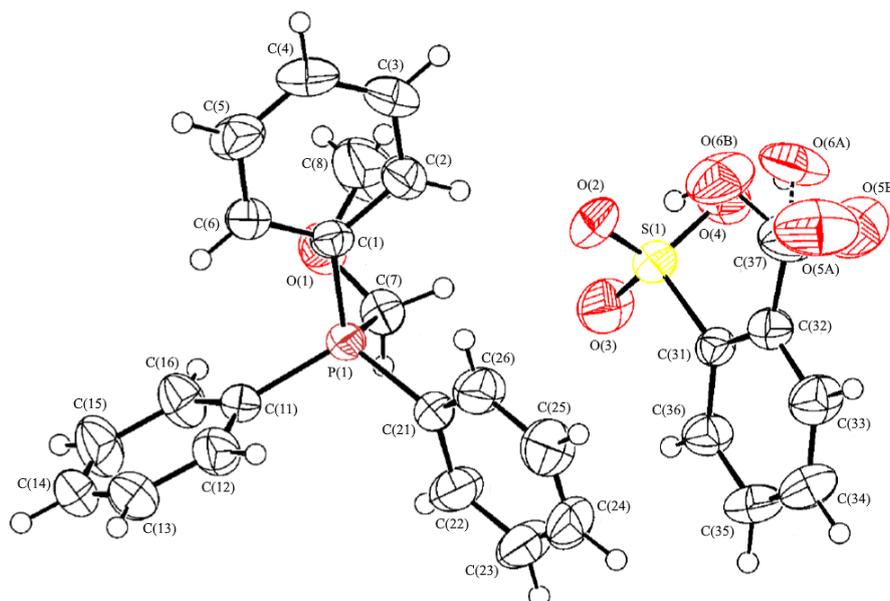


Рис. 5. Общий вид соединения 4

Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счёт множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, $S=O \cdots H-C_{Ar}$, $N=O \cdots H-C_{Ar}$, $C=O \cdots H-C_{Ar}$ и др.

Выводы

Установлено, что реакции замещения доступных хлоридов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде являются эффективным способом синтеза аренсульфонатов органилтрифенилфосфония, который может рассматриваться как альтернативный способ их получения из пентаорганилфосфора и сульфоновых кислот.

Литература

1. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела, Р. Вылчану. – М.: Химия, 1972. – 752 с.
2. Бартон, Д. Общая органическая химия. Том 5. Соединения фосфора и серы / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1983. – 720 с.
3. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
4. Wang, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation / D. Wang, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. The Stille Reaction, 38 Years Later / C. Cordovilla, C. Bartolome, J.M. Martinez-Parduya et al. // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448
6. Chong, C.C. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds / C.C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 127. – P. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760
7. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125
8. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // *Журн. общей химии.* – 2018. – Т. 88, № 8. – С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
9. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, Н. Мукушева, А.В. Уржумова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 48–54. DOI: 10.14529/chem180206
10. Шарутин, В.В. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2019. – Т. 62, № 2. – С. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823

11. New Organic Free Radical Anions TEMPO–A–CO–(*o*-; *m*-; *p*-)C₆H₄SO₃⁻ (A = NH; NCH₃; O) and their TTF and/or BEDT-TTF Salts / H. Akutsu, K. Masaki, K. Mori et al. // *Polyhedron*. – 2005. – V. 24. – P. 2126–2132. DOI: 10.1016/j.poly.2005.03.023
12. Tunable GUMBOS-Based Sensor Array for Label-Free Detection and Discrimination of Proteins / W.I.S. Galpothdeniya, F.R. Fronczek, M. Cong et al. // *J. Mater. Chem. B*. – 2016. – V. 4, № 8. – P. 1414–1422. DOI: 10.1039/C5TB02038G
13. A New Anionic Acceptor, 2-Sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its Charge-Transfer Salts / H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji et al. // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11, № 12. – P. 2588–2592. DOI: 10.1039/b909519e
14. Dinuclear Calcium Complex with Weakly NH…O Hydrogen-Bonded Sulfonate Ligands / A. Onoda, Y. Yamada, M. Doi et al. // *Inorg. Chem*. – 2001. – V. 40, № 3. – P. 516–521. DOI: 10.1021/ic0003067
15. Anion Polarity-Induced Self-Doping in a Purely Organic Paramagnetic Conductor, α - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)·H₂O where BEDT-TTF is *Bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the Radical 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl / H. Akutsu, K. Ishihara, S. Ito et al. // *Polyhedron*. – 2017. – V. 136. – P. 23–29. DOI: 10.1016/j.poly.2017.02.001
16. Correlation between Metal–Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal δ -(BEDT-TTF)₄[2,6-Anthracene-*bis*(sulfonate)]·(H₂O)₄ / F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn et al. // *Cryst. Growth Des*. – 2013. – V. 13, № 11. – P. 5135–5145. DOI: 10.1021/cg401416h
17. Ferrer, E.G. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, E.E. Castellano // *Z. Anorg. Allg. Chem*. – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. 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
21. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
22. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Шукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
23. Ruther, R. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Aryl-Sulphonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulphonate Hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *J. Organomet. Chem*. – 1985. – V. 295, № 1. – P. 21–28. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2
24. Синтез и кристаллическая структура гидрата бензолсульфоната и 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Коорд. химия*. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 502–507. DOI: 10.1023/A:1024722812183.
25. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans*. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mexev@mail.ru.

Поступила в редакцию 18 марта 2022 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM ORGANOSULFONATES $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2)

V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.S. Mekhanoshina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium chloride with 2,5-dichlorobenzenesulfonic, 2,4-dinitrobenzenesulfonic, and 2-carboxybenzenesulfonic acids in water leads to the formation of organyltriphenylphosphonium organosulfonates $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (**1**); R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (**2**); R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (**3**); R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) (**4**). Structures of complexes **1–4** have been established by X-ray diffraction analysis, carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (CCD detector, MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystals **1** [C₃₀H₂₇Cl₂O₅PS, *M* 601.45; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.998(5), *b* = 11.358(6), *c* = 12.923(10) Å; $\alpha = 85.54(3)$, $\beta = 67.47(2)$, $\gamma = 76.81(2)$ deg., *V* = 1451.5(15) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.376$ g/cm³; $\mu = 0.389$ mm⁻¹; *F*(000) = 624.0; *R*_{int} = 0.0393, *GOOF* = 1.034], **2** [C₃₀H₂₉Cl₂O₃PS, *M* 571.46; monoclinic syngony, space group *Cc*; cell parameters: *a* = 9.089(4), *b* = 17.082(7), *c* = 17.647(7) Å; $\alpha = 90.00$, $\beta = 97.22(2)$, $\gamma = 90.00$ deg., *V* = 2718.0(19) Å³, *Z* = 4; $\rho_{\text{calc}} = 1.397$ g/cm³; $\mu = 0.406$ mm⁻¹; *F*(000) = 1192.0; *R*_{int} = 0.0241, *GOOF* = 1.037], **3** [C₂₆H₂₃N₂O₈PS, *M* 554.49; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.437(6), *b* = 11.424(10), *c* = 13.685(12) Å; $\alpha = 65.34(3)$, $\beta = 84.66(3)$, $\gamma = 72.68(3)$ deg., *V* = 1279.3(17) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.439$ g/cm³; $\mu = 0.243$ mm⁻¹; *F*(000) = 576.0; *R*_{int} = 0.0395, *GOOF* = 1.033], and **4** [C₂₇H₂₅O₆PS, *M* 508.50; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 8.263(11), *b* = 12.085(17), *c* = 12.987(14) Å; $\alpha = 84.17(5)$, $\beta = 86.78(4)$, $\gamma = 83.51(6)$ deg., *V* = 1281(3) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.319$ g/cm³; $\mu = 0.229$ mm⁻¹; *F*(000) = 532.0; *R*_{int} = 0.0423, *GOOF* = 1.024]. The coordination of phosphorus atoms in cations **1–4** is tetrahedral; organosulfonate anions have the usual geometry with a tetrahedral sulfur atom. The values of the P–C bond lengths are 1.7665(18)–1.836(2) Å, which is less than the sum of the covalent radii of the partner atoms (1.88 Å). The CPC valence angles vary in range of values 103.81(6)–113.43(7) deg. The structural organization in crystals **1–4** is due to weak hydrogen bonds between cations and anions, for example, S=O⋯H–C_{Ar}, N=O⋯H–C_{Ar}, C=O⋯H–C_{Ar}, etc. The arenesulfonate anions in complex **1** are structured into dimers by means of the crystallization water molecules. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2142598 (**1**), No. 2144330 (**2**), No. 2144708 (**3**), No. 2145604 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: organyltriphenylphosphonium organosulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Purdela D., Vilceanu R. *Chimia Compusilor Organici al Fosforului si al Acizilor Lui*. Bucharest, Academici, 1965, 734 p.
2. Barton D., Ollis W.D. *Comprehensive Organic Chemistry. Volume 2. Phosphorus Compounds. Volume 3. Sulphur Compounds*. Oxford, Pergamon, 1979, 709 p.
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., T.I. Zinovjeva, V.V. Sharutin. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organomet. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. Wang D., Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, pp. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M., Espinet P. The Stille Reaction, 38 Years Later. *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, pp. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.

6. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 127, pp. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.
7. Shatutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1., pp. 78–87. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphorus Carboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 8, pp. 1629–1634. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
9. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 2, pp. 48–54. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180206.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Arenesulfonates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2019, vol. 62, no. 2, pp. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
11. Akutsu H., Masaki K., Mori K., Yamada J., Nakatsuji S. New Organic Free Radical Anions TEMPO–A–CO–(*o*-; *m*-; *p*-)C₆H₄SO₃⁻ (A = NH; NCH₃; O) and their TTF and/or BEDT-TTF Salts. *Polyhedron*, 2005, vol. 24, pp. 2126–2132. DOI: 10.1016/j.poly.2005.03.023.
12. Galpothdeniya W.I.S., Fronczek F.R., Cong M., Bhattarai N., Siraj N., Warner I.M. Tunable GUMBOS-Based Sensor Array for Label-Free Detection and Discrimination of Proteins. *J. Mater. Chem. B.*, 2016, vol. 4, no. 8, pp. 1414–1422. DOI: 10.1039/C5TB02038G.
13. Akutsu H., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S. A New Anionic Acceptor, 2-Sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its Charge-Transfer Salts. *CrystEngComm.*, 2009, vol. 11, no. 12, pp. 2588–2592. DOI: 10.1039/b909519e.
14. Onoda A., Yamada Y., Doi M., Okamura T., Ueyama N. Dinuclear Calcium Complex with Weakly NH \cdots O Hydrogen-Bonded Sulfonate Ligands. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, no. 3, pp. 516–521. DOI: 10.1021/ic0003067.
15. Akutsu H., Ishihara K., Ito S., Nishiyama S., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S., Nakazawa Y. Anion Polarity-Induced Self-Doping in a Purely Organic Paramagnetic Conductor, α - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)₂·H₂O where BEDT-TTF is *Bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the Radical 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl. *Polyhedron*, 2017, vol. 136, pp. 23–29. DOI: 10.1016/j.poly.2017.02.001.
16. Camerel F., Le Helloco G., Guizouarn T., Jeannin O., Fourmigue M., Frąckowiak A., Olejniczak I., Swietlik R., Marino A., Collet E., Toupet L., Auban-Senzier P., Canadell E. Correlation between Metal–Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal δ -(BEDT-TTF)₄[2,6-Anthracene-*bis*(sulfonate)]·(H₂O)₄. *Cryst. Growth Des.*, 2013, vol. 13, no 11, pp. 5135–5145. DOI: 10.1021/cg401416h.
17. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. 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.
21. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials.* Moscow, MSU Publ., 2012, 54 p.
22. Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook.* Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007, 54 p.
23. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Aryl-Sulphonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulphonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no 1, pp. 21–28. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2.

24. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Popov D.Yu. Synthesis and Crystal Structure of Tetraphenylbismuth Benzenesulfonate Hydrate and Tetraphenylbismuth 3,4-Dimethylbenzenesulfonate. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, pp. 468–473. DOI: 10.1023/A:1024722812183.

25. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

Received 18 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение органосульфонов органилтрифенилфосфония $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-cyclo, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 41–51. DOI: 10.14529/chem220205

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Synthesis and structure of organyltriphenylphosphonium organosulfonates $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-cyclo, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 41–51. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220205

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

[Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] и [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)]

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурун

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Из галогенида тетраорганилфосфония, -стибония и дигалогенида палладия в присутствии соляной или бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моноядерными анионами [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] и [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)], строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. В состав комплексов входят тетраэдрические катионы тетраорганилфосфония, -стибония и квадратные анионы [PdHal₃(dmsO-S)]⁻. По данным PCA, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [C₂₃H₂₆O₂PCl₃PdS, M 610,22; сингония моноклиная, группа симметрии P2₁/c; параметры ячейки: a = 14,204(4), b = 9,827(3), c = 19,722(6) Å; α = γ = 90,00 град., β = 110,850(12) град.; V = 2572,6(13) Å³; размер кристалла 0,22 × 0,2 × 0,14 мм; интервалы индексов отражений -27 ≤ h ≤ 27, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 38; всего отражений 146030; независимых отражений 20362; R_{int} 0,0504; GOOF 1,016; R₁ = 0,0473, wR₂ = 0,0937; остаточная электронная плотность 0,61/-1,44 е/Å³] и **2** [C₁₄H₁₆OSBr_{1,5}Pd_{0,5}S_{0,5}, M 466,27; сингония моноклиная, группа симметрии P2₁2₁2₁; параметры ячейки: a = 9,308(10), b = 15,707(16), c = 21,65(3) Å; α = γ = 90,00 град., β = 90,90 град.; V = 3165(6) Å³; размер кристалла 0,46 × 0,29 × 0,25 мм; интервалы индексов отражений -11 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -29 ≤ l ≤ 29; всего отражений 52839; независимых отражений 8521; R_{int} 0,0479; GOOF 1,027; R₁ = 0,0311, wR₂ = 0,0593; остаточная электронная плотность 0,84/-0,95 е/Å³] атомы фосфора и сурьмы в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС 105,76(7)–110,31(7)° и CSbC 100,03(16)–117,62(15)°, которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей P–C [1,7903(15)–1,8037(16) Å] и Sb–C [2,061(5)–2,100(4) Å]. Связь P–C_{Alk} длиннее [1,8037(16) Å], чем связи P–C_{Ph}. В плоскоквадратных анионах [PdHal₃(dmsO-S)]⁻ длины связей Pd–Cl и Pd–Br изменяются в интервалах 2,2918(7)–2,3012(8) и 2,371(3)–2,403(2) Å соответственно, а расстояния S–Pd [2,2492(6) и 2,237(2) Å] меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å). Цис-углы ClPdCl [89,88(3)°] и BrPdBr [88,93(4)°, 89,59(4)°] практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения транс-углов ClPdCl и SPdCl сравнимы между собой и составляют 178,15(2)° и 178,714(19)°. Аналогичные величины для комплекса **2** равны 174,22(3)° и 177,53(4)°. Отклонение атома палладия от плоскостей Cl₃S и Br₃S незначительно (0,019 и 0,033 Å). Структурная организация в кристаллах комплексов сформирована межионными контактами S=O…H–C 2,56–2,72 Å (**1**) и 2,44–2,62 Å (**2**); Pd–Cl…H–C (2,83–2,93 Å) и Br…H (2,86–3,04 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1907718 (**1**), № 1979208 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: комплекс палладия(II), ацетонилтрифенилфосфониевый, тетрафенилстибониевый, катион, диметилсульфоксид, диметилсульфоксидотригалогенопалладат-анион, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования.

Введение

Координационная химия комплексов палладия интересна из-за их эффективного применения в катализе [1–10], широкого использования в реакциях органического и элементоорганического синтеза [11–15]. В настоящее время интенсивно изучаются структурные особенности координационных соединений палладия. Многочисленные структурно охарактеризованные ионные гало-

генсодержащие комплексы палладия в основном представлены моноядерными [PdHal₄]²⁻ и, в меньшей степени, биядерными [Pd₂Hal₆]²⁻ анионами [16]. Влияние растворителей на дизайн Pd-содержащих анионов, а также взаимных превращений анионов друг в друга в различных растворителях сообщалось в [17]. Ранее сообщалось о синтезе комплексов палладия с S-координированной молекулой диметилсульфоксида в моноядерных анионах [PdHal₃(dmsO-S)]⁻ [18–28], однако бромсодержащие производные среди них немногочисленны.

В настоящей работе продолжено изучение синтеза и особенностей строения неизвестных ранее ионных комплексов палладия [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] и [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)].

Экспериментальная часть

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

ИК-спектр комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов комплексов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [30], OLEX2 [31]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника (U_{изо}(H) = 1,2U_{эки}(C)). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1907718 (1), № 1979208 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Синтез [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] (1). 0,100 г (0,56 ммоль) дихлорида палладия растворяли в избытке хлороводородной кислоты и при перемешивании прибавляли к горячему раствору 0,400 г (1,13 ммоль) хлорида ацетонилтрифенилфосфония в 15 мл горячей воды. Выпавший осадок тетрахлолопалладата ацетонилтрифенилфосфония темно-коричневого цвета фильтровали и сушили. Выход количественный. Высушенный осадок растворяли в 5 мл ДМСО и после испарения растворителя наблюдали образование коричневых кристаллов комплекса **1** с т. разл. 135 °С, выход 82 %. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3059, 3013, 3003, 2959, 2911, 2866, 1713, 1585, 1485, 1439, 1414, 1354, 1315, 1298, 1153, 1119, 1028, 995, 920, 845, 750, 721, 691, 515, 503, 488, 432, 424. Найдено, %: С 45,22, Н 4,30. C₂₃H₂₆O₂SPCl₃Pd. Вычислено, %: С 45,26 Н 4,26.

Синтез [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)] (2). Получали по аналогичной методике, исходя из дибромида палладия, бромида тетрафенилстибония и бромоводородной кислоты. Выход 74 %, т. разл. 110 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3072, 3053, 3045, 3024, 2997, 2911, 2854, 1478, 1434, 1399, 1335, 1294, 1184, 1179, 1163, 1157, 1111, 1072, 1023, 996, 951, 916, 891, 458. Найдено, %: С 36,00, Н 3,29. C₂₈H₃₂O₂S₂SbBr₃Pd. Вычислено, %: С 36,06 Н 3,43.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₂₃ H ₂₆ O ₂ PCL ₃ PdS	C ₁₄ H ₁₆ OB _r _{1,5} P _{0,5} S _{0,5}
<i>M</i>	610,22	466,27
<i>T</i> , К	293	293
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	14,204(4)	9,308(10)
<i>b</i> , Å	9,827(3)	15,707(16)
<i>c</i> , Å	19,722(6)	21,65(3)
α, град.	90,00	90,00
β, град.	110,850(12)	90,00
γ, град.	90,00	90,00

Параметр	1	2
$V, \text{Å}^3$	2572,6(13)	3165(6)
Z	4	8
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,576	1,957
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,194	5,366
$F(000)$	1232,0	1800,0
Размер кристалла, мм	$0,22 \times 0,2 \times 0,14$	$0,46 \times 0,29 \times 0,25$
Область сбора данных по 2θ , град.	6,02–88,6	6,22–58,8
Интервалы индексов отражений	$-27 \leq h \leq 27,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-33 \leq l \leq 38$	$-11 \leq h \leq 12,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-29 \leq l \leq 29$
Измерено отражений	146030	52839
Независимых отражений	20362	8521
R_{int}	0,0504	0,0479
Переменных уточнения	283	338
$GOOF$	1,016	1,027
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0473, wR_2 = 0,0937$	$R_1 = 0,0311, wR_2 = 0,0593$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1154, wR_2 = 0,1155$	$R_1 = 0,0470, wR_2 = 0,0643$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,61/–1,44	0,84/–0,95

Таблица 2

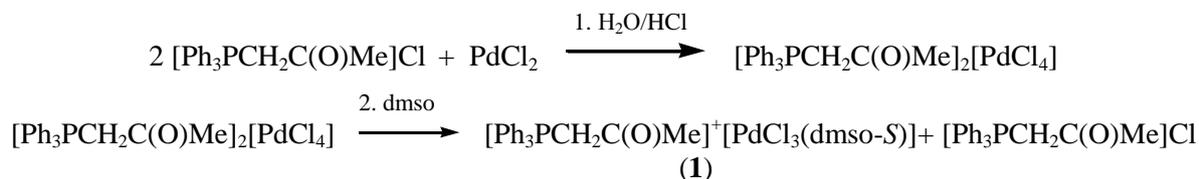
Длины связей и валентные углы в соединениях 1 и 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Pd(1)–Cl(1)	2,2918(7)	Cl(1)Pd(1)Cl(2)	178,15(2)
Pd(1)–Cl(2)	2,3012(8)	Cl(1)Pd(1)Cl(3)	89,88(3)
Pd(1)–Cl(3)	2,2987(7)	Cl(3)Pd(1)Cl(2)	89,88(3)
Pd(1)–S(1)	2,2492(6)	S(1)Pd(1)Cl(1)	91,40(3)
S(1)–O(2)	1,4693(15)	S(1)Pd(1)Cl(2)	88,83(3)
S(1)–C(17)	1,776(2)	S(1)Pd(1)Cl(3)	178,714(19)
S(1)–C(18)	1,766(2)	O(2)S(1)Pd(1)	115,67(6)
P(1)–C(1)	1,7903(15)	O(2)S(1)C(17)	107,29(12)
P(1)–C(11)	1,7981(15)	O(2)S(1)C(18)	109,26(14)
P(1)–C(7)	1,8037(16)	C(17)S(1)Pd(1)	113,40(6)
2			
Pd(1)–Br(2)	2,4033(18)	Br(1)Pd(1)Br(2)	88,93(4)
Pd(1)–Br(1)	2,376(3)	Br(3)Pd(1)Br(2)	89,59(4)
Pd(1)–Br(3)	2,371(3)	Br(3)Pd(1)Br(1)	174,22(3)
Pd(1)–S(2)	2,237(2)	S(2)Pd(1)Br(2)	177,53(4)
S(2)–O(2)	1,456(4)	S(2)Pd(1)Br(1)	91,73(5)
S(2)–C(10)	1,747(5)	S(2)Pd(1)Br(3)	89,99(5)
S(2)–C(9)	1,752(5)	C(31)Sb(1)C(1)	100,03(16)
S(1)–O(1)	1,468(3)	C(21)Sb(1)C(31)	114,18(17)
S(1)–C(8)	1,698(7)	C(21)Sb(1)C(1)	102,28(17)
S(1)–C(7)	1,710(9)	C(11)Sb(1)C(31)	116,44(16)
Sb(1)–C(31)	2,087(4)	C(11)Sb(1)C(21)	117,62(15)
Sb(1)–C(21)	2,075(4)	C(11)Sb(1)C(1)	102,35(15)
Sb(1)–C(11)	2,061(5)	O(2)S(2)Pd(1)	115,17(19)
Sb(1)–C(1)	2,100(4)	O(2)S(2)C(10)	108,6(3)

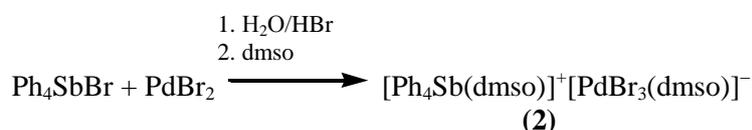
Обсуждение результатов

Для синтеза ионных комплексов палладия водный раствор галогенида алкилтрифенилфосфония или тетрафенилстибония приливали к раствору дигалогенида палладия в галоидоводородной кислоте, при этом наблюдали образование осадка коричневого цвета, который после фильтрации и высушивания перекристаллизовывали из диметилсульфоксида.

После испарения растворителя в первом случае получали диметилсульфоксидотрихлоропалладат ацетонилтрифенилфосфония [Ph₃PCH₂C(O)Me]⁺[PdCl₃(dmsO-S)]⁻ в виде коричневых кристаллов:



Аналогично синтезировали *S*-диметилсульфоксидотрибромопалладат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилстибония:



Соединения **1**, **2** – коричневые кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ацетонитриле, хлороформе, тетрагидрофуране и нерастворимые в алифатических углеводородах.

В ИК-спектрах комплексов **1** и **2** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1439 и 995, а также 1434 и 996 см⁻¹, которые характеризуют валентные колебания связей P–C_{Ph} и Sb–C_{Ph} соответственно [32]. Наблюдаемое смещение полос поглощения связи S=O (1119 и 1111 см⁻¹) в коротковолновую область по сравнению с несвязанным диметилсульфоксидом (1055 см⁻¹) характерно для подобных комплексов с *S*-координированным ДМСО [33].

По данным РСА, кристаллы комплексов **1**, **2** состоят из тетраэдрических катионов ацетонилтрифенилфосфония, тригонально-бипирамидальных катионов (*O*-диметилсульфоксидо)тетрафенилстибония и моноядерных квадратных анионов [PdHal₃(dmsO-S)]⁻ (рис. 1, 2).

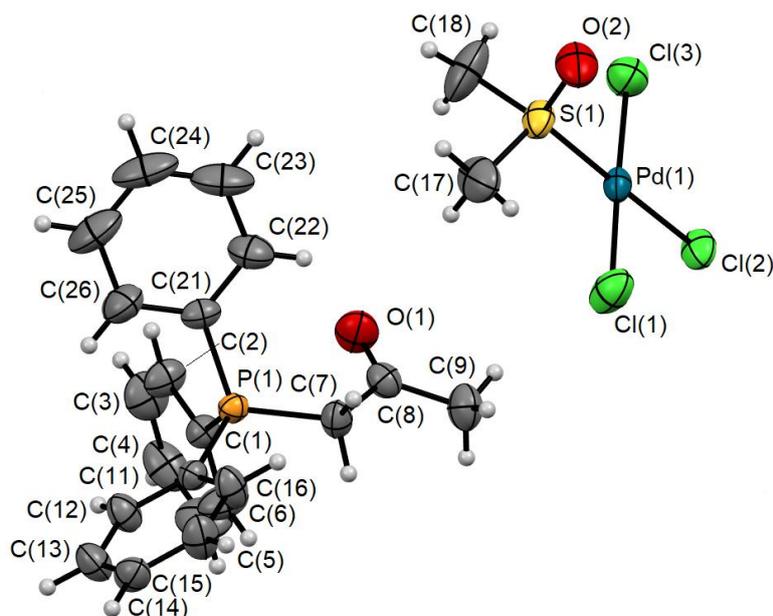


Рис. 1. Строение комплекса 1

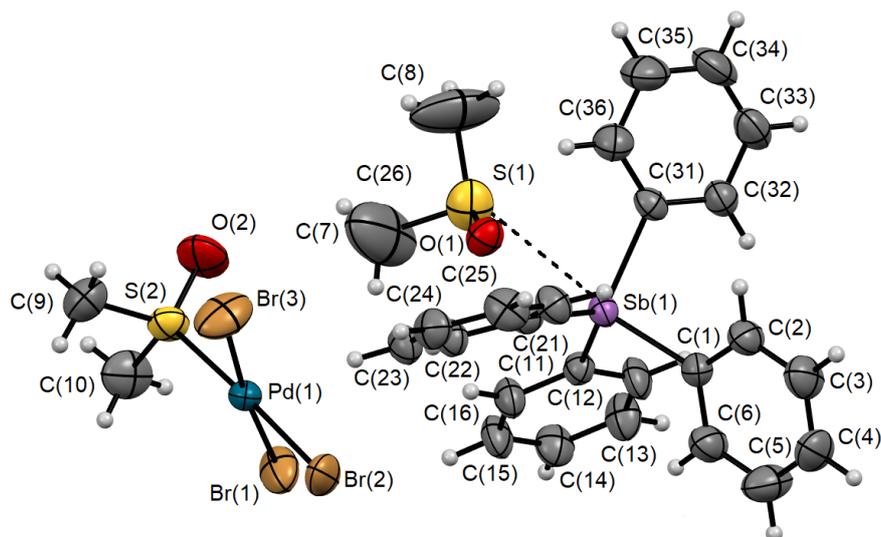


Рис. 2. Строение комплекса 2

Атом фосфора в катионе **1** имеет мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC 105,76(7)–113,03(8) Å, которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей P-C , причем расстояние P-C_{Alk} (1,8037(16) Å) длиннее, чем связи P-C_{Ph} [1,7903(15)–1,7981(15) Å]. В плоскокватратных анионах $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ длины связей Pd-Cl изменяются в интервалах 2,2918(7)–2,3012(8) Å, а расстояние S-Pd [2,2492(6) Å] меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å [34]). *Цис*-углы ClPdCl [89,88(3)°] практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения *транс*-углов ClPdCl и SPdCl сравнимы между собой и составляют 178,15(2) и 178,714(3)°. В катионе **2** молекула диметилсульфоксида координирована через кислород с атомом сурьмы ($\text{O}\cdots\text{Sb}$ 2,617 Å), который имеет координацию тригональной бипирамиды (аксиальный угол CSbO 178,42°). Валентные углы CSbC изменяются в интервале 100,03(16)–117,62(15) Å, длины связей Sb-C составляют 2,061(5)–2,100(4) Å. В плоскокватратных анионах $[\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$ длины связей Pd-Br изменяются в интервалах 2,371(3)–2,4033(18) Å, расстояние S-Pd [2,237(2) Å] меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å [34]). *Цис*-углы BrPdBr [88,93(3)° и 89,59(4)°] мало отличаются от теоретического значения (90°); значения *транс*-углов BrPdBr и SPdBr сравнимы между собой и составляют 174,22(3)° и 177,53(4)°. В анионах комплексов **1**, **2** отклонение атома палладия от плоскости Hal_3S составляет 0,019 и 0,033 Å соответственно, причем минимальная величина проявляется в структуре **1**.

Структурная организация в кристаллах комплексов сформирована межмолекулярными контактами $\text{O}\cdots\text{H}$ 2,56–2,72 Å (**1**) и 2,44–2,62 Å (**2**), что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода (2,7 Å). В кристаллах **1** и **2** также присутствуют сокращенные расстояния $\text{Cl}\cdots\text{H}$ (2,83–2,93 Å) и $\text{Br}\cdots\text{H}$ (2,86–3,04 Å), что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора, водорода (3,0 Å) и брома, водорода (3,1 Å) [35].

Выводы

Из галогенидов ацетонилтрифенилфосфония, тетрафенилстибония и дигалогенида палладия в присутствии галогеноводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с квадратными мооядерными анионами $[\text{PdHal}_3(\text{dmsO-S})]^-$ $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$, строение которых доказано рентгеноструктурным анализом.

Литература

1. Palladium Complexes with Pyrimidine-functionalized N-heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity / D. Meyer, M.A. Taige, A. Zeller et al. // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28, № 7. – P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.

2. Air and Moisture Tolerant Synthesis of a Chelated *bis*(NHC) Methylpalladium(II) Complex Relevant to Alkyl Migration Processes in Catalysis / M.G. Gardiner, C.C. Ho, D.S. McGuinness et al. // *Austr. J. Chem.* – 2020. – Vol. 73. – P. 1158–1164. DOI: 10.1071/CH20194.
3. Sterically Hindered N-aryl/Benzyl Substituted Piperidoimidazolin-2-ylidene Palladium Complexes and their Catalytic Activities / E. Gacal, S. Denizalti, A. Kinal et al. // *Tetrahedron.* – 2018. – Vol. 74, № 47. – P. 6829–6838. DOI: 10.1016/j.tet.2018.10.003.
4. Mansour, W. Regioselective Synthesis of Chromones via Cyclocarbonylative Sonogashira Coupling Catalyzed by Highly Active Bridged-*bis*(N-heterocyclic carbene)palladium(II) Complexes / W. Mansour, M. Fettouhi, B. El Ali // *ACS Omega.* – 2020. – Vol. 5, № 50. – P. 32515–32529. DOI: 10.1021/acsomega.0c04706.
5. Soft Heteroleptic N-heterocyclic Carbene Palladium(ii) Species for Efficient Catalytic Routes to Alkynones via Carbonylative Sonogashira Coupling / W. Mansour, R. Suleiman, M. Fettouhi et al. // *ACS Omega.* – 2020. – V. 5, № 50. – P. 23687–23702. DOI: 10.1021/acsomega.0c02413.
6. Complex of *tris*(Z-styryl)phosphine with PdCl₂ as a New Catalyst for the Sonogashira Reaction / B.A. Trofimov, S.F. Vasilevsky, N.K. Gusarova et al. // *Mendeleev Commun.* 2008. – V. 18, № 6. – P. 318–319. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.11.010.
7. Structure and Catalytic Properties of (Acetylacetonato-κ²O,O')*bis*(tri(2-furyl)phosphine) Palladium(II) Tetrafluoroborate / M.V. Bykov, Z.D. Abramov, T.S. Orlov et al. // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62, № 8. – P. 1218–1228. DOI: 10.1134/S0022476621080072.
8. Reaction of Elemental Phosphorus with α-Methylstyrenes: One-pot Synthesis of Secondary and Tertiary Phosphines, Prospective Bulky Ligands for Pd(II) Catalysts / A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova et al. // *Tetrahedron.* – 2016. – V. 72, № 4. – P. 443–450. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.009.
9. A New Access to Tri(1-naphthyl)phosphine and its Catalytically Active Palladacycles and Luminescent Cu(I) Complex / A.V. Artem'ev, V.A. Kuimov, E.A. Matveeva et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 86. – P. 94–97. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.09.008.
10. Palladium (II) Complexes Containing 2-Phenylpyridine Derivatives: Synthesis, Molecular Structures, and Catalytic Activity for Suzuki–Miyaura Cross-coupling Reactions / A. Adamson, Y.P. Budiman, I. Mkhalid et al. // *J. Struct. Chem.* – 2020. – V. 61. – P. 466–475. DOI: 10.1134/S0022476620030130.
11. Defluorinative Functionalization of Pd(II) Fluoroalkyl Complexes / M.M.W. Wolfe, J.P. Shanahan, J.W. Kampf et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142, № 43. – P. 18698–18705. DOI: 10.1021/jacs.0c09505.
12. Mori, M. Sterically Demanding 8-(Diphenylphosphino)quinoline Complexes of Group 10 Metal(II): Synthesis, Crystal Structures, and Properties in Solution / M. Mori, Y. Sunatsuki, T. Suzuki // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59, № 24. – P. 18225–18240. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02706.
13. Cycloneophylpalladium(IV) Complexes: Formation by Oxidative Addition and Selectivity of their Reductive Elimination Reaction / A. Behnia, M.A. Fard, J.M. Blacquiere et al. // *Organometallics.* – 2020. – V. 39, № 22. – P. 4037–4050. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00615.
14. Bismuthanes as Hemilabile Donors in an O₂-Activating Palladium(0) Complex / K. Materne, B. Braun-Cula, C. Herwig et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 11797–11801. DOI: 10.1002/chem.201703489.
15. Lin, T.-P. σ-Accepting Properties of a Chlorobismuthine Ligand / T.-P. Lin, I.-Sh. Ke, F.P. Gabbaï // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 4985–4988. DOI: 10.1002/anie.201200854.
16. Cambridge Crystallographic Data Center. 2021. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
17. Синтез и строение комплексов палладия [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₄], [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][Pd₂Br₆]·DMF и [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₃(dmsO-S)]₂ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 128–133.
18. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия [Ph₃PhCH₂P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻·dmsO, [Ph₄P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻ и [Ph₄Sb(dmsO)]⁺ [PdCl₃(dmsO)]⁻ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина // *Журн. неорганической химии.* – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 616–620.
19. Синтез и строение комплексов палладия: [Ph₃(цикло-C₃H₅)P]⁺₂[PdBr₄]²⁻, [Ph₃(цикло-C₃H₅)P]⁺₂[Pd₂Br₆]²⁻, [Ph₃(цикло-C₃H₅)P]⁺[PdBr₃(dmsO)]⁻ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // *Коорд. химия.* – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 430–437.

20. Synthesis and Structure of Palladium Complex $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]_2^- \cdot \text{DMSO}$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 11–16.
21. Ярыгина, Д.М. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]_2^-$ / Д.М. Ярыгина, А.Е. Баталов, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 51–58. DOI: 10.14529/chem180306.
22. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{PBu}]^+[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_4]_2^- \cdot \text{Dmf}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 712–717. DOI: 10.7868/S0044457X18060089.
23. Катионно-анионные комплексы Pd^{II} с катионом адамантилимидазолия: синтез, структурные исследования и MAO-ингибирующая активность / М.С. Денисов, М.В. Дмитриев, Д.В. Ерошенко и др. // Журн. неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 38–50. DOI: 10.1134/S0044457X19010057.
24. Structure of a Diorganotelluroxonium(IV) Cation, $\{[2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}(\mu\text{-O})]_2\}^+$, with the Tri-chlorido-(dimethyl sulfoxide)-platinum(II) Anion / A. Gupta, R. Deka, R.J. Butcher et al. // Acta Cryst. – 2020. – V. E76. – P. 1520–1524. DOI: 10.1107/S2056989020011482.
25. Hazell, A. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition-metal Complexes of a bis(Tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine-bridged co-ordination Polymers / A. Hazell, C.J. McKenzie, L.P. Nielsen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
26. Co-ordination of Promethazine $\{10\text{-}[2\text{-}(\text{Dimethyl(amino)propyl}]phenothiazine\}$ Hydrochloride with Palladium(II): X-ray Crystal Structure of a Trichloro-palladium(II) Product / W.J. Geary, N.J. Mason, L.A. Nixon et al. // Chem. Commun. – 1980. – № 22. – P. 1064–1065. DOI: 10.1039/c39800001064.
27. Schroeter, F. Tailored Palladate Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) / F. Schroeter, J. Soellner, T. Strassner // Chem.-Eur. J. – 2019. – V. 25. – P. 2527–2537. DOI: 10.1002/chem.201804431.
28. Consecutive Modular Ligation as an Access Route to Palladium Containing Polymers / C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer et al. // Polym. Chem. – 2013. – Vol. 4, Iss. 21. – P. 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
32. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 50.
33. Кукушкин, Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии / Ю.Н. Кукушкин // Коорд. химия. – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 163–174.
34. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
35. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

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

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

Поступила в редакцию 3 февраля 2022 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES
[Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] AND [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)]

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of tetraorganylphosphonium, -stibonium halides with palladium dihalide in water in the presence of hydrochloric or hydrobromic acid, followed by recrystallization from dimethyl sulfoxide, has been used to synthesize palladium(II) ionic complexes with mononuclear anions [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] and [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)]. The complexes include tetrahedral cations of tetraorganylphosphonium, -stibonium and square anions [PdHal₃(dmsO-S)]⁻. According to the X-ray analysis data obtained on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K, of crystals **1** [C₂₃H₂₆O₂PCl₃PdS, *M* 610.22, monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* 14.204(4) Å, *b* 9.827(3) Å, *c* 19.722(6) Å, $\alpha = \gamma = 90.00$ degrees, $\beta = 110.850(12)$ degrees; *V* = 2572.6(13) Å³; the crystal size is 0.22×0.2×0.14 mm; intervals of reflection indexes are $-27 \leq h \leq 27$, $-19 \leq k \leq 19$, $-33 \leq l \leq 38$; total reflections 146030; independent reflections 20362; *R*_{int} 0.0504; GOOF 1.016; *R*₁ = 0.0473, *wR*₂ = 0.0937; residual electron density 0.61/−1.44 e/Å³] and **2** [C₁₄H₁₆OSBr_{1.5}Pd_{0.5}S_{0.5}, *M* 466.27, monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁2₁2₁; cell parameters: *a* 9.308(10) Å, *b* 15.707(16) Å, *c* 21.65(3) Å, $\alpha = \gamma = 90.00$ degrees, $\beta = 90.90$ degrees; *V* = 3165(6) Å³; the crystal size is 0.46×0.29×0.25 mm; intervals of reflection indexes are $-11 \leq h \leq 12$, $-21 \leq k \leq 21$, $-29 \leq l \leq 29$; total reflections 52839; independent reflections 8521; *R*_{int} 0.0479; GOOF 1.027; *R*₁ = 0.0311, *wR*₂ = 0.0593; residual electron density 0.84/−0.95 e/Å³] the phosphorus and antimony atoms in cations have a slightly distorted tetrahedral coordination with bond angles: CPC 105.76(7)–110.31(7) degrees and CSbC 100.03(16)–117.62(15) degrees, differ little from the theoretical value, and by close bond lengths: P–C [1.7903(15)–1.8037(16) Å] and Sb–C [2.061(5)–2.100(4) Å]. The P–C_{alk} bond is longer [1.8037(16) Å] than the P–C_{ph}. In the [PdHal₃(dmsO-S)]⁻ square planar anions the Pd–Cl and Pd–Br bond lengths vary in the ranges 2.2918(7)–2.3012(8) and 2.371(3)–2.403(2) Å, respectively, while the S–Pd distances [2.2492(6) and 2.237(2) Å] are less than the sum of the covalent radii of palladium and sulfur atoms (2.44 Å). The ClPdCl *cis*-angles [89.88(3) degrees] and BrPdBr ones [88.93(4) degrees, 89.59(4) degrees] practically do not differ from the theoretical value (90 degrees); the values of the ClPdCl and SPdCl *trans*-angles are comparable to each other and amount to 178.15(2) degrees and 178.714(19) degrees. Similar values for complex **2** are 174.22(3) degrees and 177.53(4) degrees. The deviation of the palladium atom from the Cl₃S and Br₃S planes is insignificant (0.019 and 0.033 Å). The structural organization of crystals **1** and **2** is controlled by intermolecular bonds S=O⋯H–C 2.56–2.72 Å (**1**) and 2.44–2.62 Å (**2**); Pd–Cl⋯H–C (2.83–2.93 Å) and Pd–Br⋯H–C (2.86–3.04 Å). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1907718 (**1**), 1979208 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: palladium(II) complex, acetyltriphenylphosphonium, tetraphenylstibonium, cation, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfoxidetrihalopalladate anion, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Meyer D., Taige M.A., Zeller A., Hohlfield K., Ahrens S., Strassner T. Palladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Organomet.*, 2009, vol. 28, no. 7, pp. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
2. Gardiner M.G., Ho C.C., McGuinness D.S., Liu Y.L. Air and Moisture Tolerant Synthesis of a Chelated bis(NHC) Methylpalladium(II) Complex Relevant to Alkyl Migration Processes in Catalysis. *Austr. J. Chem.*, 2020, vol. 73, pp. 1158–1164. DOI: 10.1071/CH20194.
3. Gacal E., Denizalti S., Kinal A., Gökçe A.G., Türkmen H. Sterically Hindered N-Aryl/benzyl Substituted Piperidoimidazolin-2-ylidene Palladium Complexes and Their Catalytic Activities. *Tetrahedron*, 2018, vol. 74, no. 47, pp. 6829–6838. DOI: 10.1016/j.tet.2018.10.003.
4. Mansour W., Fettouhi M., El Ali B. Regioselective Synthesis of Chromones via Cyclocarbonylative Sonogashira Coupling Catalyzed by Highly Active Bridged-Bis(N-Heterocyclic Car-

bene)Palladium(II) Complexes. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 50, pp. 32515–32529. DOI: 10.1021/acsomega.0c04706.

5. Mansour W., Suleiman R., Fettouhi M., El Ali B. Soft Heteroleptic N-Heterocyclic Carbene Palladium(II) Species for Efficient Catalytic Routes to Alkynones via Carbonylative Sonogashira Coupling. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 50, pp. 23687–23702. DOI: 10.1021/acsomega.0c02413.

6. Trofimov B.A., Vasilevsky S.F., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Baranov D.S., Mamatyuk V.I., Gatilov Yu.V. Complex of *Tris*(*Z*-styryl)phosphine with PdCl₂ as a New Catalyst for the Sonogashira Reaction. *Mendeleev Commun.*, 2008, vol. 18, no. 6, pp. 318–319. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.11.010.

7. Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S., Pakhomova M.V., Borodina T.N., Smirnov V.I., Suslov D.S. Structure and Catalytic Properties of (Acetylacetonato-κ²O,O')bis(tri(2-furyl)phosphine) Palladium(II) Tetrafluoroborate. *J. Struct. Chem.*, 2021, vol. 62, no. 8, pp. 1218–1228. DOI: 10.1134/S0022476621080072.

8. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Sukhov B.G., Sutyryna A.O., Matveeva E.A., Vasilevsky S.F., Govdi A.I., Gatilov Yu.V., Albanov A.I., Trofimov B.A. Reaction of Elemental Phosphorus with α-Methylstyrenes: One-pot Synthesis of Secondary and Tertiary Phosphines, Prospective Bulky Ligands for Pd(II) Catalysts. *Tetrahedron*, 2016, vol. 72, no. 4, P. 443–450. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.009.

9. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A. A New Access to Tri(1-naphthyl)phosphine and its Catalytically Active Palladacycles and Luminescent Cu(I) Complex. *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, vol. 86, pp. 94–97. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.09.008.

10. Adamson A., Budiman Y.P., Mkhaliid I., Muhammad R., Arshad M.N., Alhaddad M.R., Asiri A.M. Palladium (II) Complexes Containing 2-Phenylpyridine Derivatives: Synthesis, Molecular Structures, and Catalytic Activity for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions. *J. Struct. Chem.*, 2020, vol. 61, P. 466–475. DOI: 10.1134/S0022476620030130.

11. Wolfe M.M.W., Shanahan J.P., Kampf J.W., Szymczak N.K. Defluorinative Functionalization of Pd(II) Fluoroalkyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, no. 43, pp. 18698–18705. DOI: 10.1021/jacs.0c09505.

12. Mori M., Sunatsuki Y., Suzuki T. Sterically Demanding 8-(Diphenylphosphino)quinoline Complexes of Group 10 Metal(II): Synthesis, Crystal Structures, and Properties in Solution. *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, no 24, pp. 18225–18240. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02706.

13. Behnia A., Fard M.A., Blacquièrre J.M., Puddephatt R.J. Cycloneophylpalladium(IV) Complexes: Formation by Oxidative Addition and Selectivity of Their Reductive Elimination Reaction. *Organometallics*, 2020, vol. 39, no 22, pp. 4037–4050. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00615.

14. Materne K., Braun-Cula B., Herwig C., Frank N., Limberg C. Bismuthanes as Hemilabile Donors in an O₂-Activating Palladium(0) Complex. *Chem.-Eur. J.*, 2017, vol. 23, pp. 11797–11801. DOI: 10.1002/chem.201703489.

15. Lin T.-P., Ke I.-Sh., Gabbai F.P. σ-Accepting Properties of a Chlorobismuthine Ligand. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, vol. 51, pp. 4985–4988. DOI: 10.1002/anie.201200854.

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

17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of the Palladium Complexes [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₄], [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][Pd₂Br₆]·DMF, and [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][PdBr₃(dmsO-S)]₂. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 1, pp. 122–127. DOI: 10.1134/S1070363217010194.

18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [[Ph₃PhCH₂P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻·dmsO, [Ph₄P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻, and [Ph₄Sb(dmsO)]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 5, pp. 543–547. DOI: 10.1134/S0036023613050203.

19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A. The Palladium Complexes [Ph₃(cyclo-C₃H₅)P]₂⁺[PdBr₄]²⁻, [Ph₃(cyclo-C₃H₅)P]₂⁺[Pd₂Br₆]²⁻, and [Ph₃(цикло-C₃H₅)P]₊[PdBr₃(dmsO)]⁻: Synthesis and structures. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 462–469. DOI: 10.1134/S1070328415070088.

20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A. Synthesis and Structure of Palladium Complex [Ph₃PCH=CHPPh₃]²⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻₂·DMSO. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 11–16.

21. Jarygina D.M., Batalov A.E., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₃PMe]⁺[PdBr₃(DMSO)]⁻ and [Ph₃P(CH₂)₆PPh₃]²⁺[PdBr₃(Et₂SO)]₂⁻]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 3, pp. 51–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180306.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V. Palladium Complexes [Ph₃PC₆H₁₁-cyclo]⁺[PdBr₃(DmsO-S)]⁻, [Ph₃PBu]⁺[PdCl₃(DmsO-S)]⁻, and [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃]²⁺[PdCl₄]⁻. Dmf: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 6, pp. 747–752. DOI: 10.1134/S0036023618060220.
23. Denisov M.S., Dmitriev M.V., Eroshenko D.V., Slepukhin P.A., Shavkunov S.P., Glushkov V.A. Cationic–Anionic Pd(II) Complexes with Adamantylimidazolium Cation: Synthesis, Structural Study, and MAO-Inhibiting Activity. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 56–67. DOI: 10.1134/S0036023619010054.
24. Gupta A., Deka R., Butcher R.J., Singh H.B. Structure of a Diorganotelluroxonium(IV) Cation, {[2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃Te(μ-O)]₂}⁺, with the Tri-chlorido-(dimethyl sulfoxide)-platinum(II) Anion. *Acta Cryst.*, 2020, vol. E76, pp. 1520–1524. DOI: 10.1107/S2056989020011482.
25. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition-metal Complexes of a Bis(tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine-bridged Co-ordination Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, pp. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
26. Geary W.J., Mason N.J., Nixon L.A., Nowell I.W. Co-ordination of Promethazine {10-[2-(dimethyl(amino)propyl)]phenothiazine} Hydrochloride with Palladium(II): X-ray Crystal Structure of a Trichloro-palladium(II) Product. *Chem. Commun.*, 1980, no. 22, pp. 1064–1065. DOI: 10.1039/c39800001064.
27. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. Tailored Palladate Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). *Chem.-Eur. J.*, 2019, vol. 25, pp. 2527–2537. DOI: 10.1002/chem.201804431.
28. Lang C., Pahnke K., Kiefer C., Goldmann A.S., Roesky P.W., Barner-Kowollik C. Consecutive Modular Ligation as an Access Route to Palladium Containing Polymers. *Polym. Chem.*, 2013, vol. 4, no. 21, pp. 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. 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.
32. Kazicyna L.A., Kupletskaja N.B. *Primenenie UF-, IK- i JaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR and NMR Spectroscopy in Organic Chemistry]. Moscow. Vysshaja shkola, 1971, P. 50. (in Russ.).
33. Kukushkin Yu.N. [Contribution of Investigations of Dimethylsulfoxide Complexes in Coordination Chemistry Theory]. *Koord. Khim.* [Russian Journal of Coordination Chemistry], 1997, vol. 23, no. 3, pp. 163–174. (in Russ.).
34. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
35. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 3 February 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] и [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 52–61. DOI: 10.14529/chem220206

FOR CITATION

Sharutin V.V., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₃PCH₂C(O)Me][PdCl₃(dmsO-S)] and [Ph₄Sb(dmsO-O)][PdBr₃(dmsO-S)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 52–61. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220206

НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНОДИЦИАНОАУРАТОВ КАЛИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Выдерживанием в воде в течение нескольких суток осадков, полученных по реакциям дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила в качестве минорных продуктов были выделены соответствующие дицианоаураты тетраорганилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**3**). В результате взаимодействия в горячем этаноле дихлоро-, дибromo- и диiodодицианоаурата калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония были синтезированы соответствующие галогениды (трифенилфосфин)золота(I) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ (Hal = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)). Установлено, что проведение указанных реакций в воде с последующей перекристаллизацией из этанола или ацетонитрила приводит к кристаллическому продукту ионно-обменного взаимодействия только в случае диiodодицианоаурата калия (был получен $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**)). Соединения **1–7** были идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, комплексы **1–3** и **7** состоят из тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных (**1–3**) или диiodодицианоауратных (**7**) анионов с линейной или плоско-квадратной геометрией атомов золота соответственно. Кристаллическая организация соединений **2**, **3** и **7** обусловлена межмолекулярными контактами C–H \cdots N \equiv C (**2**, **3**, **7**), O–H \cdots N \equiv C (**7**) и C–H \cdots π (C \equiv N) (**2**). В случае комплекса **1** значимых межмолекулярных контактов в кристалле не наблюдается. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для комплексов **1–3** и **7** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1978554 (**1**), № 1965532 (**2**), № 2060230 (**3**), № 2060283 (**7**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дигалогенодицианоаураты органилтрифенилфосфония, дицианоаураты органилтрифенилфосфония, галогениды (трифенилфосфин)золота(I), окислительно-восстановительная реакция, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Цианосодержащие соединения переходных металлов ввиду наличия у них широкого спектра потенциально применимых физико-химических свойств долгое время привлекают внимание исследователей. В частности известно, что различные дициано- и дигалогенодицианоауратные комплексы обладают люминесценцией [1–4], двулучепреломлением [5–8], отрицательным тепловым расширением [9, 10], противораковой активностью [11] и др. Кроме того, анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ являются превосходными строительными блоками для создания мультядерных гетерометаллических ансамблей и координационных полимеров [12, 13]. Таким образом, поиск эффективных путей синтеза новых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ - и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ -содержащих комплексов является актуальной задачей.

Ранее на большом количестве примеров было показано, что реакции дигалогенодицианоауратов калия с галогенидами тетраорганиламмония, -фосфония и -стибония протекают по классической ионно-обменной схеме с образованием соответствующих дигалогенодицианоауратов $[\text{R}_4\text{E}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (E = N, P, Sb) [14–19]. Также на некоторых примерах было продемонстрировано, что исходные дигалогенодицианоаураты калия и их тетраорганиламмонийные аналоги в присутствии восстановителей (например, Me_2S [20]) или в условиях гидротермального синтеза способны участвовать в реакциях восстановительного элиминирования с образованием $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -содержащих комплексов [21].

В настоящей работе описаны новые необычные примеры окислительно-восстановительных реакций дигалогенодицианоауратов калия с некоторыми галогенидами тетраорганилфосфония.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 117 мг (0,28 ммоль) бромид тетрафенилфосфония. Образовавшийся осадок выдерживали в воде в течение нескольких суток. После перекристаллизации из ацетонитрила наряду с желтыми кристаллами $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ получили 26 мг (16 %) бесцветных кристаллов комплекса **1** с т. пл. 238 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3057, 3021, 2990, 2139, 1587, 1483, 1435, 1389, 1314, 1186, 1163, 1111, 1070, 1028, 997, 928, 843, 760, 752, 723, 689, 615, 529, 453, 422. Найдено, %: С 53,05; Н 3,42. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 52,98; Н 3,49.

Соединения **2** и **3** синтезировали по аналогичной методике из дибромодицианоаурата калия.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (2) – бесцветные кристаллы, выход 20 %, т. пл. 17 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3084, 3061, 2922, 2837, 2741, 2253, 2143, 1587, 1573, 1485, 1437, 1395, 1381, 1341, 1315, 1256, 1200, 1188, 1161, 1115, 1103, 1072, 1028, 997, 926, 839, 775, 756, 745, 725, 689, 615, 550, 505, 498, 463, 446, 430. Найдено, %: С 48,01; Н 3,06. $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{P}_2\text{Au}_2$. Вычислено, %: С 47,92; Н 3,11.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (3) – бесцветные кристаллы, выход 16 %, т. пл. 123 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3059, 3011, 2957, 2895, 2832, 2143, 1587, 1483, 1466, 1439, 1314, 1219, 1200, 1184, 1165, 1115, 1099, 1026, 997, 941, 885, 799, 752, 739, 723, 687, 615, 532, 496, 455, 430, 419. Найдено, %: С 47,60; Н 3,55. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OPAu}$. Вычислено, %: С 47,49; Н 3,63.

Синтез $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (4). К раствору 92 мг (0,28 ммоль) хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония в 10 мл этанола прибавляли при нагревании на водяной бане и перемешивании 50 мг (0,14 ммоль) дихлородицианоаурата калия. Образовавшийся при охлаждении реакционной смеси бесцветный осадок фильтровали, сушили и перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Получили 55 мг (79 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 240 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 1585, 1479, 1433, 1395, 1329, 1332, 1312, 1294, 1179, 1165, 1157, 1101, 1072, 1026, 999, 932, 748, 714, 692, 615, 546, 501, 446. Найдено, %: С 47,79; Н 3,03. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PClAu}$. Вычислено, %: С 43,70; Н 3,06.

Комплексы **5** и **6** синтезировали по аналогичной методике.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuBr}$ (5) – бесцветные кристаллы, выход 85 %, т. пл. 249 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 1585, 1479, 1433, 1329, 1312, 1292, 1269, 1179, 1165, 1155, 1101, 1072, 1026, 999, 748, 714, 692, 615, 544, 500, 444. Найдено, %: С 40,19; Н 2,76. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PBrAu}$. Вычислено, %: С 40,10; Н 2,81.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuI}$ (6) – светло-коричневые кристаллы, выход 69 %, т. пл. 230 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 3055, 2197, 1585, 1477, 1433, 1387, 1331, 1310, 1292, 1177, 1163, 1153, 1121, 1101, 1069, 1026, 997, 926, 839, 746, 723, 712, 691, 615, 540, 498, 442. Найдено, %: С 37,01; Н 2,52. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PIAu}$. Вычислено, %: С 36,88; Н 2,58.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (7). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) диiodодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 61 мг (0,28 ммоль) хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония. Образовавшийся темно-красный осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 135 мг (92 %) темно-красных кристаллов с т. разл. 125 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3372, 3057, 2932, 2899, 2180, 1587, 1485, 1439, 1400, 1339, 1315, 1302, 1188, 1163, 1117, 1051, 1028, 1000, 887, 876, 853, 764, 748, 741, 723, 689, 530, 501, 484, 457, 440, 422. Найдено, %: С 31,79; Н 2,26. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OPI}_2\text{Au}$. Вычислено, %: С 31,68; Н 2,28.

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления определяли с помощью Stuart SMP30.

ИК-спектры соединений **1–7** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1–7** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). 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 структур выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** и **7** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3, 7

Параметр	1	2	3	7
Формула	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ PAu	C ₄₄ H ₃₄ N ₆ P ₂ Au ₂	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ OPA Au	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ OPI ₂ Au
<i>M</i>	588,38	1102,65	556,34	796,11
<i>T</i> , К	293	293,15	293,15	293
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2</i> / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10,227(16)	13,689(11)	10,041(6)	10,929(10)
<i>b</i> , Å	7,664(17)	8,444(7)	14,902(10)	10,029(8)
<i>c</i> , Å	14,48(2)	18,058(15)	14,115(9)	21,58(2)
α , град.	90,00	90,00	90,00	90,00
β , град.	90,51(9)	90,04(3)	94,91(2)	95,92(5)
γ , град.	90,00	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1135(4)	2087(3)	2104(2)	2353(4)
<i>Z</i>	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,722	1,754	1,756	2,248
μ , мм ⁻¹	6,568	7,135	7,080	8,959
<i>F</i> (000)	568,0	1056,0	1072,0	1464,0
Размер кристалла, мм	0,15 × 0,11 × 0,05	0,47 × 0,39 × 0,32	0,48 × 0,28 × 0,14	0,65 × 0,38 × 0,23
Область сбора данных по 2 θ , град.	7,2–53,22	6,1–66,44	5,8–63,2	5,72–71,62
Интервалы индексов отражений	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Измерено отражений	4091	72703	80453	89547
Независимых отражений	2104	15824	7042	10956
<i>R</i> _{int}	0,0507	0,0488	0,0657	0,0702
Переменных уточнения	137	487	245	257
GOOF	1,004	1,027	1,244	1,013
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0595, <i>wR</i> ₂ = 0,1409	<i>R</i> ₁ = 0,0426, <i>wR</i> ₂ = 0,0620	<i>R</i> ₁ = 0,0583, <i>wR</i> ₂ = 0,1202	<i>R</i> ₁ = 0,0432, <i>wR</i> ₂ = 0,0874
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1440, <i>wR</i> ₂ = 0,1845	<i>R</i> ₁ = 0,0998, <i>wR</i> ₂ = 0,0725	<i>R</i> ₁ = 0,0858, <i>wR</i> ₂ = 0,1325	<i>R</i> ₁ = 0,0894, <i>wR</i> ₂ = 0,1032
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,53/-0,92	0,87/-1,51	1,89/-1,93	1,53/-2,38

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в соединениях 1–3, 7

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , °	
1			
Au(1)–C(7)	1,98(3)	C(7)Au(1)C(7a)	179,5(11)
Au(1)–C(7a)	1,98(3)	C(1)P(1)C(1b)	106,6(7)
P(1)–C(1)	1,783(11)	C(1)P(1)C(11)	110,9(4)
P(1)–C(1b)	1,783(11)	C(1b)P(1)C(11b)	110,9(4)
P(1)–C(11)	1,794(9)	C(11)P(1)C(1b)	111,6(5)
P(1)–C(11b)	1,794(9)	C(1)P(1)C(11b)	111,6(5)
		C(11)P(1)C(11b)	105,4(6)
Преобразования симметрии: ^a 3/2 – <i>x</i> , + <i>y</i> , 1/2 – <i>z</i> ; ^b 1/2 – <i>x</i> , + <i>y</i> , 1/2 – <i>z</i>			
2			
Au(1)–C(7)	2,045(7)	C(7)Au(1)C(8)	177,98(19)
Au(1)–C(8)	2,006(7)	C(37)Au(1)C(38)	177,8(2)
Au(1)–C(37)	1,989(6)	C(11)P(1)C(21)	110,08(19)

Окончание табл. 2

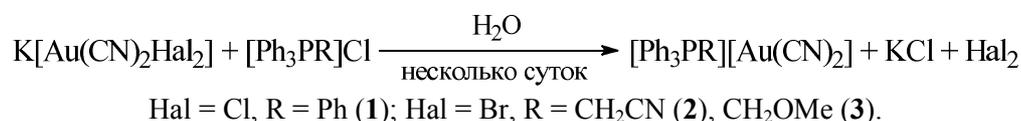
Связь d , Å		Угол ω , °	
Au(1)–C(38)	2,041(6)	C(11)P(1)C(9)	109,8(2)
P(1)–C(11)	1,782(4)	C(11)P(1)C(1)	110,76(19)
P(1)–C(21)	1,794(4)	C(21)P(1)C(9)	109,7(2)
P(1)–C(9)	1,814(4)	C(1)P(1)C(21)	110,2(2)
P(1)–C(1)	1,786(4)	C(1)P(1)C(9)	106,3(2)
P(2)–C(51)	1,783(4)	C(51)P(2)C(31)	110,96(19)
P(2)–C(31)	1,787(4)	C(51)P(2)C(41)	109,9(2)
P(2)–C(41)	1,789(4)	C(51)P(2)C(39)	110,1(2)
P(2)–C(39)	1,811(4)	C(31)P(2)C(41)	110,0(2)
C(9)–C(10)	1,453(7)	C(31)P(2)C(39)	106,3(2)
C(39)–C(40)	1,457(7)	C(41)P(2)C(39)	109,5(2)
3			
Au(1)–C(9)	2,037(9)	C(9)Au(1)C(10)	179,3(3)
Au(1)–C(10)	2,085(9)	C(21)P(1)C(1)	109,0(3)
P(1)–C(21)	1,789(5)	C(21)P(1)C(7)	110,7(3)
P(1)–C(1)	1,791(5)	C(1)P(1)C(7)	106,5(3)
P(1)–C(11)	1,788(5)	C(11)P(1)C(21)	111,3(3)
P(1)–C(7)	1,809(6)	C(11)P(1)C(1)	110,8(2)
O(1)–C(7)	1,412(8)	C(11)P(1)C(7)	108,4(3)
O(1)–C(8)	1,408(8)	C(8)O(1)C(7)	112,4(5)
		O(1)C(7)P(1)	107,6(4)
7			
Au(1)–I(1)	2,6191(17)	I(1a)Au(1)I(1)	180,000(1)
Au(1)–I(1a)	2,6190(17)	C(8)Au(1)I(1)	91,61(14)
Au(1)–C(8)	1,992(4)	C(8a)Au(1)I(1)	88,39(14)
Au(1)–C(8a)	1,992(4)	I(2b)Au(2)I(2)	180,0
Au(2)–I(2)	2,6015(16)	C(9)Au(2)I(2)	90,00(14)
Au(2)–I(2b)	2,6015(16)	C(9b)Au(2)I(2)	90,00(14)
Au(2)–C(9)	2,084(8)	C(21)P(1)C(1)	111,7(2)
Au(2)–C(9b)	2,084(8)	C(21)P(1)C(7)	108,8(2)
P(1)–C(21)	1,785(4)	C(1)P(1)C(7)	109,0(2)
P(1)–C(11)	1,793(4)	C(11)P(1)C(21)	110,01(19)
P(1)–C(7)	1,778(4)	C(11)P(1)C(1)	108,72(19)
P(1)–C(1)	1,827(5)	C(11)P(1)C(7)	108,6(2)
O(1)–C(7)	1,400(6)	O(1)C(7)P(1)	109,8(3)

Преобразования симметрии: ^a2 – x, – y, 2 – z; ^b2 – x, 1 – y, 2 – z

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1978554 (1), № 1965532 (2), № 2060230 (3), № 2060283 (7); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

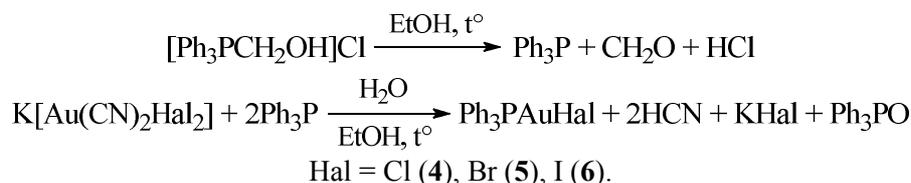
Нами впервые показано, что в некоторых случаях длительное стояние в водном растворе (несколько суток при комнатной температуре и атмосферном давлении) осажденных продуктов взаимодействия дигалогенодицианоауратов калия с некоторыми тетраорганлфосфониевыми солями может сопровождаться восстановительным элиминированием галогена с образованием небольших количеств соответствующих $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -содержащих комплексов. Так, соединения **1–3** были синтезированы взаимодействием водных растворов дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония:



Строение полученных комплексов **1–3** было доказано методом РСА. Стоит также отметить, что строение комплекса **1** уже было определено ранее, но с меньшей точностью (R -фактор = 10,6 %) [25].

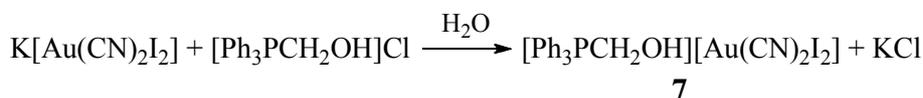
Весьма необычны также оказались результаты взаимодействия дигалогенодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония. Так, в случае производных хлора и брома не удалось получить комплексы типа $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). После перекристаллизации образовавшихся осадков из этанола в небольшом количестве были выделены бесцветные кристаллы соответствующих галогенидов (трифенилфосфин)золота(I), т. е. имела место окислительно-восстановительная реакция. Насколько нам известно, это первый случай получения соединений типа $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ из дигалогенодицианоауратов калия. Попытки же перекристаллизовать продукты данной реакции из других растворителей, к сожалению, не привели к образованию кристаллов, пригодных для РСА. Тем не менее, согласно данным ИК-спектроскопии, можно говорить о том, что до проведения перекристаллизации продуктами взаимодействия дихлоро- и дибромодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония являются ожидаемые комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$. В частности в ИК-спектрах полученных осадков присутствуют характерные для $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ -содержащих соединений слабоинтенсивные полосы поглощения связей $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2189\text{--}2156\text{ см}^{-1}$), а также полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей $\text{O}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}\text{--}\text{H}_{\text{алиф}}$ гидроксиметилтрифенилфосфониевых катионов (в интервалах $3372\text{--}3254\text{ см}^{-1}$ и $2932\text{--}2826\text{ см}^{-1}$ соответственно) [26].

В то же время экспериментальным путем были установлены некоторые оптимальные условия проведения реакции восстановления дигалогенодицианоауратов калия до галогенидов (трифенилфосфин)золота(I). Так, использование горячего этанола как растворителя и двукратного избытка фосфониевой соли приводит к значительному увеличению выходов $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$. По данной методике, помимо соединений **4** и **5**, был синтезирован и иодид (трифенилфосфин)золота(I) (**6**):



Исходя из полученных результатов, а также того факта, что хлорид гидроксиметилтрифенилфосфония способен разлагаться на трифенилфосфин, формальдегид и соляную кислоту [27], можно предполагать, что обнаруженный нами ход реакции аналогичен восстановлению золотохлористовородной кислоты трифенилфосфином в присутствии следов воды [28].

Стоит также отметить, что, несмотря на безуспешные попытки кристаллизации дихлоро- и дибромодицианоаурата гидроксиметилтрифенилфосфония, устойчивые темно-красные кристаллы их иод-содержащего аналога – $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**) – были получены нами без каких-либо затруднений по ионно-обменной реакции в воде с последующей перекристаллизацией из этанола или ацетонитрила, при этом строение данного комплекса **7** было доказано методом РСА:



ИК-спектры соединений **1–3** и **7** содержат характерные полосы поглощения связей $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2139 (**1**), 2253 , 2143 (**2**), 2143 (**3**) и 2181 см^{-1} (**7**), причем для производных золота(I) данные полосы имеют большую интенсивность и лежат в более длинноволновой области спектра, что хорошо согласуется с литературными сведениями. Колебаниям связей $\text{P}\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}$ соответствуют полосы поглощения в характерных областях $1450\text{--}1435$ и $1005\text{--}997\text{ см}^{-1}$: 1435 , 997 (**1**), 1437 , 997 (**2**), 1439 , 997 (**3**) и 1437 , 997 см^{-1} (**7**). В ИК-спектре комплекса **7** также наблюдается уширенная полоса поглощения связи $\text{O}\text{--}\text{H}$ при 3204 см^{-1} [26].

Согласно данным РСА, комплексы **1–3** и **7** имеют ионное строение и состоят из слабоискаженных тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных (**1–3**) или дигалогенодицианоауратных (**7**) анионов, имеющих линейную или плоско-квадратную геомет-

рию соответственно. Строение указанных соединений представлены на рис. 1–4 (термические эллипсоиды приведены с вероятностью 50 %; атомы водорода не показаны).

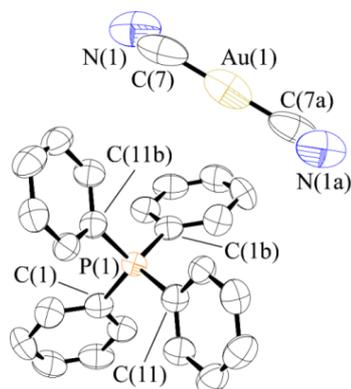


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (1)

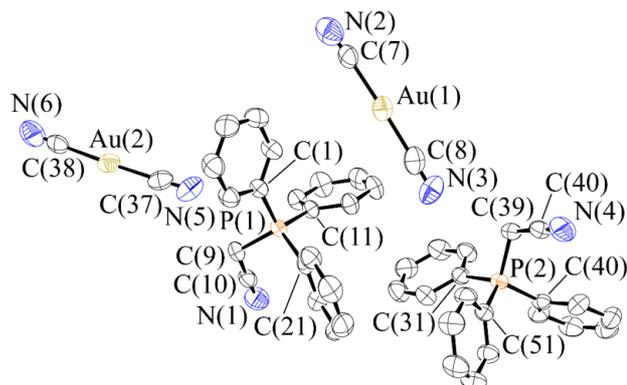


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (2)

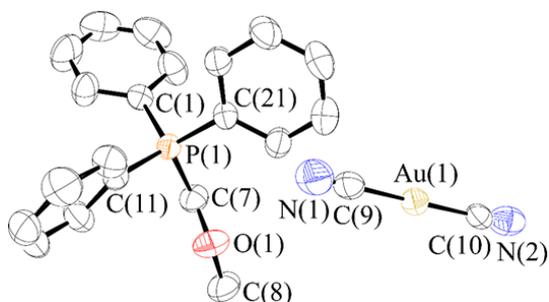


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (3)

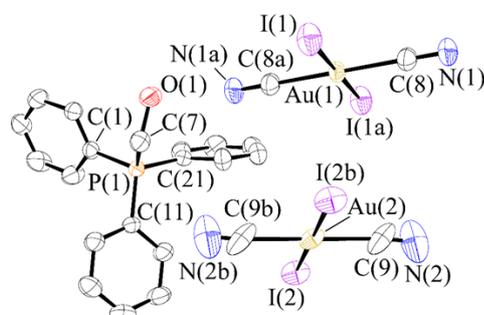


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (7)

Углы CPC в катионах **1–3** и **7** изменяются в интервалах $105,4(6)–111,6(5)^\circ$ (**1**), $106,3(2)–110,96(19)^\circ$ (**2**), $106,5(3)–111,3(3)^\circ$ (**3**), $108,6(2)–111,7(2)^\circ$ (**7**) соответственно; длины связей P–C ($1,783(11)–1,794(9)$ Å (**1**), $1,782(4)–1,814(4)$ Å (**2**), $1,788(5)–1,809(6)$ Å (**3**) и $1,778(4)–1,827(5)$ Å (**7**)) не превышают суммы ковалентных радиусов атома фосфора и sp^3 -гибридизованного атома углерода ($1,88$ Å [29]).

В центросимметричных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ *транс*-углы CAuC и IAuI составляют 180° или незначительно отклоняются от теоретического значения; *цис*-углы CAuI для комплекса **7** варьируются в интервале $88,39(14)–91,61(14)^\circ$. Длины связей Au–C ($1,98(3)$ Å (**1**), $1,989(6)–2,045(7)$ Å (**2**), $2,037(9)$, $2,085(9)$ Å (**3**), $1,992(4)$, $2,084(8)$ Å (**7**)) близки к сумме ковалентных радиусов атома золота и sp -гибридизованного атома углерода ($2,05$ Å [29]). Расстояния Au–I в комплексе **7** не превышают суммы ковалентных радиусов атомов золота и иода ($2,75$ Å [29]) и составляют $2,6015(16)$ и $2,6191(17)$ Å.

Пространственная организация в кристаллах **2**, **3** и **7** обусловлена водородными связями C–H \cdots N \equiv C ($2,23–2,55$ Å (**2**), $2,44$ Å (**3**), $2,65$ Å (**7**)) и O–H \cdots N \equiv C ($2,05$ Å (**7**)), крайние значения которых не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (H \cdots N $2,65$ Å [30]). В комплексе **2** также присутствуют дополнительные слабые C–H \cdots π -взаимодействия между атомами водорода одного из бензольных колец катиона и электронной плотностью одной из связей C \equiv N аниона, с расстояниями от атомов водорода до центра указанных связей равными $2,80$ Å [31]. Кристаллы комплекса **1**, в свою очередь, не содержат значимых межмолекулярных контактов.

Выводы

Таким образом, нами описаны необычные примеры реакций дигалогенодицианоауратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония, протекающие с восстановлением Au(III) \rightarrow Au(I). Было показано, что выдерживание в воде на протяжении нескольких суток осадков $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ приводит к об-

разованию соответствующих дицианоауратов органилтрифенилфосфония. Также установлено, что продуктами взаимодействия дихлоро-, дибromo- и диiodодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония в горячем этаноле являются соответствующие галогениды (трифенилфосфин)золота(I). Проведение указанных реакций в воде при комнатной температуре приводит к продуктам ионного обмена – $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$, которые в случае $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$, при перекристаллизации из этанола претерпевают восстановление до $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$. При этом в случае комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ перекристаллизация проходит без каких-либо затруднений и побочных реакций.

Литература

1. Kumar, K. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged Ln–Ag and Ln–Au (Ln = Dy, Yb, Er) Complexes / K. Kumar, O. Stefańczyk, S. Chorazy // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 9. – P. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
2. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks: An Experimental and Theoretical Investigation / A.D. Nicholas, R.M. Bullard, R.D. Pike et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019, no. 7. – P. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Supramolecular Construction of Cyanide-Bridged Re^{I} Diimine Multichromophores / K.S. Kisel, A.S. Melnikov, E.V. Grachova et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 3. – P. 1988–2000. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02974.
4. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a 2D Network with Gold Dicyanide Donors Coordinated to Aza[5]helicene Viologen Acceptors / E.N. Patel, R.B. Arthur, A.D. Nicholas et al. // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, no. 27. – P. 10288–10297. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
5. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, no. 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
6. Katz, M.J. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C–X Bonds (X = Cl, Br) / M.J. Katz, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, no. 51. – P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
7. Thompson, J.R. Birefringent, Emissive Cyanometallate-Based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal-Terpyridine Building Blocks / J.R. Thompson, K.A.S. Goodman-Rendall, D.B. Leznoff // *Polyhedron.* – 2016. – V. 108. – P. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
8. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers / J.R. Thompson, M.J. Katz, V.E. Williams et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, no. 13. – P. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
9. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of $\text{M}^{\text{I}}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ -Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br) / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, no. 13. – P. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
10. Ovens, J.S. Probing Halogen...Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20, no. 13. – P. 1769–1773. DOI: 10.1039/C7CE02167D.
11. Pharmacological Properties of Dicyanidoaurate(I)-Based Complexes: Characterization and Single Crystal X-ray Analysis / A. Karadağ, A. Aydin, Ş. Tekin et al. // *J. Coord. Chem.* – 2019. – V. 72, no. 5–7. – P. 860–878. DOI: 10.1080/00958972.2019.1583333.
12. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks / E.V. Alexandrov, A.V. Virovets, V.A. Blatov et al. // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115, no. 22. – P. 12286–12319. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00320.
13. Dicyanometallates as Building Blocks for Multinuclear Iron(II) Spin-Crossover Complexes / A. Dragulescu-Andrasi, O. Hietsoi, Ö. Üngör et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 18. – P. 11920–11926. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01121.
14. Mason, W.R. The Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions / W.R. Mason III // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9, no. 12. – P. 2688–2691. DOI: 10.1021/ic50094a013.
15. Ovens, J.S. Targeting $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers / J.S. Ovens, K.M. Truong, D.B. Leznoff // *Inorganica Chim. Acta.* – 2013. – V. 403. – P. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.

16. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$, R = Et, CH_2Ph , Ph / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 10. – С. 1892–1896.
17. Синтез и строение дицианодингалогенауратов (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 11. – С. 1716–1722. DOI: 10.31857/S0044460X21110081.
18. Синтез и строение дицианодинодоауратов тетра(*para*-толил)сурьмы $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ и алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 9. – С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
19. Шарутин, В.В. Строение минорных продуктов реакций диинододинцианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы // В.В. Шарутин / Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 74–84. DOI: 10.14529/chem200208.
20. Ericson, A. Kinetics and Mechanism of Reduction of Gold(III) Complexes by Dimethyl Sulfide // A. Ericson, L.I. Elding, S.K.C. Elmroth / J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – no. 7. – P. 1159–1164. DOI: 10.1039/A608001D.
21. Ovens, J.S. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-Based Coordination Polymers // J.S. Ovens, D.B. Leznoff / Dalton Trans. – 2011. – V. 40, no. 16. – P. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
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. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова, Н.М. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 55–61. DOI: 10.14529/chem180107.
26. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Эрнэ Преч, Филипп Бюльманн, Кристиан Аффольтер; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир, 2006. – 440 С.
27. Huang, W. In Situ Generation of Formaldehyde and Triphenylphosphine from (Hydroxymethyl)triphenylphosphonium and Its Application in Wittig Olefination / W. Huang, J. Xu // Synth. Commun. – 2015. – V. 45, № 15. – P. 1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019.
28. Synthesis of Gold-Containing Mixed-Metal Cluster Complexes / M.I. Bruce, B.K. Nicholson, O. Bin Shawkataly et al. // Inorganic Syntheses. Ed. H.D. Kaesz. Chichester: John Wiley & Sons. – 1989. – V. 26. – P. 324–328. DOI: 10.1002/9780470132579.ch59.
29. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – № 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
30. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
31. Nishio, M. The CH/ π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates / M. Nishio // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – № 13. – P. 13873–13900. DOI: 10.1039/C1CP20404A.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepher56@gmail.com

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

Поступила в редакцию 1 марта 2022 г.

UNUSUAL REACTIONS OF POTASSIUM DIHALODICYANOaurates WITH ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM HALIDES

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The precipitates obtained by the interaction of potassium dichloro- and dibromodicyanoaurates with tetraphenylphosphonium, cyanomethyl- and methoxymethyltriphenylphosphonium chlorides, after standing in aqueous solution for several days followed by recrystallization from acetonitrile, formed the corresponding tetraorganylphosphonium dicyanoaurates $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**), and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**3**) as minor products. By the interaction of potassium dichloro-, dibromo-, and diiododicyanoaurate with hydroxymethyltriphenylphosphonium chloride in hot ethanol, the corresponding triphenylphosphinegold(I) halides $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ (Hal = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)) were also synthesized. It has been established that carrying out these reactions in water followed by recrystallization from ethanol or acetonitrile leads to the crystalline product of an ion-exchange interaction only in the case of potassium diiododicyanoaurate ($[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**) has been obtained). Compounds **1–7** have been identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, compounds **1–3** and **7** have an ionic structure and consist of the organyltriphenylphosphonium cations with tetrahedral geometry of the phosphorus atoms and of the dicyanoaurate (**1–3**) or diiododicyanoaurate (**7**) anions with the linear or square planar geometry of the gold atoms, respectively. The crystal organization of compounds **2**, **3**, and **7** is caused by the interionic contacts $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ (**2**, **3**, **7**), $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ (**7**), and $\text{C}\cdots\text{H}_{\text{Ph}}\cdots\pi(\text{C}\equiv\text{N})$ (**2**). In the case of complex **1**, no significant interionic contacts have been observed in the crystal. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles for compounds **1–3** and **7** are deposited in the Cambridge structural data Bank (no. 1978554 (**1**), 1965532 (**2**), 2060230 (**3**), 2060283 (**7**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: organyltriphenylphosphonium dihalodicyanoaurates, organyltriphenylphosphonium dicyanoaurates, triphenylphosphinegold(I) halides, redox reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged Ln–Ag and Ln–Au (Ln = Dy, Yb, Er) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 9, pp. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
2. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks: An Experimental and Theoretical Investigation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 2019, no. 7, pp. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Kisel K.S., Melnikov A.S., Grachova E.V., Karttunen A.J., Doménech-Carbó A., Monakhov K.Yu., Semenov V.G., Tunik S.P., Koshevoy I.O. Supramolecular Construction of Cyanide-Bridged Re^{I} Diimine Multichromophores. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 3, pp. 1988–2000. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02974.
4. Patel E.N., Arthur R.B., Nicholas A.D., Reinheimer E.W., Omary M.A., Brichacek M., Patterson H.H. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a 2D Network with Gold Dicyanide Donors Coordinated to Aza[5]helicene Viologen Acceptors. *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, no. 27, pp. 10288–10297. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
5. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
6. Katz M.J., Leznoff D.B. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C–X Bonds (X = Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 51, pp. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.

7. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. Birefringent, Emissive Cyanometallate-Based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal-Terpyridine Building Blocks. *Polyhedron*, 2016, vol. 108, pp. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
8. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E., Leznoff D.B. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, no. 13, pp. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
9. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of $M[AuX_2(CN)_2]$ -Based Coordination Polymers ($M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br$). *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 13, pp. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
10. Ovens J.S., Leznoff D.B. Probing Halogen···Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis. *CrystEngComm.*, 2018, vol. 20, no. 13, pp. 1769–1773. DOI: 10.1039/c7ce02167d.
11. Karadağ A., Aydin A., Tekin Ş., Dede S. Pharmacological Properties of Dicyanidoaurate(I)-Based Complexes: Characterization and Single Crystal X-ray Analysis. *J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 72, no. 5–7, pp. 860–878. DOI: 10.1080/00958972.2019.1583333.
12. Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A., Peresyphkina E.V. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, no. 22, pp. 12286–12319. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00320.
13. Dragulescu-Andrasi A., Hietsoi O., Üngör Ö., Dunk P.W., Stubbs V., Arroyave A., Kovnir K., Shatruck M. Dicyanometalates as Building Blocks for Multinuclear Iron(II) Spin-Crossover Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 18, pp. 11920–11926. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01121.
14. Mason III W.R. The Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions. *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, no. 12, pp. 2688–2691. DOI: 10.1021/ic50094a013.
15. Ovens J.S., Truong K.M., Leznoff D.B. Targeting $[AuCl_2(CN)_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers. *Inorganica Chim. Acta.*, 2013, vol. 403, pp. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2I_2-trans]$, $R = Et, CH_2Ph, Ph$. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 10, pp. 1892–1896. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of (4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium Dicyanodihaloaurates $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][Au(CN)_2Hg_2]$. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2021, vol. 91, no. 11, pp. 2187–2193. DOI: 10.1134/S1070363221110086.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Tetra(*para*-tolyl)antimony Dicyanodiodoaurate $[p-Tol_4Sb][Au(CN)_2I_2]$ and Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodiodoaurates $[Ph_3PAlk][Au(CN)_2I_2]$, $Alk = Me, CH_2CN$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 9, pp. 631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
19. Sharutin V.V. Structure of Minor Products of Potassium Diiododicyanoaurate Reactions with Tetraorganylphosphonium and -stibonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 74–84. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200208.
20. Ericson A., Elding L.I., Elmroth S.K.C. Kinetics and Mechanism of Reduction of Gold(III) Complexes by Dimethyl Sulfide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, no. 7, pp. 1159–1164. DOI: 10.1039/A608001D.
21. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-Based Coordination Polymers. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 16, pp. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
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: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Sharutin V.V., Popkova M.A., Tarasova T.N. Synthesis and Structure of Gold Complexes: $[Ph_4P][Au(CN)_2]$ and $[(4-MeC_6H_4)_4Sb][Au(CN)_2] \cdot H_2O$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 55–61. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180107.

26. Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij. Tablitsy spektralnykh dannyykh* [Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data]. Moscow, «Mir», 2006. 440 p.

27. W. Huang, J. Xu. In Situ Generation of Formaldehyde and Triphenylphosphine from (Hydroxymethyl)triphenylphosphonium and Its Application in Wittig Olefination. *Synth. Commun.*, 2015, vol. 45, no. 15, pp. 1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019.

28. Bruce M.I., Nicholson B.K., Bin Shawkataly O., Shapley J.R., Henly T. Synthesis of Gold-Containing Mixed-Metal Cluster Complexes. *Inorganic Syntheses*, Ed. H.D. Kaesz, Chichester, John Wiley & Sons, 1989, vol. 26, pp. 324–328. DOI: 10.1002/9780470132579.ch59.

29. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

30. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*. 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

31. Nishio M. The CH/π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, no. 13, pp. 13873–13900. DOI: 10.1039/C1CP20404A.

Received 1 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Необычные реакции дигалогенодицианоуратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония / Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 62–72. DOI: 10.14529/chem220207

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Unusual Reactions of Potassium Dihalodicyanoaurates with Organyltriphenylphosphonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 62–72. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220207

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОННОГО КОМПЛЕКСА СУРЬМЫ И ВИСМУТА $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$

Е.С. Механошина

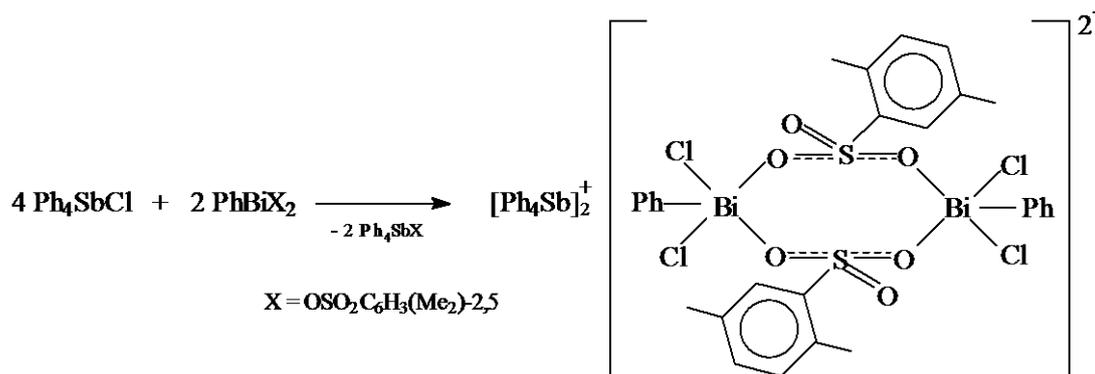
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида *пара*-толилвисмута и хлорида тетрафенилсурьмы в бензоле получен и структурно охарактеризован ионный комплекс сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристалла **1** $[\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{SbBi}]$, M 992,82; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 22,93(2)$, $b = 13,953(16)$, $c = 26,35(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$, $\beta = 105,19(3)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 8136(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,621 \text{ г/см}^3$; 2θ 5,84–57,2 град., размер кристалла $0,5 \times 0,16 \times 0,03 \text{ мм}^3$; интервалы индексов отражений – $30 \leq h \leq 30$, $-18 \leq k \leq 18$, $-34 \leq l \leq 35$, всего отражений 116516, независимых отражений 10179; $R_{\text{int}} = 0,1439$, $GOOF$ 1,085; R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ $R_1 = 0,0552$, $wR_2 = 0,1004$; R -факторы по всем отражениям $R_1 = 0,1097$, $wR_2 = 0,1200$; остаточная электронная плотность (max/min) $0,97/-1,45 \text{ e/\AA}^3$ атомы сурьмы в катионах имеют искаженную тетрагональную координацию (углы CSbC 104,8(3)–113,2(3)°). Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,081(7)–2,098(7) \AA). В centrosимметричных биядерных анионах $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ атомы висмута имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) \AA . Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа Cl \cdots H 2,73–2,94 \AA . Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция, дихлорид *пара*-толилвисмута, хлорид тетрафенилсурьмы, бензол, комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$, строение, рентгеноструктурный анализ.

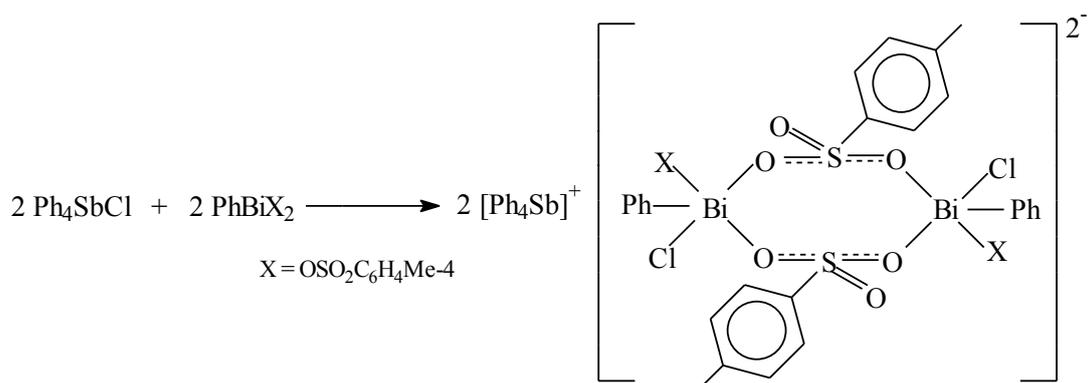
Интерес к ионным комплексам сурьмы и висмута связан с открытием их свойств сегнетоэлектриков, фото-, термо- и сольвохромизма, люминесценции [1–5].

Известно, что производные трехвалентного висмута общей формулы Ag_2BiX или AgBiX_2 можно синтезировать по реакции деарилрования триарилвисмута кислотами HX [6]. Известно также, что производные висмута этого типа способны реагировать с галогенидами тетрафенилстибония [7]. Так, найдено, что в результате взаимодействия хлорида тетрафенилсурьмы с бис(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута (эфир-бензол, 1:1, 20°C, 24 ч) из реакционной смеси было выделено два кристаллических продукта. Один из них был идентифицирован как 2,5-диметилбензолсульфонат тетрафенилсурьмы. Строение второго соединения удалось установить только методом рентгеноструктурного анализа. Бесцветные кристаллы с температурой плавления 136–137 °C, выделенные из реакционной смеси, как оказалось, представляют собой комплексное соединение, состоящее из катионов тетрафенилстибония и биядерных анионов циклического строения – ди- μ -(2,5-диметилбензолсульфонато)-бис[фенилдихлоровисмат(III)] тетрафенилсурьмы. Исходя из этого, была предложена следующая схема взаимодействия хлорида тетрафенилсурьмы с бис(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута.



Согласно данной схеме выходы 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы и ди- μ -(2,5-диметилбензолсульфонато)-*бис*[фенилдихлоровисмата(III)] тетрафенилсурьмы составили 83 и 89 % соответственно. В полученном комплексе катион Ph_4Sb^+ имеет обычное тетраэдрическое строение. В анионе два атома висмута связаны между собой двумя мостиковыми 2,5-диметилбензолсульфонатными лигандами через атомы кислорода. Координация атомов висмута октаэдрическая, одно положение занято неподеленной электронной парой; длины связей составляют: $\text{Bi}-\text{Cl}$ 2,531(2) и 2,548(2), $\text{Bi}-\text{O}$ 2,644(6) и 2,668(6), $\text{Bi}-\text{C}$ 2,237(9) Å. Удлинение связи $\text{Bi}-\text{O}$ по сравнению с аналогичными связями в аренсульфонатах дифенилвисмута можно объяснить увеличением координационного числа атома висмута и перераспределением электронной плотности по большему числу связей. Восьмичленное кольцо, состоящее из атомов висмута, кислорода и серы, centrosymmetricно, обладает конформацией *кресло*, два противоположных атома кислорода [O(2) и O(2a)] выходят из плоскости остальных (компланарных в пределах 0,09 Å) в разные стороны на 0,93 Å.

Несколько иначе реагирует хлорид тетрафенилсурьмы и *бис*(4-метилбензолсульфонат) фенилвисмута. В этом случае продуктом реакции является только одно соединение, выделенное в виде крупных кристаллов, плавящихся при температуре 88–90 °С, которое было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что при взаимодействии указанных выше реагентов происходит переход иона хлора от хлорида тетрафенилсурьмы в координационную сферу атомов висмута, при этом обмена аренсульфонатной группы на хлор, как в предыдущем случае, не наблюдается.

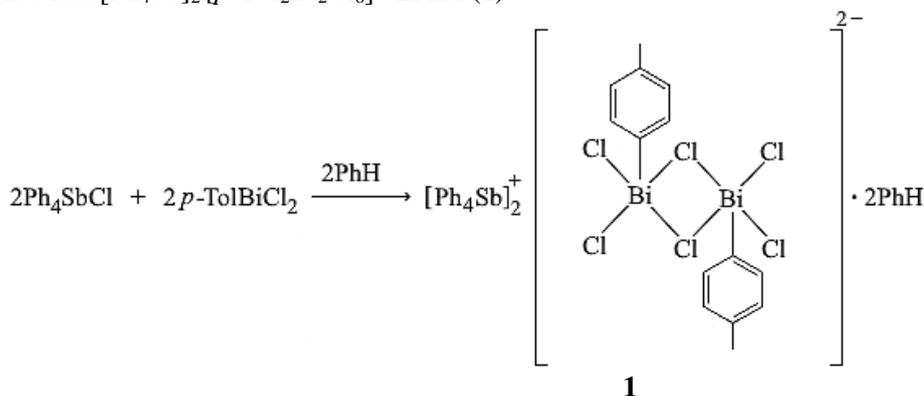


Полученный комплекс имеет общую формулу $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Ph}_2\text{Bi}_2(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{PhH}$. Выход продукта составил 92 %. Координация атомов висмута в анионе октаэдрическая, одно положение занято свободной электронной парой. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ в цикле равны 2,446(5) и 2,622(5) Å. Расстояние $\text{Bi}-\text{Cl}$ составляет 2,536(2) Å. Восьмичленное кольцо, состоящее из атомов висмута, кислорода и серы, centrosymmetricно, обладает конформацией *кресло*, два противоположных атома кислорода [O(6) и O(6a)] выходят из плоскости остальных в разные стороны на 0,62 Å.

В настоящей работе была исследована реакция дихлорида *para*-толилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы в бензоле. Предполагалось, что взаимодействие дихлорида арилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы приведет к образованию комплекса, в биядерном анионе которого атомы хлора будут выполнять мостиковую функцию. Отметим, что ионные комплексы висмута,

содержащие моно-, олиго- и полиядерные анионы достаточно хорошо изучены и наиболее полные обзоры по синтезу, свойствам и возможностям их использования были опубликованы в последнее время [8, 9], однако биядерные анионы висмута с мостиковыми атомами хлора до настоящего времени неизвестны. К настоящему времени описаны комплексы висмута только с мостиковыми атомами иода [10–22].

Показано, что продуктом реакции дихлорида *para*-толилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы в бензоле является сольват ди- μ -(хлоро)-бис[*para*-толилдихлоровисмат(III)] тетрафенилсурьмы с бензолом $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**):



Прозрачные бесцветные кристаллы, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимые в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане, выделялись из реакционной смеси в течение 24 ч.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 446 см^{-1} . Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектре при 3012 см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2986 см^{-1} (симметричные колебания). ИК-спектр соединения **1** также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: $1477, 1435 \text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3051 см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полоса при 799 см^{-1} , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1065 и 995 см^{-1} [23–25].

По данным рентгеноструктурного анализа, кристалл **1** состоит из несколько искаженных тетраэдрических катионов тетрафенилстибония (углы CSbC составляют $104,8(3)^\circ$ – $113,2(3)^\circ$) (рис. 1).

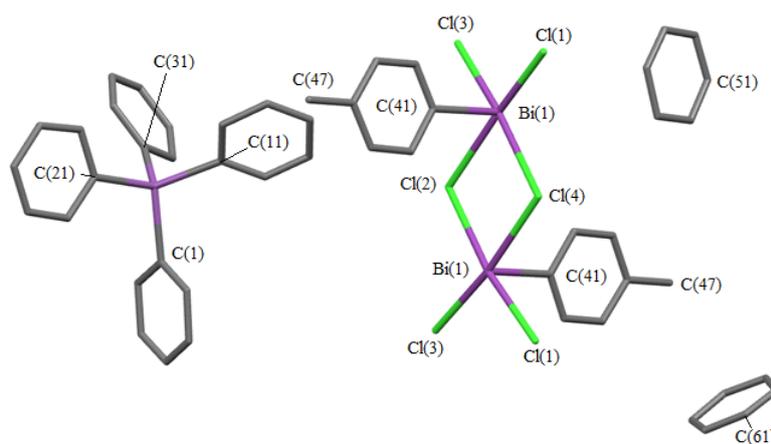


Рис. 1. Строение комплекса **1**

Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ($2,081(7)$ – $2,098(7) \text{ \AA}$), что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров ($2,19 \text{ \AA}$ [26]). В центросимметричных биядерных анионах $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ атомы висмута имеют слабо-искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале $81,95(10)$ – $91,18(10)^\circ$, *транс*-углы ClBiCl состав-

Неорганическая химия

ляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа C1⋯H 2,73–2,94 Å (сумма ван-дер-ваальсовых атомов-партнеров 4,0 Å [27]).

Экспериментальная часть

Синтез комплекса [Ph₄Sb]₂ [p-Tol₂Bi₂Cl₆] · 2PhH (1**).** Смесь 0,11 г (0,3 ммоль) дихлорида *пара*-толилвисмута, полученного из 0,15 г (0,3 ммоль) три(*пара*-толил)висмута, и 0,14 г (0,3 ммоль) хлорида тетрафенилстибония в 15 мл бензола выдерживали 24 ч при комнатной температуре. На стенках колбы выделялись бесцветные кристаллы **1** с т. разл. 125 °С. Из бензольного раствора выделяли 0,265 г несколько загрязненного **1**. Общий выход 89 %. Найдено: С 51,38; Н 4,37. С₄₃Н₃₉Cl₃SbBi. Вычислено: С 51,97; Н 3,93.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 3051, 3012, 2986, 1477, 1435, 1335, 1186, 1065, 995, 799, 743, 733, 689, 478, 446.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [28]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [29], OLEX2 [30]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	Значение
Формула	C ₄₃ H ₃₉ BiCl ₃ Sb
<i>M</i>	992,83
<i>T</i> , К	293
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	22,93(2)
<i>b</i> , Å	13,953(16)
<i>c</i> , Å	26,35(3)
α , град.	90,00
β , град.	105,19(3)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	8136(15)
<i>Z</i>	8
ρ (выч.), г/см ³	1,621
μ , мм ⁻¹	5,209
<i>F</i> (000)	3856,0
Размер кристалла, мм	0,5 × 0,16 × 0,03
Область сбора данных по 2 θ , град	5,84–57,2
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 30, -18 \leq k \leq 18, -34 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	116516
Независимых отражений	10179
<i>R</i> _{int}	0,1439
Переменных уточнения	435

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
GOOF	1,085
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0552$, $wR_2 = 0,1004$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1097$, $wR_2 = 0,1200$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,97/-1,45

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–C(31)	2,096(7)	O(1)Sb(1)O(3)	174,99(15)
Sb(1)–C(1)	2,098(7)	C(11)Sb(1)C(31)	104,8(3)
Sb(1)–C(11)	2,081(7)	C(11)Sb(1)C(21)	113,2(3)
Sb(1)–C(21)	2,097(7)	Cl(2)Bi(1)Cl(4)	81,95(10)
Bi(1)–Cl(2)	2,859(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(2)	171,92(7)
Bi(1)–Cl(4)	2,875(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(4)	91,18(10)
Bi(1)–Cl(1)	2,615(3)	Cl(3)Bi(1)Cl(2)	91,00(10)
Bi(1)–Cl(3)	2,606(3)	Cl(3)Bi(1)Cl(4)	172,84(7)
Bi(1)–C(41)	2,249(7)	Cl(3)Bi(1)Cl(1)	95,94(11)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств дихлорида пара-толил-висмута с хлоридом тетрафенилстибония в бензоле приводит к образованию сольвата ди- μ -(хлоро)-бис[пара-толилдихлоровисмата(III)] тетрафенилсурьмы с бензолом $[Ph_4Sb]_2 [p-Tol_2Bi_2Cl_6] \cdot 2PhH$, в катионе которого атом сурьмы имеет искаженную тетрагональную координацию, а атомы висмута в centrosymmetric биядерных анионах $[p-Tol_2Bi_2Cl_6]^{2-}$ имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию (*цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å).

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1** и помощь при работе над статьей.

Литература

1. The Motley Family of Polar Compounds (MV)[M(X₅-xX'_x)] Based on Anionic Chains of *Trans*-Connected M(III)(X,X')₆ Octahedra (M=Bi, Sb; X, X'=Cl, Br, I) and Methylviologen (MV) Dications / N. Leblanc, N. Mercier, M. Allain et al. // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 195. – P. 140–148. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.020.
2. Jakubas, R. Ferroelectric Properties of [4-NH₂C₅H₄NH][SbCl₄] / R. Jakubas, Z. Ciunik, G. Bator // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 024103. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.024103.
3. Bujak, M. Synthesis of Chloroantimonates(III) with Selected Organic Cations. X-Ray Studies of Phase Transition in Ferroelectric *Tris*(trimethylammonium) Nonachlorodiantimonate(III) at 125 K / M. Bujak, J. Zaleski // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177, № 9. – P. 3202–3211. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.036.
4. A Ferroelectric Inorganic–Organic Hybrid Based on NLO-Phore Stilbazolium / G. Xu, Y. Li, W.W. Zhu et al. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2179–2183. DOI: 10.1039/B819473D.
5. Metal–Organic Complex Ferroelectrics / T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3577–3598. DOI: 10.1039/c0cs00226g.

6. Шарутин, В.В. Синтез, строение и применение органических соединений висмута / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Координационная химия. – 2021. – Т. 47, № 12. – С. 719–788. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
7. Реакции галогенидов тетра- и трифенилсурьмы с бис(аренсульфонатами) фенилвисмута. Образование нового 8-членного макроцикла, содержащего атомы Bi, O, S в кольце / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 923–930.
8. Adonin, S.A. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties / S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 312. – P. 1–21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
9. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^+$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$, $[(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_8\text{Bi}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 197–201.
11. Синтез и строение комплексов висмута $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.М. Хисамов и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 766–776. DOI: 10.1134/S0036023617060201.
12. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[p\text{-Tol}_4\text{E}]_3^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ E=P, Sb / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2015. – V. 7, № 4. – P. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.
13. Krautscheid, H. $(\text{BzI}_4\text{P})_2[\text{Bi}_2\text{I}_8]$ – Ein Iodobismutat Mit Fünffach Koordiniertem Bi^{3+} -ion / H. Krautscheid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – V. 625, № 2. – P. 192–194.
14. Three Inorganic–Organic Hybrids of Bismuth(III) Iodide Complexes Containing Substituted 1,2,4-Triazole Organic Components with Characterizations of Diffuse Reflectance Spectra / B. Liu, L. Xu, G.C. Guo et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179, № 6. – P. 1611–1617. DOI: 10.1016/J.SSSC.2006.02.011.
15. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_3(n\text{-Pr})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(n\text{-Bu})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3(n\text{-Am})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 274–282.
16. Clegg, W. Synthesis and Structure of $[\text{SMe}_3]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{SMe}_2)_2]$: a Dimethylsulphide Complex of Bismuth(III) / W. Clegg, N.C. Norman, N.L. Pickett // Polyhedron. – 1993. – V. 12, № 10. – P. 1251–1252. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)88219-4.
17. Structure–Property Relationships in Hybrid $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$ and $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ Isomorphs / M. Węclawik, A. Gągor, R. Jakubas et al. // Inorg. Chem. Front. – 2016. – V. 3, № 10. – P. 1306–1316. DOI: 10.1039/C6QI00260A.
18. Carmalt, C.J. Structural Studies on Some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions / C.J. Carmalt, L.J. Farrugia, N.C. Norman // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – V. 621, № 1. – P. 47–56.
19. Синтез комплексных соединений висмута из иодида висмута и солей аммония, фосфония / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 7. – С. 1089–1090. DOI: 10.1134/S1070363208070049.
20. Синтез, кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) с 6-метилхинолином / Б.В. Буквецкий, Т.В. Сторожук, А.Г. Мирочник и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69.
21. Dobrzycki, L. 1D vs 2D Crystal Architecture of Hybrid Inorganic–Organic Structures with Benzidine Dication / L. Dobrzycki, K. Woźniak // J. Mol. Struct. – 2009. – V. 921, № 1–3. – P. 18–33. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.12.027.
22. Crystal Structure, Vibrational and Optical Properties of a New Self-Organized Material Containing Iodide Anions of Bismuth(III), $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / C. Hrizi, A. Samet, Y. Abid et al. // J. Mol. Struct. – 2011. – V. 992, № 1–3. – P. 96–101. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.051
23. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

24. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
25. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.
26. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
28. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
29. 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.
30. 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.

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mexev@mail.ru.

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220208

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF IONIC COMPLEX INCLUDING ANTIMONY AND BISMUTH $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$

E.S. Mekhanoshina, mexev@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The reaction of equimolar amounts of *para*-tolylbismuth dichloride with tetraphenylantimony chloride in benzene leads to formation of an ionic complex including antimony and bismuth $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). The structure of complex **1** has been established by X-ray diffraction analysis. The X-ray structural analysis was carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (Mo K_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K [$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{SbBi}$, M 992.82; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 22.93(2)$, $b = 13.953(16)$, $c = 26.35(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$, $\beta = 105.19(3)$, $\gamma = 90.00 \text{ deg.}$, $V = 8136(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.621 \text{ g/cm}^3$; 2θ 5.84–57.2 deg., crystal size $0.5 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$; index ranges $-30 \leq h \leq 30$, $-18 \leq k \leq 18$, $-34 \leq l \leq 35$, total reflections 116516, independent reflections 10179; $R_{\text{int}} = 0.1439$, $GOOF$ 1.085, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ $R_1 = 0.0552$, $wR_2 = 0.1004$; R -factors for all reflections $R_1 = 0.1097$, $wR_2 = 0.1200$; residual electron density (max/min) $0.97/-1.45 \text{ e/\AA}^3$]. In the molecule of crystal **1** the coordination of the antimony atom in cations is distorted tetrahedral (the CSbC angles are $104.8(3)^\circ$ – $113.2(3)^\circ$). The Sb–C bond lengths vary in a narrow range of values ($2.081(7)$ – $2.098(7) \text{ \AA}$). The coordination of the bismuth atoms in centrosymmetric binuclear anions $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ is slightly distorted octahedral: the ClBiCl *cis*-angles are in the range $81.95(10)$ – $91.18(10)^\circ$, the ClBiCl *trans*-angles are $171.92(7)$, $172.84(7)^\circ$, the length of the Bi–C bond is $2.249(7) \text{ \AA}$. The structural organization in crystal **1** is due to weak intermolecular contacts of the $\text{Cl}\cdots\text{H}$ type, 2.73 – 2.94 \AA . Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structure **1** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: reaction, *para*-tolylbismuth dichloride, tetraphenylantimony chloride, benzene, complex $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Leblanc N., Mercier N., Allain M., Toma O., Pasquier C. The Motley Family of Polar Compounds (MV)[M(X₅-xX'_x)] Based on Anionic Chains of *Trans*-Connected M(III)(X,X')₆ Octahedra (M=Bi, Sb; X, X'=Cl, Br, I) and Methylviologen (MV) Dications. *J. Solid State Chem.*, 2012, vol. 195, pp. 140–148. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.020.
2. Jakubas R., Ciunik Z., Bator G. Ferroelectric Properties of [4-NH₂C₅H₄NH][SbCl₄]. *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 67, pp. 024103. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.024103.
3. Bujak M., Zaleski J. Synthesis of Chloroantimonates(III) with Selected Organic Cations. X-Ray Studies of Phase Transition in Ferroelectric *Tris*(trimethylammonium) Nonachlorodiantimonate(III) at 125 K. *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, no. 9, pp. 3202–3211. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.036.
4. Xu G., Li Y., Zhou W.-W., Wang G.-J., Long X.-F., Cai L.-Z. A Ferroelectric Inorganic–Organic Hybrid Based on NLO-Phore Stilbazolium. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, pp. 2179–2183. DOI: 10.1039/B819473D.
5. Hang T., Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal–Organic Complex Ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 3577–3598. DOI: 10.1039/c0cs00226g.
6. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Organic compounds of bismuth: synthesis, structure, and applications. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, no. 12, pp. 719–788. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Kharsika A.N., Bliznyuk T.N., Pakusina A.P., Bel'skii V.K. Reactions of Tetra- and Triphenylantimony Halides with Phenylbismuth *Bis*(arenesulfonates). Formation of a New 8-Membered Macroring Incorporating Bi, O, and S Atoms. *Russ. J. General Chem.*, 2000, vol. 70, no. 6, pp. 923–930.
8. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 312, pp. 1–21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
9. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Davydova O.A. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₄P]⁺₄[Bi₈I₂₈]⁴⁻, [Ph₄P]⁺₂[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻·2Me₂S=O, [(Me₂S=O)₈Bi]⁺[Bi₂I₉]³⁻. *Russ. J. General Chem.*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 197–201. DOI: 10.1134/S1070363212020041
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. Bismuth Complexes [p-Tol₄P]₂⁺[Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄Sb]₂⁺[Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄P]₂⁺[Bi₂I₈(dmsO)₂]²⁻ [Bu₄P]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄P]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄Sb]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 766–776. DOI: 10.1134/S0036023617060201.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M., Mosunova T.V. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [p-Tol₄E]₃⁺[Bi₃I₁₂]³⁻·HOCH₂CH₂OC₂H₅ E=P, Sb. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.
13. Krautscheid H. (Bzl₄P)₂[Bi₂I₈] – Ein Iodobismutat Mit Fünffach Koordiniertem Bi³⁺-ion. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, vol. 625, no. 2, pp. 192–194.
14. Liu B., Xu L., Guo G.-C., Huang J.-S. Three Inorganic–Organic Hybrids of Bismuth(III) Iodide Complexes Containing Substituted 1,2,4-Triazole Organic Components with Characterizations of Diffuse Reflectance Spectra. *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, no. 6, pp. 1611–1617. DOI: 10.1016/J.JSSC.2006.02.011.
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₃(n-Pr)P]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻, [Ph₃(i-Bu)P]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻, [Ph₃(n-Bu)P]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻ и [Ph₃(n-Am)P]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 2, pp. 274–282. DOI: 10.1134/S0036023609020120.
16. Clegg W., Norman N.C., Pickett N.L. Synthesis and Structure of [SMe₃]₂[Bi₂I₈(SMe₂)₂]: a Dimethylsulphide Complex of Bismuth(III). *Polyhedron*, 1993, vol. 12, no. 10, pp. 1251–1252. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)88219-4.
17. Węclawik M., Gaęor A., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A., Medycki W., Baran J., Gałazka M. Structure–Property Relationships in Hybrid (C₃H₅N₂)₃[Sb₂I₉] and (C₃H₅N₂)₃[Bi₂I₉] Isomorphs. *Inorg. Chem. Front.*, 2016, vol. 3, no. 10, pp. 1306–1316. DOI: 10.1039/C6QI00260A.

18. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. Structural Studies on Some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, vol. 621, no. 1, pp. 47–56.
19. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis of Bismuth Complexes from Bismuth Iodide and Ammonium and Phosphonium Salts. *Russ. J. General Chem.*, 2008, vol. 78, no. 7, pp. 1089–1090. DOI: 10.1134/S1070363208070049.
20. Bukvetski B.V., Storozhuk T.V., Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Antimony(III) Halide Complexes with 6-Methylquinoline. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 53–69.
21. Dobrzycki L., Woźniak K. 1D vs 2D Crystal Architecture of Hybrid Inorganic–Organic Structures with Benzidine Dication. *J. Mol. Struct.*, 2009, vol. 921, no. 1–3, pp. 18–33. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.12.027.
22. Hrizi C., Samet A., Abid Y., Chaabouni S., Fliyou M., Koumina A. Crystal Structure, Vibrational and Optical Properties of a New Self-Organized Material Containing Iodide Anions of Bismuth(III), $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Mol. Struct.*, 2011, vol. 992, no. 1–3, pp. 96–101. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.051
23. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials*. Moscow, MSU Publ., 2012, 54 p.
24. Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook*. Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007, 54 p.
25. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.
26. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar, D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, iss. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
28. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
29. 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.
30. 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.

Received 17 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Механошина, Е.С. Синтез и строение ионного комплекса сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ / Е.С. Механошина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 73–81. DOI: 10.14529/chem220208

FOR CITATION

Mekhanoshina E.S. Synthesis and Structure of Ionic Complex Including Antimony and Bismuth $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 73–81. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220208

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ (ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДО)ПЕНТАБРОМОПЛАТИНАТА МЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

А.Р. Зыкова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Перекристаллизацией гексабромоплатината метилтрифенилфосфония из диметилсульфоксида получен с выходом 85 % (диметилсульфоксидо)пентабромоплатинат метилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{PtBr}_5(\text{dmsO})]$ (**1**). Строение комплекса **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ комплекса проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики: **1** – моноклинная сингония, пространственная группа P2 $_1$, $a = 12,51(5)$, $b = 12,80(5)$, $c = 16,44(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 93,98(12)$ град., $\gamma = 90,00$ град., $V = 2626(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2,403 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 1768,0$, размер кристалла $0,36 \times 0,26 \times 0,15$ мм, интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 22$, всего отражений 80827, независимых отражений 13179 ($R_{\text{int}} = 0,1591$), число уточняемых параметров 547, $GOOF$ 1,279, окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0,1630$, $wR_2 = 0,2098$ (по всем рефлексам), $R_1 = 0,1202$ и $wR_2 = 0,1936$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$), остаточная электронная плотность $4,29/-5,04 \text{ е/\AA}^3$. По данным РСА, в кристалле соединения **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катиона и аниона, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Молекула диметилсульфоксида встраивается в координационную сферу платины. Параметры координированного диметилсульфоксидного лиганда отличаются от свободной молекулы диметилсульфоксида.

Ключевые слова: гексабромоплатинат, диметилсульфоксид, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Диметилсульфоксидные комплексы платины привлекают внимание с момента их открытия Коттоном Ф.А. в середине XX века и по настоящее время [1–3]. Диметилсульфоксидные лиганды, являясь амбидентатными, могут координироваться на металл как атомом кислорода, так и атомом серы. Координация через атом серы представлена в основном в комплексах элементов платиновой группы [4, 5].

Для синтеза ионных диметилсульфоксидных комплексов платины(IV) используется две методики, одна из которых заключается во взаимодействии галогенида тетраорганилфосфония или -аммония с гексагалогеноплатиноводородной кислотой или ее солью непосредственно в растворе диметилсульфоксида, другая – в перекристаллизации гексагалогеноплатинатов(IV) из диметилсульфоксида [6–8]. В литературе представлено небольшое число ионных комплексов платины с анионами $[\text{PtBr}_6]^-$ [9–13]. Комплексы с анионами $[\text{PtBr}_5(\text{dmsO})]^-$ немногочисленны [14].

В настоящей работе определены структурные особенности (диметилсульфоксидо)пентабромоплатината метилтрифенилфосфония методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходный реагент – гексабромоплатинат калия (K_2PtBr_6) выделяли из водного раствора платинобромистоводородной кислоты с бромидом калия. Красные кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили.

Синтез (диметилсульфоксидо)пентабромоплатината метилтрифенилфосфония (1). 0,035 г (0,028 ммоль) гексабромоплатината метилтрифенилфосфония растворяли в 2 мл диметилсульфоксида. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов. Выход комплекса 0,023 г (85 %), красно-коричневые кристаллы, т. разл. 226 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3055,

2970, 2904, 1585, 1481, 1443, 1400, 1318, 1287, 1192, 1157, 1113, 1052, 995, 934, 896, 782, 747, 718, 688, 515, 499, 422. Найдено, %: С 26,91; Н 2,62. $C_{21}H_{24}OSPPtBr_5$. Вычислено, %: С 26,95; Н 2,57.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo $K\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [15]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [16] и OLEX2 [17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1989715 для K_2PtBr_6 ; № 2126542 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	Значение
M	950,07
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1$
Параметры решетки:	
$a, \text{ \AA}$	12,51(5)
$b, \text{ \AA}$	12,80(5)
$c, \text{ \AA}$	16,44(7)
$\alpha, \text{ град.}$	90,00
$\beta, \text{ град.}$	93,98(12)
$\gamma, \text{ град.}$	90,00
$V, \text{ \AA}^3$	2626(19)
Z	4
$\rho(\text{выч.}), \text{ г/см}^3$	2,403
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	13,103
$F(000)$	1768,0
Размер кристалла, мм	$0,36 \times 0,26 \times 0,15$
Область сбора данных по θ , град.	6,4–57,58
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	80827
Независимых отражений	13179 ($R_{\text{int}} = 0,1591$)
Число уточняемых параметров	547
$GOOF$	1,279
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1202, wR_2 = 0,1936$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1630, wR_2 = 0,2098$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{ \AA}^3$	4,29/–5,04

Таблица 2

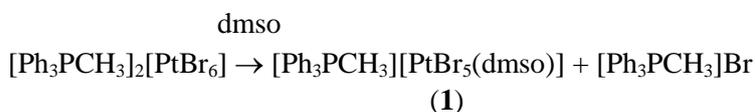
Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре **1**

Связь, $d, \text{ \AA}$		Угол, $\omega, \text{ град}$	
Pt(1)–Br(2)	2,441(8)	Br(5)Pt(1)Br(2)	89,9(2)
Pt(1)–Br(5)	2,433(9)	Br(5)Pt(1)Br(3)	178,27(14)

Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω , град	
Pt(1)–Br(1)	2,437(8)	Br(1)Pt(1)Br(2)	178,55(14)
Pt(1)–Br(3)	2,434(9)	Br(3)Pt(1)Br(2)	88,6(2)
Pt(1)–S(1)	2,333(10)	Br(3)Pt(1)Br(1)	92,6(2)
S(1)–O(1)	1,41(2)	S(1)Pt(1)Br(2)	92,8(4)
S(1)–C(7)	1,79(4)	S(1)Pt(1)Br(1)	88,0(4)
S(1)–C(8)	1,75(3)	S(1)Pt(1)Br(4)	177,3(3)
Pt(2)–Br(6)	2,440(9)	C(7)S(1)C(8)	103(3)
Pt(2)–Br(7)	2,449(8)	O(1)S(1)C(7)	109,4(18)
Pt(2)–Br(8)	2,433(8)	O(1)S(1)C(8)	108,7(18)
Pt(2)–Br(10)	2,429(10)	Br(9)Pt(2)Br(7)	177,40(14)
Pt(2)–S(2)	2,329(11)	Br(8)Pt(2)Br(6)	179,32(12)
S(2)–O(2)	1,44(2)	Br(8)Pt(2)Br(9)	91,1(2)
S(2)–C(9)	1,75(3)	Br(10)Pt(2)Br(9)	87,6(3)
S(2)–C(10)	1,74(3)	Br(10)Pt(2)Br(8)	90,1(3)
P(1)–C(1)	1,75(2)	S(2)Pt(2)Br(6)	91,3(3)
P(1)–C(11)	1,77(3)	S(2)Pt(2)Br(8)	88,7(3)
P(1)–C(27)	1,79(3)	S(2)Pt(2)Br(10)	178,3(2)
P(2)–C(51)	1,76(3)	C(9)S(2)C(10)	100,6(16)
P(2)–C(41)	1,79(3)	O(2)S(2)C(9)	109,2(16)
P(2)–C(47)	1,78(3)	O(2)S(2)C(10)	110,5(17)
		C(1)P(1)C(11)	104,5(13)
		C(1)P(1)C(27)	108,3(15)
		C(11)P(1)C(21)	109,1(13)
		C(21)P(1)C(27)	115,4(15)
		C(31)P(2)C(41)	111,6(12)
		C(31)P(2)C(47)	108,3(13)

Обсуждение результатов

В качестве исходного реагента был выбран гексабромоплатинат калия, полученный взаимодействием водного раствора гексабромоплатиноводородной кислоты с бромидом калия по методике [18]. Реакцией бромида метилтрифенилфосфония с гексабромоплатинатом калия в ацетонитриле был получен комплекс $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]_2[\text{PtBr}_6]$, растворение которого в диметилсульфоксиде приводит к встраиванию молекулы растворителя в координационную сферу платины, при этом образуются красно-коричневые кристаллы комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{PtBr}_5(\text{dms})]$ **1** с выходом 85 %:



Структура комплекса **1** ранее была исследована методами ЯМР- (^1H , ^{13}C , ^{195}Pt), ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом [19], однако рентгеноструктурные исследования комплекса **1** не проводились.

В настоящей работе его строение определено методом РСА. Показано, что в кристаллической ячейке комплекса **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катиона и аниона, **a** и **b**, геометрические параметры которых несколько различаются (рис. 1).

Атом фосфора имеет тетраэдрическую координацию. Значения валентных углов СРС находятся в интервале $104,5(13)$ – $115,4(15)^\circ$ (**1a**), $108,3(13)$ – $111,6(12)^\circ$ (**1b**), расстояния P–C_R равны $1,79(3)$ Å (**1a**), $1,78(3)$ Å (**1b**) и P–C_{Ph} – $1,75(2)$ – $1,77(3)$ Å (**1a**), $1,76(3)$ – $1,79(3)$ Å (**1b**) близки между собой.

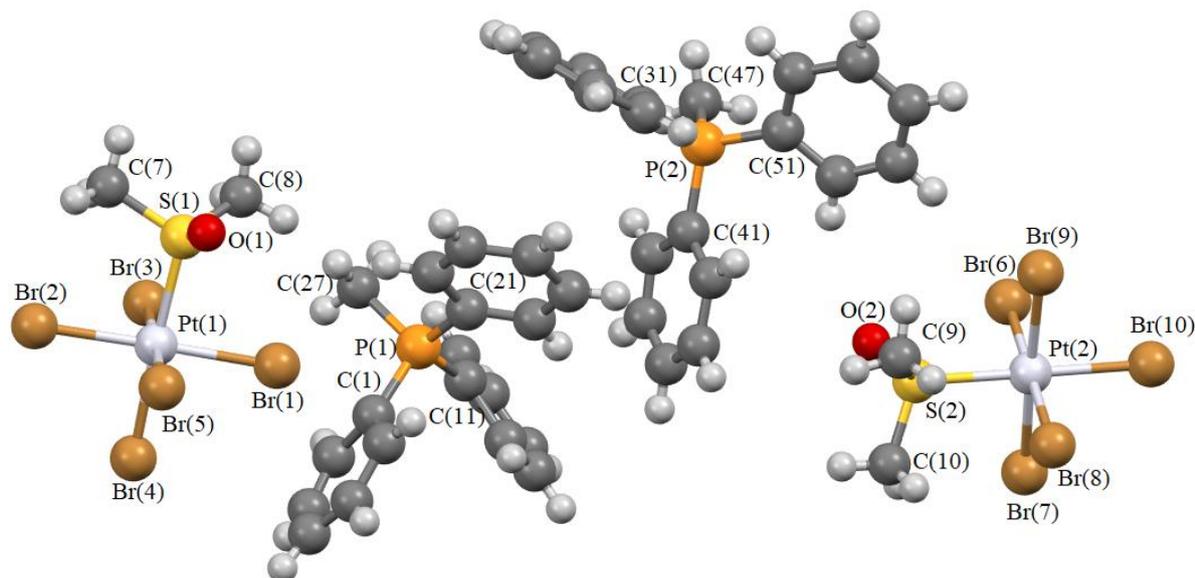


Рис. 1. Строение комплекса 1

В октаэдрических анионах комплекса **1** *транс*-углы BrPtBr составляют $178,27(14)^\circ$ и $178,55(14)^\circ$ (**1a**), $177,40(14)^\circ$ и $179,32(12)^\circ$ (**1b**), *транс*-угол SPtBr – $177,3(3)^\circ$ (**1a**), $178,3(2)^\circ$ (**1b**), *цис*-углы BrPtBr и SPtBr изменяются в пределах $88,6(2)–92,6(2)^\circ$ (**1a**) $87,6(3)–91,1(2)^\circ$ (**1b**) и $88,0(4)–92,8(4)^\circ$ (**1a**) $88,7(3)–91,3(3)^\circ$ (**1b**). Длины связей Pt–Br находятся в интервале $2,433(9)–2,441(8)$ Å (**1a**), $2,429(10)–2,449$ Å (**1b**) и не превышают суммы ковалентных радиусов атомов платины и брома ($2,56$ Å [20]). Связь Pt–S в анионе укорочена ($2,333(10)$ Å (**1a**), $2,329(11)$ Å (**1b**)) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($2,41$ Å [20]) и близка к наблюдаемым значениям в (диметилсульфоксидо)пентабромоплатинатах [21–23].

Диметилсульфоксидный лиганд координирован к атому платины через атом серы. Параметры координированного диметилсульфоксидного лиганда отличаются от свободной молекулы диметилсульфоксида [24]. Углы CSC ($103(3)^\circ$ (**1a**), $100,6(16)^\circ$ (**1b**)) и OSC ($108,7(18)^\circ$, $109,4(18)^\circ$ (**1a**), $109,2(16)^\circ$, $110,5(17)^\circ$ (**1b**)) также отличаются от величин этих углов в несвязанной молекуле диметилсульфоксида ($97,4^\circ$ и $106,7^\circ$), что согласуется с литературными данными [24]. Можно предположить, что в тетраэдрическом окружении серы пара электронов, образующая координационную связь S–Pt, оказывает меньшее отталкивающее действие, чем неподелённая пара электронов атома S в свободном сульфоксиде [25].

В диметилсульфоксидном лиганде расстояния S–C ($1,74(3)$ Å, $1,75(3)$ Å (**1a**), $1,75(3)$ Å, $1,79(4)$ Å (**1b**)) короче, чем в свободной молекуле диметилсульфоксида ($1,771(8)$ Å, $1,805(11)$ Å). Известно, что координация диметилсульфоксида через атом серы приводит к повышению порядка связи S=O [25, 26], так длина связи S–O ($1,41(2)$ Å (**1a**), $1,44(2)$ Å (**1b**)) в комплексе **1** короче, чем в свободной молекуле диметилсульфоксида ($1,531$ Å). Эти различия в расстояниях отражаются на положении частоты валентных колебаний $\nu(\text{SO})$ координированного и свободного диметилсульфоксида [4, 5, 27]. Полосы поглощения SO-группы координированного диметилсульфоксида смещаются в высокочастотную область спектра (1158 см $^{-1}$) по сравнению с полосой $\nu(\text{SO})$ свободного 1055 см $^{-1}$.

Структурная организация кристалла обусловлена наличием слабых контактов между катионами и анионами (C–H \cdots Br–Pt $2,88–2,97$ Å, C–H \cdots O–S $2,65$ Å, $2,64$ Å). Наблюдаются короткие контакты между катионами (C–H \cdots C $2,79–2,89$ Å). В кристалле присутствуют два типа контактов между анионами: между атомами брома одного аниона и атомами брома другого аниона (Br \cdots Br $3,46$ Å), между атомами водорода метильных групп диметилсульфоксидного лиганда одного аниона и атомами брома другого аниона (Pt–Br \cdots H–C $3,00$ Å) (рис. 2).

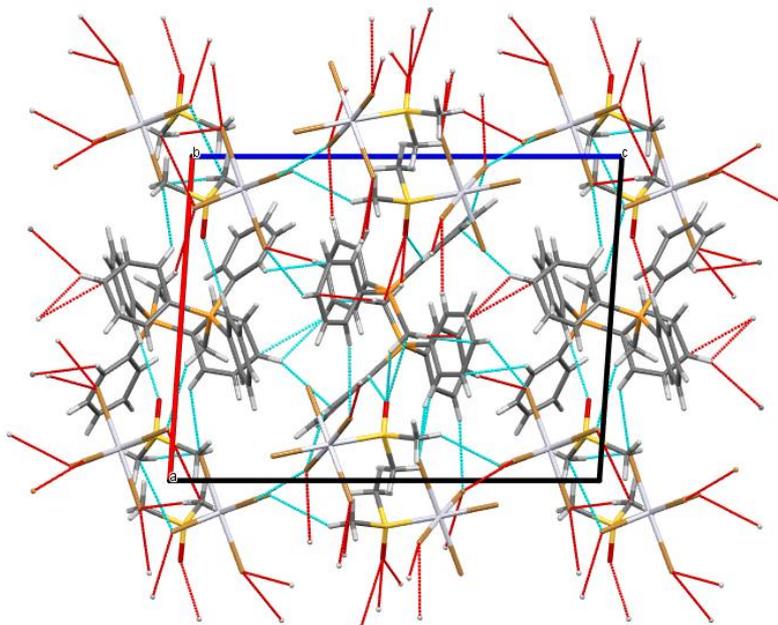


Рис. 2. Упаковка ионов в кристалле комплекса 1

Выводы

Таким образом, перекристаллизация гексабромоплатината метилтрифенилфосфония из диметилсульфоксида приводит к замещению хлорид-иона на молекулу растворителя в координационной сфере платины. Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристалле соединения **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катиона и аниона, **а** и **б**. Атомы фосфора в катионах **а** и **б** имеют искаженную тетраэдрическую координацию, атом платины гексакоординирован.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенный рентгеноструктурный анализ образца.

Литература

1. Cotton, F.A. Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes / F.A. Cotton, R. Francis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 2986–2991.
2. Cotton, F.A. Sulfoxides as Ligands. II. The Infrared Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Complexes / F.A. Cotton, R. Francis, W.D. Horrocks // *J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – P. 1534–1536.
3. Meek, D.W. Transition Metal Complexes of Dimethyl Sulfoxide / D.W. Meek, D.K. Straub, R.S. Drago // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 6013–6016. DOI:10.1021/ja01508a012.
4. Кукушкин, Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии / Ю.Н. Кукушкин // *Коорд. химия.* – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 163–174.
5. Calligaris, M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes / M. Calligaris // *Croat. Chem. Acta.* – 1999. – V. 72, № 2–3. – P. 147–169.
6. Синтез и строение комплексов платины $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dms})]^-$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{dms})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 36–40. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
7. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dms})]^+[\text{PtCl}_5(\text{dms})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // *Бутлеровские сообщения.* – 2011. – Т. 28, № 20. – С. 35–39.
8. Окислительно-восстановительное превращение комплексов Pt(IV) с координационными молекулами диметилсульфоксида. Кристаллическая и молекулярная структуры трифенилбензилфосфоний трихлоро(диметилсульфоксид)-платината(II) / С.С. Сотман, В.С.Фундаменский, В.Ю. Кукушкин и др. // *Журн. Общ. Химии* – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.

9. Hu, J. Novel Pt(II) Mono- and Biscarbene Complexes: Synthesis, Structural Characterization and Application in Hydrosilylation Catalysis / J.J. Hu, F. Li, A. Hor // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 28, № 4. – P. 1212–1220. DOI: 10.1021/om800978j.
10. Kim, N.H. Crystal Structure of *Bis*(1,10-phenanthroline) Hexabromoplatinate(IV), [C₁₂H₉N₂]₂[PtBr₆] / N.H. Kim, K. Ha // Z. Kristallogr. NCS – 2010. – V. 225. – P. 37–38. DOI: 10.1524/ncrs.2010.0014.
11. Rosokha, S. Anion-π Interaction in Metal-Organic Networks Formed by Metal Halides and Tetracyanopyrazine / S. Rosokha, A. Kumar // J. Mol. Struct. – 2017. – V. 1138. – P. 129–135. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.009 0022-2860.
12. Ha, K. Crystal structure of *Bis*(2-phenylpyridin-1-ium)hexabromidoplatinate(IV) Dihydrate, C₂₂H₂₄Br₆N₂O₂Pt / K. Ha // Z. Kristallogr. – 2013. – V. 228, № 2. – P. 255. DOI: 10.1524/ncrs.2013.0130.
13. Ha, K. *Bis*(1,10-phenanthroline-1-ium) Hexabromidoplatinate(IV) Dehydrate / K. Ha // Acta Crystallogr. (E). – 2010. – V. 66, № 2. – P. 105. DOI: 10.1107/S1600536809055196.
14. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
15. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
16. 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.
17. 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.
18. Черняев, И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / И.И. Черняев. – Справочник М.: Наука, 1964. – 340 с.
19. Зыкова, А.Р. Новые ионные комплексы платины(IV): [Ph₃PCH₃][PtBr₅(dmsO)] и [C(CH₂OH)₃NH₃][K][Pt(SCN)₆] / А.Р. Зыкова, Д.А. Жеребцов, О.С. Ельцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 71–78. DOI: 10.14529/chem220108.
20. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – V. 21. – P. 2832.
21. Синтез и строение комплексов платины: [Bu₄N]⁺[PtBr₅(DMSO)][−], [Ph₄P]⁺[PtBr₅(DMSO)][−] и [Ph₃(n-Am)P]⁺[PtBr₅(DMSO)][−] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. координац. химии. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 857–863.
22. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины [Ph₃PC₆H₁₁-*cyclo*][PtBr₅(DMSO-S)] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Т.В. Мосунова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 61–66. DOI: 10.14529/chem170410.
23. Синтез и строение комплексов платины: [Ph₄Sb]⁺₂[PtBr₆]^{2−}, [Bu₄N]⁺₂[PtBr₆]^{2−}, [Ph₄Sb(dmsO)]⁺[PtBr₅(dmsO)][−] и [Bu₄N]⁺[PtBr₅(dmsO)][−] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 55–63.
24. Thomas, R. The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, (H₃C)₂SO / R. Thomas, C.B. Shoemaker, K. Eriks // Acta Crystallogr. – 1966. – V. 21, № 1. – P. 12–20.
25. Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes / M. Calligaris, O. Carugo // Coord. Chem. Rev. – 1996. – V. 153. – P. 83–154. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5.
26. Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an Update / M. Calligaris // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248. – P. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.
27. Alessio, E. Synthesis and Reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide Complexes / E. Alessio // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 4203–4242. DOI: 10.1021/cr0307291.

Зыкова Алёна Романовна – младший научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zykovaar@susu.ru

Поступила в редакцию 29 декабря 2021 г.

STRUCTURAL FEATURES OF METHYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM (DIMETHYLSULFOXIDO)PENTABROMOPLATINATE

A.R. Zykova, zykovaar@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Methyltriphenylphosphonium (dimethylsulfoxido)pentabromoplatinate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{PtBr}_5(\text{dmsO})]$ (**1**) has been obtained by recrystallization of methyltriphenylphosphonium hexabromoplatinate from dimethyl sulfoxide, yielding 85%. Complex **1** has been characterized by X-ray structural analysis. The X-ray structural analysis of the complex has been carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K. Crystallographic characteristics of complex **1**: monoclinic syngony, space group P2 $_1$, $a = 12.51(5)$, $b = 12.80(5)$, $c = 16.44(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00 \text{ deg.}$, $\beta = 93.98(12) \text{ deg.}$, $\gamma = 90.00 \text{ deg.}$, $V = 2626(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 2.403 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1768.0$, crystal size $0.36 \times 0.26 \times 0.15 \text{ mm}$, reflection index intervals $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 22$, total reflections 80827, independent reflections 13179 ($R_{\text{int}} = 0.1591$), number of refined parameters 547, $GOOF$ 1.279, $R_1 = 0.1630$, $wR_2 = 0.2098$ (R -factors for all reflections), $R_1 = 0.1202$, $wR_2 = 0.1936$ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), residual electron density (max/min) $4.29/-5.04 \text{ e/\AA}^3$. According to the X-ray diffraction data, the crystal of compound **1** contains two types of crystallographically independent cations and anions, the geometric parameters of which are slightly different. The dimethyl sulfoxide molecule is embedded in the platinum coordination sphere. The parameters of the coordinated dimethyl sulfoxide ligand differ from the free dimethyl sulfoxide molecule.

Keywords: hexabromoplatinate, dimethyl sulfoxide, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cotton F.A., Francis R. Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, vol. 82. pp. 2986–2991.
2. Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D. Sulfoxides as Ligands. II. The Infrared Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Complexes. *J. Phys. Chem.* 1960. vol. 64. pp. 1534–1536.
3. Meek D.W., Straub D.K., Drago R.S. Transition Metal Complexes of Dimethyl Sulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, no. 23, pp. 6013–6016. DOI:10.1021/ja01508a012.
4. Kukushkin Yu.N. [Contribution of Investigations of Dimethylsulfoxide Complexes in Coordination Chemistry Theory]. *Koord. Khim.* [Russian Journal of Coordination Chemistry], 1997, vol. 23, no. 3, pp. 163–174. (in Russ.)
5. Calligaris M. [Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes]. *Croatica Chemica Acta*, 1999, vol. 72, no. 2–3, pp. 147.
6. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{DMSO})]^-$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 1, pp. 33–38. DOI: 10.1134/S0036023613010191.
7. Sharutin V.V. Senchurin V.S. Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of the Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]^-$] *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2011, vol. 28, no. 20, pp. 35–39. (in Russ.).
8. Sotman S.S., Fundamenskij V.S., Kukushkin V.Ju., Pan'kova E.Ju. [Oxidation-Reduction Transformations of Pt (IV) Complexes with Coordinated Molecules of Dimethylsulfoxide. Crystal and Molecular Structure of Triphenylbenzylphosphonium Trichloro(dimethylsulfoxide)-platinum (II)]. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1988, vol. 58, no. 10, pp. 2297–2304. (in Russ.).
9. Hu J.J., Li F., Hor A. Novel Pt(II) Mono- and Biscarbene Complexes: Synthesis, Structural Characterization and Application in Hydrosilylation Catalysis. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 1212–1220. DOI: 10.1021/om800978j.
10. Kim N.H., Ha K. Crystal Structure of *Bis*(1,10-phenanthroline) Hexabromoplatinate(IV), $[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2]_2[\text{PtBr}_6]$. *Z. Kristallogr. NCS*, 2010, vol. 225, pp. 37–38. DOI 10.1524/ncrs.2010.0014.
11. Rosokha S., Kumar A. Anion- π Interaction in Metal-Organic Networks Formed by Metal Halides and Tetracyanopyrazine. *J. of Mol. Struct.*, 2017, vol. 1138, pp. 129–135. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.009 0022–2860.

12. Ha K. Crystal structure of *Bis*(2-phenylpyridin-1-ium)hexabromidoplatinate(IV) Dihydrate, $C_{22}H_{24}Br_6N_2O_2Pt$. *Z. Kristallogr.*, 2013, vol. 228, no. 2, pp. 255. DOI: 10.1524/ncrs.2013.0130.
13. Ha K. *Bis*(1,10-phenanthroline-1-ium) Hexabromidoplatinate(IV) Dehydrate. *Acta Crystallogr. (E)*, 2010, vol. 66, no. 2, pp. 105. DOI: 10.1107/S1600536809055196.
14. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
15. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
16. 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.
17. 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.
18. Chernyaev, I.I. *Sintez kompleksnykh metallov platinovoy gruppy* [Synthesis of Complex Compounds of Platinum Group Metals]. Moscow, Science Publ., 1964. 340 p.
19. Zykova A.R., Zherebtsov D.A., Eltsov O.S. New Ionic Complexes of Platinum(IV): $[Ph_3PCH_3][PtBr_5(dmsO)]$ and $[C(CH_2OH)_3NH_3][K][Pt(SCN)_6]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 71–78. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220108.
20. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
21. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Somov N.V., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of the Platinum Complexes $[Bu_4N]^+[PtBr_5(DMSO)]^-$, $[Ph_4P]^+[PtBr_5(DMSO)]^-$, and $[Ph_3(nAm)P]^+[PtBr_5(DMSO)]^-$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 11, pp. 854–860. DOI: 10.1134/S1070328411100113.
22. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Mosunova T.V. Synthesis and Structure of the Platinum Complex $[Ph_3PC_6H_{11-cyclo}][PtBr_5(DMSO-S)]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 61–66. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170410.
23. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. [Synthesis and Structure of the Platinum Complexes: $[Ph_4Sb]^+_2[PtBr_6]^{2-}$, $[Bu_4N]^+_2[PtBr_6]^{2-}$, $[Ph_4Sb(dmsO)]^+[PtBr_5(dmsO)]^-$ and $[Bu_4N]^+[PtBr_5(dmsO)]^-$] *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2012. vol. 30, no. 4. pp. 55–63. (in Russ.).
24. Thomas R., Shoemaker C.B., Eriks K. The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, $(H_3C)_2SO$. *Acta Cryst.* 1966, vol. 21, no. 1, pp. 12–20. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
25. Calligaris M., Carugo O. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, vol. 153, pp. 83–154. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5.
26. Calligaris M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an Update. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol. 248, pp. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.
27. Alessio E. Synthesis and Reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-Halide–Sulfoxide Complexes. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 9, pp. 4203–4242. DOI: 10.1021/cr0307291.

Received 29 December 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Зыкова, А.Р. Особенности строения (диметилсульфоксидо)пентабромоплатината метилтрифенилфосфония / А.Р. Зыкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 82–89. DOI: 10.14529/chem220209

FOR CITATION

Zykova A.R. Structural Features of Methyltriphenylphosphonium (Dimethylsulfoxido)Pentabromoplatinate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 82–89. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220209

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАХЛОРОЦИРКОНАТА (4-ФТОРБЕНЗИЛ)ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4][\text{ZrCl}_6]$

В.В. Шарутин¹, О.К. Шарутина¹, А.В. Рыбакова¹, О.С. Ельцов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4][\text{ZrCl}_6]$ (**1**) был синтезирован реакцией (4-фторбензил)трифенилфосфонийхлорида с четыреххлористым цирконием в растворе ацетонитрила. Структура соединения была охарактеризована методами ИК, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции. По данным рентгенографии, кристаллы комплексов **1** состоят из двух типов тетраэдрических (4-фторбензил)трифенилфосфониевых катионов (СРС 99,44(13)–114,94(12)°, Р–С 1,706(2)–1,935(3) Å) и октаэдрические анионы $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ (*транс*-углы ClZrCl равны 177,35(3)–178,62(3)°, расстояния Zr–Cl составляют 2,4308(9)–2,5350(11) Å). Структура комплекса **1** формируется за счет слабых водородных связей между катионами и анионами. В ИК-спектре комплекса **1** присутствуют интенсивная полоса валентных колебаний связи F–C_{Ar} при 997 см⁻¹, полоса колебаний связей Р–C_{Ar} при 1439 см⁻¹ и полосы деформационных и валентных колебаний С–Н при 743 и 3059, 2912 см⁻¹. В спектре ЯМР ^{31}P комплекса **1** характеристичным сигналом является дублет за счет дальнего взаимодействия на атоме фтора ($J = 8,8$ Гц). Все сигналы углеродных атомов в спектре ЯМР ^{13}C за счет прямых и дальних взаимодействий с атомами фтора и фосфора наблюдаются в виде дублетов и дублетов-дублетов.

Ключевые слова: тетрагидрид циркония, хлорид (4-фторбензил)трифенилфосфония, гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония, реакция присоединения.

Введение

Многие значимые достижения в области органической химии связаны с использованием комплексов переходных металлов. Среди них можно выделить комплексы циркония, являющиеся эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлоорганических соединений [1–4]. Известна высокая каталитическая активность комплексов циркония в реакциях полимеризации этилена [5–10], гидрирования олефинов [11, 12] и энантиоселективного алкилирования ароматических соединений [13, 14]. Следует также отметить, что и сам четыреххлористый цирконий используется в катализе [15]. О получении многокомпонентных каталитических систем, содержащих комплексы циркония, ранее не сообщалось, между тем устойчивые к действию влаги гексахлороцирконатные комплексы могут быть использованы для получения многокомпонентных катализаторов, например гексахлороцирконаты тетраорганилфосфония [16–24]. В данной работе впервые синтезирован и структурно охарактеризован комплекс циркония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4]_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$.

Экспериментальная часть

ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках КВг в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Спектры ЯМР ^1H (600 МГц), ^{13}C (151 МГц), ^{31}P (243 МГц) и ^{19}F (565 МГц) были записаны для растворов CD₃CN соединений на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE NEO 600 МГц, оснащенном криозондом Prodigy, в качестве стандарта использовались сигналы растворителя.

Элементный анализ на содержание С и Н проводили на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температуру плавления измеряли на приборе Netzsch 449C Jupiter.

Синтез гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония (1)

Тетрахлорид циркония (0,200 г, 0,860 ммоль) добавляют к раствору хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония (0,698 г, 1,720 ммоль) в 30 мл ацетонитрила и перемешивают 1 ч. Через 24 ч растворитель удаляли, осадок перекристаллизовывали из смеси 30 мл ацетонитрила и 10 мл изопропилового спирта. Бесцветные прозрачные кристаллы соединения **1** отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0,736 г (82 %), $T_{пл}$ 280 °С. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3059 (C–H), 2912 (C–H), 1601, 1585, 1508, 1483, 1439 (P–C_{Ar}), 1398, 1314, 1244, 1111, 997 (F–C_{Ar}), 843, 833, 768, 743 (C–H), 718, 689, 554, 515, 503, 478, 442.

ЯМР 1H (600 МГц, Ацетонитрил- d_3 , δ , м. д., $J/Гц$): 7,93–7,85 (м, 3H); 7,69 (т. д, $J = 8,0; 3,6; 6H$); 7,60 (д.д, $J = 8,4; 1,1, 3H$); 7,58 (д.д, $J = 8,4; 1,1; 3H$); 7,08–6,91 (м, 4H); 4,71 (д, $J = 14,4; 2H$).

ЯМР ^{13}C (151 МГц, Ацетонитрил- d_3 , δ , м.д., $J/Гц$) 163,77 (д.д, $J = 246,6; 4,1$); 136,28 (д, $J = 3,3$); 135,23 (д, $J = 9,8$); 134,00 (д, $J = 5,3$); 133,95 (д, $J = 5,4$); 131,17 (д, $J = 12,0$); 124,36 (д.д, $J = 8,4; 3,2$); 116,83 (д, $J = 25,1$); 29,98 (д, $J = 49,0$).

ЯМР ^{19}F (565 МГц, Ацетонитрил - d_3 , δ , м.д.) – 114,32 (м).

ЯМР ^{31}P (243 МГц, Ацетонитрил - d_3 , δ , м.д., $J/Гц$) 22,56 (д, $J = 8,8$).

Элементный анализ для $C_{50}H_{42}Cl_6F_2P_2Zr$: Вычислено: С, 57,31; Н, 4,01. Найдено: С, 57,25; Н, 4,12.

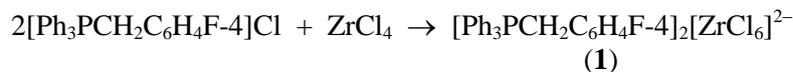
Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединения **1** проводили на дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения осуществлялись с использованием программ SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения SHELXTL/PC [26], OLEX2 [27]. Структура была определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры соединения **1** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (идентификатор CCDC: 2063132 для **1**). Копии данных можно получить бесплатно по заявлению в CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Кристаллографические, экспериментальные и уточненные данные для структуры 1

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{50}H_{42}Cl_6F_2P_2Zr$
M	1046,69
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, \text{ \AA}$	19,871(6)
$b, \text{ \AA}$	12,900(4)
$c, \text{ \AA}$	21,463(9)
α , град.	90
β , град.	116,959(13)
γ , град.	90
$V, \text{ \AA}^3$	4904(3)
Z	4
ρ (выч.), $г/см^3$	1,418
μ , $мм^{-1}$	0,658
$F(000)$	2128,0
Размер кристалла, $мм^3$	$0,39 \times 0,27 \times 0,24$
Область сбора данных по 2θ , град	5,684–57
Интервалы индексов отражений	$-26 \leq h \leq 26, -17 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	141773
Независимые отражения (R_{int})	12275 ($R_{int} = 0,0439$)
Переменных уточнения	551
$GOOF$	1,059
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0424, wR_2 = 0,1071$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0610, wR_2 = 0,1221$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{ \AA}^3$	0,80/–0,70

Результаты и обсуждение

Комплекс **1** образовывался при добавлении тетрахлорида циркония к раствору хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония в ацетонитриле:



После кристаллизации вещества из смеси MeCN с EtOH (3:1) получали бесцветные прозрачные кристаллы **1**. Выделенные кристаллы устойчивы на воздухе, хорошо растворяются в ацетонитриле, метиловом спирте, не растворяются в воде при комнатной температуре.

Известно, что полосы поглощения F–C_{Ar} вследствие отсутствия значительного влияния окружения на колебания этих связей находятся в достаточно узком интервале [28]: 1110–1000 см⁻¹ и легко обнаруживаются в ИК-спектрах. В ИК-спектре комплекса **1** присутствует интенсивная полоса при 997 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям F–C_{Ar}. Колебаниям связей P–C_{Ar} в ИК-спектре соединения **1** соответствует полоса при 1439 см⁻¹, попадающая в область 1450–1435 см⁻¹, охарактеризованную ранее для подобных производных [28]. Кроме того, в ИК-спектре присутствуют полосы при 743 и 3059, 2912 см⁻¹, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям C–H соответственно.

В спектре ЯМР ¹H комплекса наблюдаются сигналы протонов, по своим значениям химических сдвигов, интегральной интенсивности и мультиплетности соответствующие структуре гексахлорцирконата 4-фторбензилтрифенилфосфония. Характеристичным является наблюдаемый в спектре ЯМР ³¹P дублет с КССВ 8,8 Гц за счет дальнего взаимодействия на атоме фтора. Также все сигналы углеродов в спектре ЯМР ¹³C за счет прямых и дальних взаимодействий с атомами фтора и фосфора наблюдаются в виде дублетов и дублетов-дублетов.

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов 4-фторбензилтрифенилфосфония и октаэдрические гексахлорцирконатные анионы [ZrCl₆]²⁻ (см. рисунок).

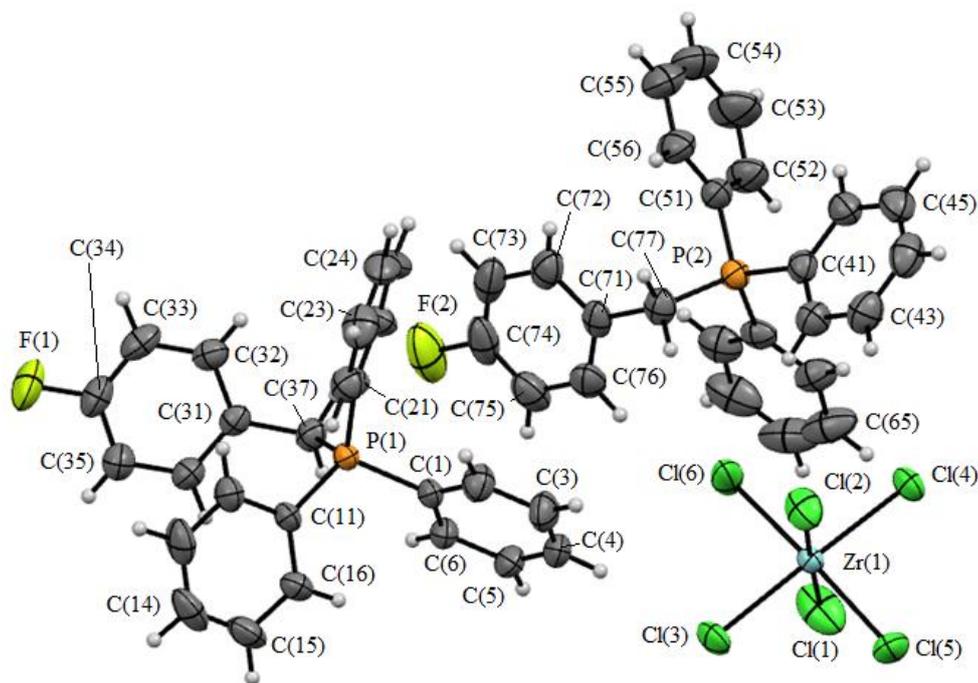


Рис. 1. Структура гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония **1** (по данным РСА)

Тетраэдрическая координация атомов фосфора в катионах несколько искажена: углы CPC испытывают отклонения от теоретического значения и составляют 99,44(13)–114,94(12)°, длины связей P–C_{Ph} (1,706(2)–1,935(3) Å) близки между собой, как и расстояния P–C_{Alk} (1,710(3), 1,868(3), Å). Связи цирконий-углерод в анионах [ZrCl₆]²⁻ отклоняются от линейной конфигура-

ции (*транс*-углы ClZrCl равны 177,35(3)–178,62(3)°). Расстояния Zr–Cl в анионах несколько отличаются друг от друга (2,4308(9)–2,5350(11) Å) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов (2,44 Å [29]). Структурная организация кристалла **1** преимущественно обусловлена межмолекулярными водородными связями Cl…H. Так, катионы, располагающиеся в центре кристаллической ячейки, образуют водородные связи с периферийными анионами через контакты Cl…H (2,74–2,79 Å). Ассоциация анионов за счет контактов Zr…Cl…Zr в кристаллах отсутствует, что объясняется большим объемом фосфорорганических катионов, исключающим возможность сближения анионов и образования из них полимерных цепей. Тем не менее в кристалле **1** присутствуют контакты F…H (2,33; 2,56 Å), что, возможно, связано с особенностями его кристаллической упаковки.

Выводы

Таким образом, в кристалле гексахлорцирконата 4-фторбензилтрифенилфосфония, синтезируемого из хлорида 4-фторбензилтрифенилфосфония и тетрахлорида циркония в ацетонитриле, гексахлорцирконатные анионы мономерны, структура комплекса формируется за счет слабых водородных связей между катионами и анионами.

Литература

1. Джемилев, У.М. Комплексы циркония в синтезе и катализе / У.М. Джемилев, О.С. Вострикова, А.Г. Ибрагимов // Успехи химии. – 1986. – 55 (2). – С. 191–224.
2. Schwartz, I. Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis / I. Schwartz, J. Labinger // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1976. – V. 15. – P. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331.
3. Schwartz, J. Organozirconium compounds in organic synthesis: cleavage reactions of carbon-zirconium bonds / J. Schwartz // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – Vol. 52(3). – P. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733.
4. Rogers, J. S. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production / J. S. Rogers, G. C. Bazan, and C. K. Sperry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119(39). – P. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n.
5. Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization / K.-T. Wang, Y.-X. Wang, B. Wang et al. // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – P. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K.
6. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization / S.M. Yu, U. Tritschler, I. Göttker-Schnetmann, and S. Mecking // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39(19). – P. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E.
7. Titanium and Zirconium Permethylpentalene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts / D.A. X. Fraser, Z.R. Turner, J.-Ch. Buffet, and D. O'Hare // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35(16). – P. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417.
8. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type *Bis*(phenolate) Ligands / N. Nakata, T. Toda, Y. Saito et al. // *Polymers.* – 2016. – Vol. 8(2). – P. 31–40. DOI: 10.3390/polym8020031.
9. Theaker, G.W. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen / G.W. Theaker, C. Morton, and P. Scott // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44(6). – P. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p.
10. Catalytically Active N-Acylamidine-Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization / Th. Holtrichter-Rößmann, I. Häger, C.-G. Daniliuc, R. Fröhlich, K. Bergander, C. Troll, B. Rieger, René S. Rojas, and E.-Ul. Würthwein // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35(11). – P. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240.
11. Cuenca, T. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins / T. Cuenca, J. C. Flores, and P. Royo // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – Vol. 462(1-2). – P. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2.
12. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular Zr^+ /Amine Frustrated Lewis Pair / X. Xu, G. Kehr, C.G. Daniliuc, and G. Erker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137(13). – P. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623.

13. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†] / G. Blay, I. Fernandez, J. R. Pedro, and C. Vila // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9(13). – P. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820.
14. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones / G. Blay, I. Fernandez, A. Monleon et al. // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11(2). – P. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m.
15. Mo, L.-P. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis / L.-P. Mo and Zh.-H. Zhang // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 15(22). – P. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520.
16. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures / E. Hartmann, K. Dehnicke, D. Fenske et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1989. – Vol. 44(10). – P. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001.
17. Chen, L. Synthesis, Structure, and Reactivity of [Zr₆C₁₁₈H₅]²⁻, the First Paramagnetic Species of Its Class / L. Chen and F.A. Cotton // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35(25). – P. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q.
18. Chen, L. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the [Zr₆C₁₁₈H₅]³⁻ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms / L. Chen, F. A. Cotton, and W.F. Wojtczak // *Inorg. Chem.* – 1997. – Vol. 36(18). – P. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i.
19. Synthesis and Structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu) / S.G. Minasian, K.S. Boland, R.K. Feller, A.J. Gaunt, S.A. Kozimor, I. May, S.D. Reilly, B.L. Scott, and D.K. Shuh // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51(10). – P. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d.
20. Gauch, F. Synthese und Kristallstrukturen der Mehrkernigen Rhenium–Nitrido-Komplexe [Re₂N₂Cl₄(PMe₂Ph)₄(MeCN)] und [Re₄N₃Cl₉(PMe₂Ph)₆] / F. Gauch and J. Strahle // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – Vol. 626, Iss. 5. – P. 1153–1158. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1153::AID-ZAAC1153>3.0.CO;2-0.
21. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PR]²⁺[ZrCl₆]²⁻, R = Et, CH₂Ph, CH₂C(O)OMe / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // *Журн. неорг. химии.* – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1549–1554.
22. Синтез и строение гексахлорцирконатов три-фенилбут-2-енил- и трифенилметоксиметилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2019. – Т. 62, вып. 6. – С. 36–40.
23. Синтез и строение комплексов циркония [Et₂H₂N]²⁺[ZrCl₆]²⁻, [Me₃NCH₂Ph]²⁺[ZrCl₆]²⁻ · MeCN, [Ph₃PC₆H₄(CHPh₂-4)]²⁺[ZrCl₆]²⁻ · 2 MeCN, и [Ph₄Sb]²⁺[ZrCl₆]²⁻ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова, О.С. Ельцов // *Известия академии наук. Серия химическая.* – 2019. – Т. 68, №1. – С. 24–31.
24. Андреев, П.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] и гафния [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆] / П.В. Андреев, Е.В. Лобанова, П.Д. Дрожилкин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2019. – Т. 11, № 26. – С. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403.
25. SMART and SAINT-Plus: Data Collection and Processing Software for the SMART System, Versions 5.0 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
26. SHELXTL/PC: An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Versions 5.10 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
27. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42(2). – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорг. хим.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Ельцов Олег Станиславович – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: o.s.eltsov@urfu.ru

Поступила в редакцию 24 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220210

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF (4-FLUOROBENZYL)TRIPHENYLPHOSPHONIUM HEXACHLOROZIRCONATE $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][ZrCl_6]$

V.V. Sharutin¹, sharutin50@mail.ru
O.K. Sharutina¹, sharutinao@mail.ru
A.V. Rybakova¹, rybakovaav@susu.ru
O.S. El'tsov², o.s.eltsov@urfu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

(4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium hexachlorozirconate $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][ZrCl_6]^{2-}$ (**1**) have been synthesized via the reaction of (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium chloride with zirconium tetrachloride in acetonitrile solution. The structure of the compound was characterized by IR, ¹H, ¹³C{¹H} and ¹⁹F{¹H} NMR-spectroscopy, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction. According to the X-ray data the crystals of complex **1** consist of two types of tetrahedral (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium cations (the CPC angles are 99.44(13)–114.94(12)°, the P–C distances are 1.706(2)–1.935(3) Å) and octahedral anions $[ZrCl_6]^{2-}$ (the ClZrCl *trans*-angles are 177.35(3)°–178.62(3)°, the Zr–Cl distances are 2.4308(9)–2.5350(11) Å). The structure of complex **1** is formed due to weak hydrogen bonds between cations and anions. The IR spectrum of complex **1** contains an intense band of stretching vibrations of the F–C_{Ar} bond at 997 cm⁻¹, a band of vibrations of the P–C_{Ar} bonds at 1439 cm⁻¹, and bands of bending and stretching vibrations of C–H at 743 and 3059, 2912 cm⁻¹. In the ³¹P NMR spectrum of complex **1** the characteristic signal is a doublet due to long-range interaction at the fluorine atom (*J* = 8.8 Hz). All signals of carbon atoms in the ¹³C NMR spectrum, due to direct and long-range interactions with fluorine and phosphorus atoms, are observed in the form of doublets and doublet-doublets.

Keywords: zirconium tetrachloride, (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium chloride, (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium hexachlorozirconate, addition reaction.

References

1. Dzhemilev U. M., Vostrikova O. S., and Ibragimov A.G. Zirconium Complexes in Synthesis and Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 1986, vol. 55(2), pp. 66–82. DOI: 10.1070/RC1986v055n02ABEH003172
2. Schwartz J., Labinger J. A. Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, vol. 15, pp. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331
3. Schwartz J. Organozirconium Compounds in Organic Synthesis: Cleavage Reactions of Carbon-Zirconium Bonds. *Pure Appl. Chem.*, 1980, vol. 52(3), pp. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733

4. Rogers J. S., Bazan G. C., & Sperry C. K. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119(39), pp. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n
5. Wang K.-T., Wang Y.-X., Wang B., Li Y.-G., & Li Y.-S. Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization. *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45(25), pp. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K
6. Yu S.-M., Tritschler U., Göttker-Schnetmann I., Mecking S. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39(19), pp. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E
7. Fraser D. A. X., Turner Z. R., Buffet J.-C., & O'Hare D. Titanium and Zirconium Permethylenetalene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts. *Organometallics*, 2016, vol. 35(16), pp. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417
8. Nakata N., Toda T., Saito Y., Watanabe T., & Ishii A. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligands. *Polymers*, 2016, vol. 8(2), pp. 31–40. DOI: 10.3390/polym8020031
9. Theaker G.W., Morton C., & Scott P. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen. *Macromolecules*, 2011, vol. 44(6), pp. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p
10. Holtrichter-Rößmann T., Häger I., Daniliuc C.-G., Fröhlich R., Bergander K., Troll C., Würthwein E.-U. Catalytically Active N-Acylamidine–Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization. *Organometallics*, 2016, vol. 35(11), pp. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240
11. Cuenca T., Flores J.C., & Royo P. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins. *J. Organomet. Chem.*, 1993, vol. 462(1-2), pp. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2
12. Xu X., Kehr G., Daniliuc C.G., & Erker G. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular Zr^+ /Amine Frustrated Lewis Pair. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137(13), pp. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623
13. Blay G., Fernández I., Pedro J.R., & Vila C. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†]. *Org. Lett.*, 2007, vol. 9(13), pp. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820
14. Blay G., Fernández I., Monleón A., Pedro J.R., & Vila C. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones. *Org. Lett.*, 2009, vol. 11(2), pp. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m
15. Mo L.-P., & Zhang Z.-H. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis. *Curr. Org. Chem.*, 2011, vol. 15(22), pp. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520
16. Hartmann E., Dehnicke K., Fenske D., Goesmann H., & Baum G. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1989, vol. 44(10), pp. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001
17. Chen L., & Cotton F.A. Synthesis, Structure, and Reactivity of [Zr₆C₁₈H₅]²⁻, the First Paramagnetic Species of Its Class. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35(25), pp. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q
18. Chen L., Cotton F.A., & Wojtczak W.A. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the [Zr₆C₁₈H₅]³⁻ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms. *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36(18), pp. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i
19. Minasian S.G., Boland K.S., Feller R.K., Gaunt A.J., Kozimor S.A., May I., Shuh D.K. Synthesis and Structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu). *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51(10), pp. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d
20. Gauch F., Strahle J. Synthese und Kristallstrukturen der Mehrkernigen Rhenium–Nitrido-Komplexe [Re₂N₂Cl₄(PMe₂Ph)₄(MeCN)] und [Re₄N₃Cl₉(PMe₂Ph)₆]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, vol. 626, iss. 5, pp. 1153–1158. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1153::AID-ZAAC1153>3.0.CO;2-0.

21. Sharutin V.V., Sharutina, O.K., & Lobanova, E.V. Zirconium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]^{2+}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63(12), pp. 1558–1563. DOI: 10.1134/S0036023618120197.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Lobanova E.V., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of Triphenylbut-2-enyl- and Triphenylmethoxymethylphosphonium Hexachlorozirconates]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019, vol. 62, no. 6, pp. 36–40. [in Russ.]
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., & El'tsov O.S. Synthesis and structures of zirconium complexes $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ MeCN}$, and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68(1), pp. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9.
24. Andreev P.V., Lobanova E.V., Drozhilkin P.D. [Synthesis and Structure of Zirconium $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2[\text{ZrCl}_6]$ and Hafnium $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{HfCl}_6]$ Complexes]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 4, pp. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403. (in Russ.)
25. SMART and SAINT-Plus: Data Collection and Processing Software for the SMART System, Versions 5.0 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
26. SHELXTL/PC: An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Versions 5.10 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
27. 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. Crystallography*, 2009, vol. 42(2), pp. 339–341. DOI: 10.1107/s0021889808042726.
28. Prech E., Bul'mann F., Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determination of the Structure of Organic Compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p.
29. Batcanov S.S. [Atomic Radii of Elements]. *J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037.

Received 24 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова, О.С. Ельцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 90–97. DOI: 10.14529/chem220210

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., El'tsov O.S. Synthesis and Structure of (4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium Hexachlorozirconate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 90–97. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220210

СИНТЕЗ НОВЫХ η^6 -(АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С 1,3-БЕНЗОДИОКСОЛЬНЫМИ И 1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Н. Артёмов, А.С. Колесова, Е.В. Сазонова

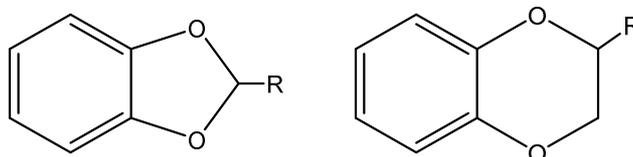
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

Особый интерес к изучению строения и особенностей химического поведения гетероциклических соединений, содержащих два атома кислорода в своем составе, связан с широким распространением их в природе, а также с их высокой биологической активностью. Нами впервые представлены данные о возможности получения и исследования ряда физико-химических свойств и спектральных характеристик некоторых η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов циклических эфиров пирокатехина. На первом этапе нашего исследования взаимодействием пирокатехина (**1**) с дихлорметаном, 1,2-дихлорэтаном и бензальдегидом нами синтезированы соответствующие циклические эфиры: 1,3-бензодиоксол (**2**), 1,4-бензодиоксан (**3**) и 2-фенил-1,3-бензодиоксол (**4**). Далее π -комплексы были получены двумя независимыми методами: реакцией соединений (**2**), (**3**) и (**4**) с гексакарбониллом хрома (метод А) и триамминхромтрикарбониллом (метод В). Реакции по методу А осуществлялись путем взаимодействия указанных выше соединений **2–4** с гексакарбониллом хрома в кипящем дибутиловом эфире или в смеси диглим/октан (1:1). Реакции, вероятно, проходят с частичным разложением полученных π -комплексов. Более высокие выходы наблюдаются при проведении реакций по методу В, в котором используются производные гексакарбонила хрома – триамминхромтрикарбонил в растворе диоксана. Показано, что последний метод не только дает более высокие выходы, но и позволяет синтезировать более широкий круг гетероциклических π -комплексов хрома. Состав и строение полученных соединений были установлены с помощью различных физико-химических методов анализа, таких как ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы гетероциклических соединений, 1,3-бензодиоксолы, 1,4-бензодиоксаны, защитное алкилирование, реакция координации.

Введение

Среди веществ, обладающих фармакологическими и биологически активными свойствами, особое место занимают гетероциклические 1,3- и 1,4-производные, содержащие пяти- и шестичленные циклы [1–6].

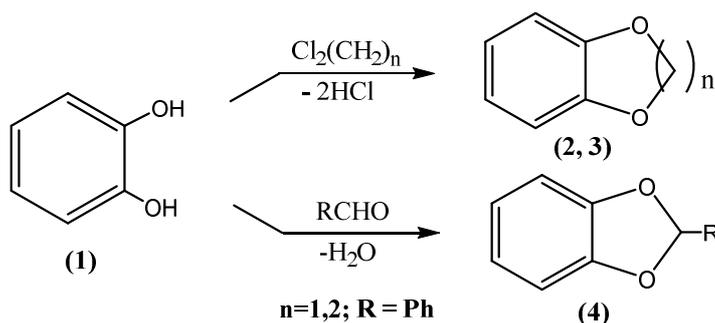


(R = H, Ph)

Известно, что введение в эти соединения металлоорганических фрагментов значительно меняет многие свойства этих соединений, что делает их перспективными веществами для дальнейшего использования [7–11]. Большой интерес представляет введение в эти соединения $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -групп. Однако до сих пор в научной литературе отсутствуют работы по получению и исследованию свойств η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими кислородсодержащими лигандами.

По-видимому, отсутствие в литературе подробных сведений об этих соединениях связано с малой доступностью исходных веществ, например, η^6 -(пирокатехин)хромтрикарбонила. Так как исходный пирокатехин имеет в своем составе два рядом расположенных атома кислорода – элемента, имеющего нуклеофильные электронные пары, синтез его π -комплекса прямой реакцией с гексакарбонил хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или его производными типа $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ или MeCN) невозможен.

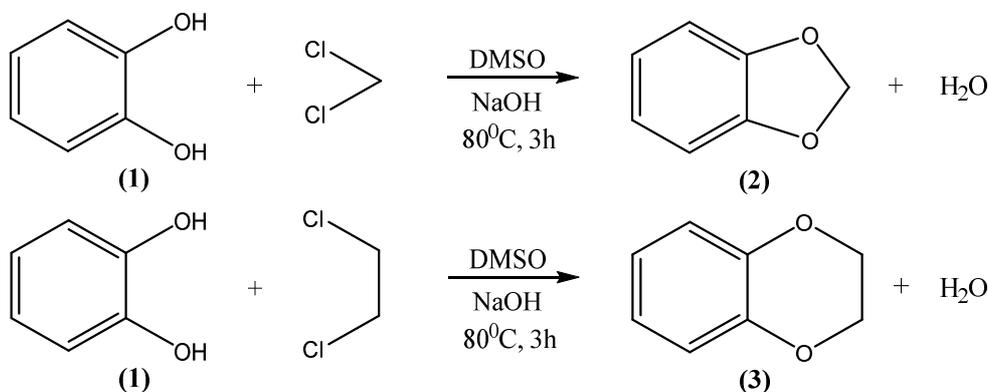
Однако мы предположили, что образование η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов все же можно осуществить, если защитить свободные электронные пары атомов кислорода подходящими блокирующими группами [12–13]. Одним из вариантов такой защиты является реакция алкилирования пирокатехина с образованием его циклических эфиров. Эту реакцию можно осуществить путем использования дигалоидных органических соединений или с помощью циклоприсоединения альдегидов [14–16]. Пути прохождения реакций могут быть представлены следующей схемой:



Далее, проводя реакцию с полученными лигандами, можно синтезировать желаемые η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы.

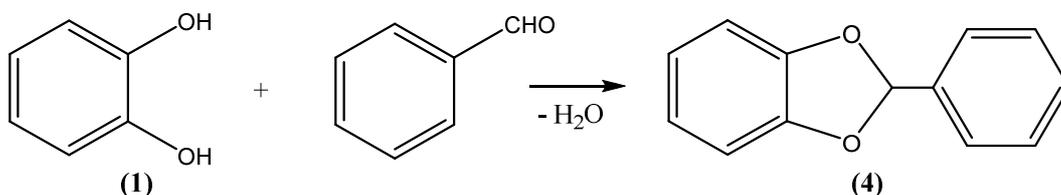
Обсуждение результатов

Путем взаимодействия пирокатехина (1) с дихлорметаном и 1,2-дихлорэтаном нами были получены 1,3-бензодиоксол (2) и 1,4-бензодиоксан (3) соответственно [16]:

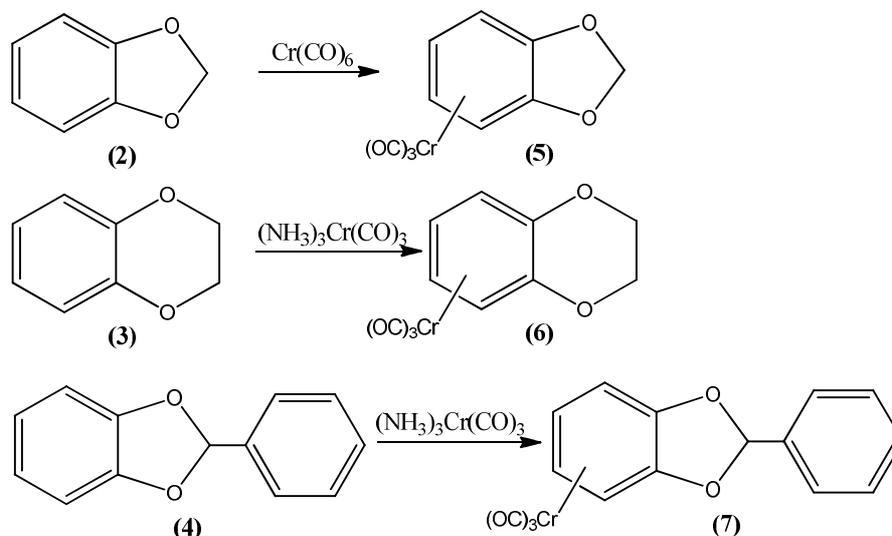


Реакции проводились в растворе диметилсульфоксида (DMSO) при температуре 80–85 °С в течение 3 часов. Полученную смесь гидролизовали и перегоняли с паром.

Синтез 2-фенилзамещенного производного 1,3-бензодиоксола (4) осуществлялся с помощью реакции конденсации пирокатехина (1) с бензальдегидом в среде кипящего *n*-ксилола в условиях азеотропной отгонки воды [15, 17]:



Описанная выше эфирная защита гидроксильных групп пирокатехина позволила получить η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы 1,3-бензодиоксола и 1,4-бензодиоксана (5–7):



Учитывая индивидуальные особенности полученных соединений, а также их низкую термическую стабильность, введение $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы в эти соединения проводилось двумя известными методами, первый из которых состоял в прямом взаимодействии с гексакарбонил хрома [18–20]. Так, реакции соединений **2** и **3** с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в кипящем дибутиловом эфире или в смеси диглим/октан, видимо, проходят с частичным разложением, что заметно по потемнению раствора и образованию темно-коричневой реакционной смеси, из которой путем фильтрования, упаривания растворителя и перекристаллизации остатков были получены ожидаемые желтые кристаллы. Показано, что оптимальные выходы η^6 -комплексов наблюдаются при проведении реакции в интервале температур бани 140–150 °С; ниже 140 °С реакция протекает слишком медленно, а при температуре выше 150 °С происходит существенное разложение комплексных продуктов.

Более высокие выходы наблюдаются при проведении реакции координации с триамминхромтрикарбонилем в кипящем диоксане [21–22]. В этом случае заметное разложение происходит только в конце реакции, что отчетливо видно по изменению цвета реакционного раствора. Анализ продуктов реакции рядом физико-химических методов подтвердил идентичность состава и строения веществ, полученных разными методами в различных экспериментальных условиях.

С помощью этих двух методик из полученных ранее лигандов **2–4** были синтезированы их π -комплексы, которые представляли собой желтые кристаллические вещества, а их индивидуальность и строение были подтверждены ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Некоторые характеристики синтезированных веществ приведены в таблице.

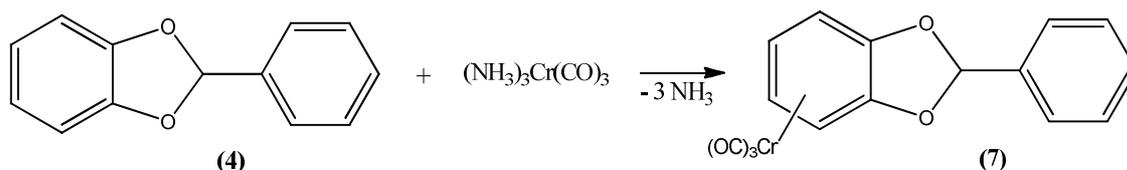
Характеристики циклических эфиров пирокатехина и их π -комплексов

Соединение	Выход (%)		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ИК-спектр $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	Масс-спектр $m/z (I_{\text{отн.}}(\%))$
2	38,0		Жидк.	–	122 $[\text{M}]^+(66)$
3	48,0		Жидк.	–	136 $[\text{M}]^+(100)$
4	35,0		105	–	198 $[\text{M}]^+(78)$
	Метод А	Метод Б			
5	23,7	36,5	125	1955, 1859	258 $[\text{M}]^+(3)$
6	31,2	41,5	59–60	1955, 1872, 1841	272 $[\text{M}]^+(32)$
7	30,1	37,0	85–93	1961, 1886, 1853	334 $[\text{M}]^+(20)$

На ВЭЖХ-хроматограмме каждого из соединений **4–6** присутствовал 1 пик. В их ИК-спектрах наблюдались интенсивные полосы валентных колебаний связей CO хромтрикарбонильных фрагментов в районе 1841–1961 cm^{-1} , в масс-спектре присутствовали ожидаемые молекулярные и осколочные ионы (см. экспериментальную часть). ЯМР ^1H -спектр также подтверждает

строение полученных веществ: в нем обнаружены сигналы протонов как гетероциклического, так и координированного ароматического колец.

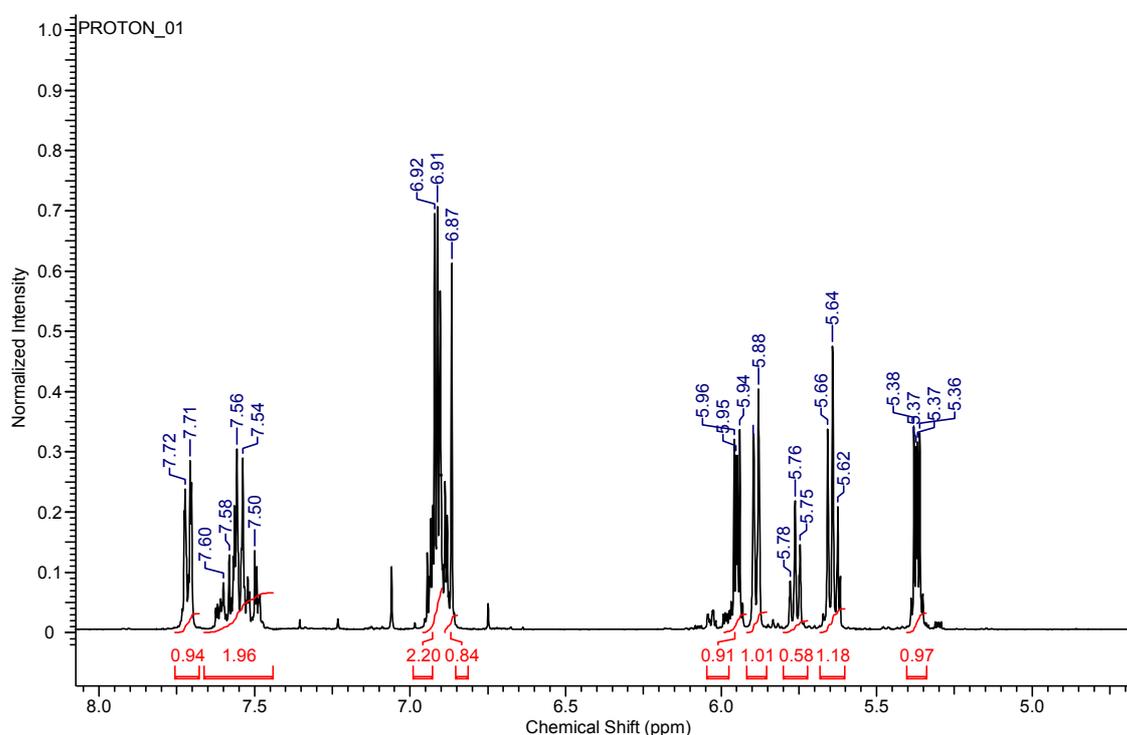
В отличие от соединений **5** и **6** соединение **7** имеет два фенильных фрагмента. Известно, что в этом случае возможно образование двух изомерных η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов, обычно выделяемых в виде их смесей, причем наиболее легко $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группа вступает в то кольцо, которое имеет повышенную электронную плотность. Такой группой в соединении **7** является фениленовое кольцо. Действительно, 2-фенил-1,3-бензодиоксол, имеющий в своем составе два ароматических кольца, с эквивалентным количеством триамминхромтрикарбонила в среде диоксана дает в качестве главного продукта соединение **7**, в котором фенилхромтрикарбонильная группа находится у фениленового кольца, тогда как его изомер с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой у фенильного кольца присутствует в конечном продукте в виде небольшой примеси:



С помощью колоночной хроматографии основной продукт реакции был выделен в чистом виде и охарактеризован с помощью физико-химических методов анализа.

Диаграмма ВЭЖХ (1 пик, $\tau = 8,35$ мин) и УФ ($\lambda = 218, 315$ нм) находятся в соответствии с предполагаемой структурой. Его ИК-спектр содержит 3 полосы поглощения при 1961, 1886, 1853 cm^{-1} , характерных для валентных колебаний CO-группы в хромтрикарбонильном фрагменте. В масс-спектре наблюдаются сигналы, соответствующие молекулярному иону 334 $[\text{M}]^+$ (20), 278 $[\text{M}-\text{CO}]^+$ (9), 250 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ (100), 273 $[\text{M}-3\text{CO}-\text{Ph}]^+$ (62), 52 $[\text{Cr}]$.

Строение соединения (**7**) также подтверждает и его ^1H -ЯМР-спектр (см. рисунок).



^1H -ЯМР-спектр 2-фенил- η^6 -(1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонила (**7**)

В нем присутствуют сигналы протонов двух ароматических фрагментов: фенильного и η^6 -(фенилен)хромтрикарбонильного, наблюдаемых в области 7,8–6,7 и 6,2–5,3 м. д. соответственно. Интегрирование этих сигналов ясно указывает на то, что в этом соединении соотношение протонов координированного и некоординированного колец составляет 5:4, что соответствует структуре соединения **7**.

Подготовка исходных веществ

Перед использованием в синтезах все растворители: гексан ($T_{\text{кип}} = 68,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), диэтиловый эфир ($T_{\text{кип}} = 34,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), диоксан ($T_{\text{кип}} = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$), этилацетат ($T_{\text{кип}} = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$) сушили и перегоняли при атмосферном давлении. Диметилсульфоксид (ДМСО, $T_{\text{кип}} = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$) сушили над гидроксидом натрия, затем перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 51\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ мм рт. ст.}$). Дихлорметан ($T_{\text{кип}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) сушили над едким натром и перегоняли при атмосферном давлении. Дихлорэтан ($T_{\text{кип}} = 83,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) очищали выдерживанием в присутствии безводного хлористого алюминия с последующей отгонкой. Бензальдегид перегоняли в вакууме. Этилацетат ($T_{\text{кип}} = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$) сушили над хлористым кальцием и перегоняли. Пирокатехин очищали возгонкой при пониженном давлении. Гексакарбонил хрома очищали возгонкой в сублиматоре при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$ [23]. Триамминхромтрикарбонил получали по известной методике [24].

Методика анализа

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили на хроматографе Knauer Smartline 5000 с РДА-детектором S 2600, колонка Диасфер 110-С16Т, 5 мкм, 4,6*250 мм, элюент – ацетонитрил : вода (84:16). УФ-спектры элюентов расшифровывали в диапазоне 200–500 нм. ИК-спектры регистрировались на спектрометре «Инфралюм ФТ – 801» в диапазоне 480–4600 см^{-1} в таблетках KBr. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX 200 и Bruker Avance DPX 400 (рабочие частоты 200 и 400 МГц соответственно), растворитель – ацетон- d^6 . Масс-спектрометрическое исследование проводили на приборе Trance GC Metra/PS Q 11 в режиме регистрации положительных ионов, ионизация методом электронного удара (70 эВ), диапазон m/z 28–500, капельная колонка TR5MS 60000*0,25 мм, скорость потока гелия – 1 мл/мин, программирование температуры от 60–300 $^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева 15 град./мин. Синтез и выделение соединений (5–7) проводили в атмосфере аргона.

Синтез соединений (2) и (3). Общая методика [16]

В 3-горлую колбу с обратным холодильником и двумя вводами для твердых веществ поместили 0,74 моль диметилсульфоксида и 0,6 моль дихлоралкана. Смесь нагревали до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем порциями с интервалом 7 минут при перемешивании добавили 0,18 моль пирокатехина ($m_{\text{порции}} = 0,9\text{ г}$) и 0,67 моль гидроксида натрия ($m_{\text{порции}} = 1,2\text{ г}$), поддерживая температуру среды $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$. После завершения добавления пирокатехина и щелочи реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. На следующий день к полученной смеси при перемешивании добавили 36,4 мл воды, затем реакционную смесь перегнали с паром. С помощью делительной воронки отделили нижний слой, который затем перегнали в вакууме. В результате перегонки получили соединения (2) и (3) в виде прозрачных жидкостей.

1,3-Бензодиоксол (2). Выход 38 %. $n_D^{20} = 1,539$ [Лит. [25] $n_D^{20} = 1,539$]. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 6,75$ мин. УФ-спектр (MeCN, H_2O), $\lambda/\text{нм}$: 281. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_6$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 122: найдено 122 $[\text{M}]^+(66)$, 121 $[\text{M}-\text{H}]^+(100)$, 92 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+(2)$. ^1H -ЯМР, м. д. (acetone- d^6): 4,25 (с., 2H, CH_2); 6,75–6,85 (м., 4H, Ph).

1,4-Бензодиоксан (3). Выход 48 %. $n_D^{20} = 1,553$ [Лит. [26] $n_D^{20} = 1,553$]. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_8$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 136: найдено 136 $[\text{M}]^+(100)$, 135 $[\text{M}-\text{H}]^+(25)$, 121 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+(16)$.

Синтез 2-фенил-1,3-бензодиоксола (4) [15, 17]

В 2-горлую колбу, снабженную ловушкой Дина–Старка, поместили 11 г (0,1 моль) свежеевозогнанного пирокатехина, 10,18 мл (0,096 моль) бензальдегида, 80 мл толуола и 30 мг толуолсульфокислоты. Реакционная смесь кипятилась в течение 10 часов, при этом выделилось 1,3 мл воды (72 %). После охлаждения реакционную смесь обработали 10%-ным раствором гидроксида натрия (2*15 мл), органический слой промывали водой (15 мл) и высушивали над безводным Na_2SO_4 . Растворитель (толуол) отгоняли в вакууме, образовавшийся черно-коричневый остаток возгоняли в вакууме. В результате возгонки было получено белое твердое вещество с $T_{\text{пл.}} = 59\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход 35 %. ВЭЖХ: 1 пик, $\tau = 9,23$ мин. УФ-спектр (MeCN, H_2O), $\lambda/\text{нм}$: 215, 281. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3066(ν ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$)); 2896(ν (C-H)); 1101 (ν (C-O)); 939, 910, 738 (ω ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_{13}\text{O}_2\text{H}_{10}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 198: найдено 198 $[\text{M}]^+(78)$, 197 $[\text{M}-\text{H}]^+(100)$, 121 $[\text{M}-\text{Ph}]^+(22)$.

Синтез соединений (5–7) [18–22]

Метод А. В 2-горлую колбу с обратным холодильником в атмосфере аргона поместили 0,014 моль $\text{Cr}(\text{CO})_6$, гетероциклический лиганд 0,014 моль и 30 мл смеси диглим/октан (1:1). Фракционную смесь нагревали 8 часов при температуре бани 140–150 °С до полного выделения СО (940 мл). Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через слой Al_2O_3 и отгоняли в вакууме растворитель. В колбе остался темно-коричневый продукт. Перекристаллизация этого остатка из смеси гексан : этилацетат (1:1) дает желтые кристаллы.

Метод В. В 2-горлую колбу с припаянным обратным холодильником, снабженную газовой бюреткой, заполненной диметилфталатом, помещали 0,033 моль гетероциклического лиганда и 0,033 моль триамминхромтрикарбонила и 34 мл диоксана. Реакционную смесь нагревали 3,5 часа на масляной бане ($T = 120$ °С) до полного выделения аммиака, затем колбу охлаждали и заполняли аргоном. Полученную смесь отфильтровали через фильтр Шотта с использованием Al_2O_3 . Диоксан отогнали в вакууме. Получили твердое вещество желтого цвета. Перекристаллизацией полученного вещества из гексана и этилацетата (3:1), получили желтые кристаллы.

η^6 -(1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонил (5). Выход составил 3,1 г (36,5 %). $T_{\text{пл}} = 105$ °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5,9$ мин. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3099(ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2943, 2923(ν (C-H)); 1955, 1859 (ν (C \equiv O)); 1101 (ν (C-O)); 887, 827, 630 (ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_6\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 258: найдено 258 $[\text{M}]^+$ (3), 173 $[\text{M-3CO}]^+$ (23), 52 $[\text{Cr}]^+$ (100). $^1\text{H-ЯМР}$, м.д. (acetone – d^6): 5,3–5,35 (м., 2H, Ph*); 5,75 (с., 1H, CH₂); 5,88–5,96 (м., 2H, Ph*); 6,2 (с., 1H, CH₂).

η^6 -(1,4-бензодиоксан)хромтрикарбонил (6). Выход составил 3,5 г (41,5 %). $T_{\text{пл}} = 125$ °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5,47$ мин. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3120 (ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2921, 2850(ν (C-H)); 1955, 1872, 1841 (ν (C \equiv O)); 1143 (ν (C-O)); 669, 630 (ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{11}\text{O}_5\text{H}_8\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 272: найдено 272 $[\text{M}]^+$ (32), 216 $[\text{M-2CO}]^+$ (17), 188 $[\text{M-3CO}]^+$ (100), 136 $[\text{M-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (14). $^1\text{H-ЯМР}$, м.д. (acetone – d^6): 4,27–4,33 (м., 2H, CH₂); 4,35–4,41 (м., 2H, CH₂); 5,31–5,35 (м., 2H, Ph*); 5,67–5,71 (м., 2H, Ph*).

η^6 -(2-фенил-1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонил (7). Выход составил 0,7 г (37 %). $T_{\text{пл}} = 90$ –93 °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 8,35$ мин. УФ-спектр (MeCN, H₂O, λ/nm : 218, 315. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3089(ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2921, 2850(ν (C-H)); 1961, 1886, 1853 (ν (C \equiv O)); 1143 (ν (C-O)); 902, 798, 759, 661, 626, 530, 478(ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{16}\text{O}_5\text{H}_{10}\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 334: найдено 334 $[\text{M}]^+$ (20), 278 $[\text{M-2CO}]^+$ (8), 250 $[\text{M-3CO}]^+$ (100), 198 $[\text{M-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (12), 173 $[\text{M-Ph-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (64). $^1\text{H-ЯМР}$, м.д. (acetone – d^6): 5,35–5,39 (м., H, BzCr); 5,62–5,67 (м., H, BzCr); 5,88–5,90 (м., H, BzCr); 5,94–5,97 (м., H, BzCr); 6,86–6,98(1H, CH); 6,91–6,95 (м., 2H, Ph); 7,48–7,58 (м., 2H, Ph); 7,70–7,73 (м., 1H, Ph).

Выводы

В заключение следует отметить, что в результате проведенного исследования были впервые синтезированы и охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами, которые получались двумя независимыми методами: реакцией предварительно полученных свободных от металла гетероциклов 2–4, с гексакарбониллом хрома в кипящей смеси октан-диглим (1:1) (метод А) и координацией этих лигандов с триамминхромтрикарбониллом (метод В). Показано, что последний метод дает более высокие выходы и позволяет синтезировать более широкий круг гетероциклических π -комплексов хрома.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского: ведущему инженеру В.И. Фаерману за регистрацию масс-спектров и к.х.н. Ю.Б. Малышевой за регистрацию ЯМР ^1H -спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-0039 в рамках базовой части государственного задания.

Литература

1. Goodman, L. Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics / L. Goodman // New York: McGraw-Hill, 2011. – P. 2084.
2. Касьян, Л. Оксазагетероциклы на основе аминок спиртов, эпоксидов и азиридинов: монография / Л.И. Касьян, В.А. Пальчиков, А.В. Токарь. – Днепропетровск: Изд-во ДНУ, 2012. – 644 с.
3. Jaouen, G. Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine / G. Jaouen. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 444 p.
4. Ahmed, B. Chemistry and Pharmacology of Benzodioxanes / B. Ahmed, H. Habibullah, S. Khan // Org. Chem. – 2008. – № 4. – P. 65–77. DOI: 10.1002/CHIN.200936265.
5. Pilkington, L. Synthesis and Biology of 1,4-benzodioxane Lignan Natural Products / L. Pilkington, D. Barker // Royal Soc. Chem. – 2015. – № 32. – P. 1369–1388. DOI: 10.1039/c5np00048c.
6. Даукшас, В.К. 3-Фенил- или α -фенилзамещенные 2-алкил-аминометилбензо-диоксаны-1,4 / В.К. Даукшас, А.П. Ластаускас // ЖОрХ, сб. Биологически активные соединения. – 1968. – С. 286–290.
7. Butler, P.A. Biological Organometallic Chemistry of B12 / P.A. Butler, B. Krautler // Bioorganometallic Chemistry. – 2006. – № 17. – P. 1–55. DOI: 10.1007/3418_004.
8. Jaouen, G. Chirality in Organometallic Anticancer Complexes / G. Jaouen, M. Salmain // Bioorganometallic Chemistry. – 2015. – P. 85–115. DOI: 10.1002/9783527673438.ch03.
9. Moriuchi, T. Ferrocene-Peptide Bioconjugates / T. Moriuchi, T. Hirao // Top. Organomet. Chem. – 2006. – № 17. – P. 143–175.
10. Allardyce, C.S. Medicinal Properties of Organometallic Compounds / C.S. Allardyce, P. Dyson // Top Organomet Chem. – 2006. – P. 177–210. DOI: 10.1007/3418_001.
11. Severin, K. Organometallic Receptors for Biologically Interesting Molecules / K. Severin // Top Organomet Chem. – 2006. – P. 123–142. DOI: 10.1007/B97910.
12. Green, T.W. Protective Groups in Organic Synthesis / T.W. Green, P.G. Wuts. – T.W. John Wiley & Sons, 2007. – 545 p.
13. МакОми, Дж. Защитные группы в органической химии / Дж. МакОми. – М.: Мир, 1976. – P. 142–153.
14. Пат. 87268 ЧССР. Preparing Cycle Simple and Substituted Alkylene Ether from Pyrocatechol or it's Derivatives and Alkylene Dihalides // С.А. – 1960. – V. 54. – 8862.
15. Cole, E.R. An Improved Method for the Synthesis of 2,2-disubstituted and 2-monosubstituted 1,3-benzodioxoles / E.R. Cole, G. Crank, H. Minh // Austr. J. Chem. – 1980. – V. 33. – P. 675–680. DOI: 10.1071/CH9800675.
16. Пат. WO 2017/158404. An Improved Method for the Preparation of Alkylenedioxybenzene Compounds. Заявл. 05.05.2016. Опубл. 21.09.2017.
17. Gupta, S.D. Eco-sustainable Synthesis and Biological Evaluation of 2-phenyl 1, 3-benzodioxole Derivatives as Anticancer, DNA Binding and Antibacterial Agents / S.D. Gupta, G.B. Rao, M.K. Bom-maka // Arabian J. Chem. – 2016. – V. 9. – P. 1875–1883. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.004.
18. Nicholls, B. The Organic Chemistry of the Transition Elements. Part I. Tricarbonylchromium Derivatives of Aromatic Compounds / B.Nicholls, M. Whiting // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 551–556. DOI: 10.1039/JR9590000551.
19. Silverthorn, W.E. Arene Transition Metal Chemistry / W.E. Silverthorn // Adv. Organomet. Chem. – 1975. – V. 13. – P. 69–86.
20. Кальдераццо, Ф. Карбонилы металлов, их получение, структура и свойства // Органические синтезы через карбонилы металлов: пер. с англ. / под ред. А.Н. Несмеянова. – М.: Мир, 1970. – С. 11–211.
21. Organometallic π -Complexes: XX. The Preparation of Styrenetricarbonylchromium / M.D.Rausch, G.A. Moser, E.J. Zaiko, A.L. Lipman // J. Organomet. Chem. – 1970. – V. 23. – P. 185–192. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92813-4.
22. Реакция фенилсодержащих N-замещенных 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксазианов с триаминхромтрикарбонилем / А.Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.А. Аксенова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2019. – С. 1548–1554.
23. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. – М.: И. Л., 1958. – 520 с.

24. Post, H.W. The Reaction of Certain Orthoesters with Aldehydes / H.W. Post // J. Org. Chem. – 1940. – V. 5. – P. 244–249.
25. Bonthrone, W. The Methylenation of Catechols / W. Bonthrone, J.W. Cornforth // J. Chem. Soc. – 1969. – P. 1202–1204. DOI: 10.1039/j39690001202.
26. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1974. – С. 63–64.

Артемов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5. E-mail: artemov.alexandr2017@yandex.ru.

Колесова Анна Сергеевна – магистрант 1 курса, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5. E-mail: anyuta.colesova16@yandex.ru.

Сазонова Елена Васильевна – научный сотрудник, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5.

Поступила в редакцию 28 февраля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220211

SYNTHESIS OF NEW η^6 -(ARENE)CHROMIUM TRICARBONYL COMPLEXES WITH 1,3-BENZODIOXOLE AND 1,4-BENZODIOXANE LIGANDS

A.N. Artemov, artemov.alexandr2017@yandex.ru

A.S. Kolesova, anyuta.colesova2016@yandex.ru

E.V. Sazonova

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

Particular interest in studying the structure and features of chemical behavior of heterocyclic compounds containing two oxygen atoms in their composition is associated with their wide distribution in nature, as well as with their high biological activity. For the first time, we present data on the possibility of obtaining and studying a number of physicochemical properties and spectral characteristics of some η^6 -(arene)chromium tricarbonyl complexes of pyrocatechol cyclic esters. At the first stage of our investigation the interaction of pyrocatechol (**1**) with dichloromethane, 1,2-dichloroethane and benzaldehyde has been used to synthesize the corresponding cyclic esters, such as 1,3-benzodioxole (**2**), 1,4-benzodioxane (**3**) and 2-phenyl-1,3-benzodioxole (**4**). Then the π -complexes have been obtained by two independent methods: the reaction of compounds (**2**), (**3**), and (**4**) with chromium hexacarbonyl (method A) and triaminechromium tricarbonyl (method B). Method A synthesis has been carried out by reacting the abovementioned compounds **2–4** with chromium hexacarbonyl in refluxing dibutyl ether or in a mixture of diglyme/octane (1:1). The reactions probably proceed with partial decomposition of the resulting π -complexes. Higher yields are observed when reactions are carried out by method B, which uses chromium hexacarbonyl derivatives, namely triaminechromium tricarbonyl, in a dioxane solution. It has been shown that the latter method not only gives higher yields, but also makes it possible to synthesize a wider range of heterocyclic chromium π -complexes. The composition and structure of the obtained compounds have been determined using various physico-chemical analysis methods, such as HPLC, UV, IR, ^1H NMR spectrometry, and mass spectrometry.

Keywords: heterocyclic compounds, η^6 -(arene)chromium tricarbonyl complexes of heterocyclic compounds, 1,3-benzodioxoles, 1,4-benzodioxanes, protective alkylation, coordination reaction.

References

1. Goodman L. Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics. New York, McGraw-Hill, 2011. 2084 p.
2. Kasyan L.I., Palchikov V.A., Tokar A.V. *Oksaazaheterotsykly na osnove aminospirtov, epoksidov i aziridinov* [Oxaazaheterocycles Based on Amino Alcohols, Epoxides and Aziridines]. Dnepropetrovsk, DNU, 2012, 644 p.
3. Jaouen G. Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 444 p.
4. Ahmed B., Habibullah H., Khan S. Chemistry and Pharmacology of Benzodioxanes. *Org. Chem.* 2008, no 4, pp. 65–77. DOI: 10.1002/CHIN.200936265.
5. Pilkington L., Barker D. Synthesis and Biology of 1,4-Benzodioxane Lignan Natural Products. *Royal Soc. Chem.* 2015, no 32, pp. 1369–1388. DOI: 10.1039/c5np00048c.
6. Daukshas V.K., Lastauskas A.P. 3-Fenil ili α -Fenilzameshchennye 2-Alkil-aminozametilbenzodioxany-1,4 [3-Phenyl- or α -Phenyl-substituted 2-Alkyl-aminomethylbenzo-dioxanes-1,4.] Biologically Active Compounds, 1968, pp. 286–290. (in Russ.)
7. Butler P.A., Krautler B. Biological Organometallic Chemistry of B12. *Bioorganometallic Chemistry.* 2006, no 17, pp. 1–55. DOI:10.1007/3418_004.
8. Jaouen G., Salmain M. Chirality in Organometallic Anticancer Complexes. *Bioorganometal. Chem.* 2015, pp. 85–115. DOI: 10.1002/9783527673438.ch03.
9. Moriuchi T., Hirao T. Ferrocene-Peptide Bioconjugates. *Top. Organomet. Chem.* 2006, no. 17, pp. 143–175.
10. Allardyce C.S., Dyson P. Medicinal Properties of Organometallic Compounds. *Top Organomet. Chem.* 2006, pp. 177–210. DOI: 10.1007/3418_001.
11. Severin K. Organometallic Receptors for Biologically Interesting Molecules. *Top Organomet. Chem.* 2006, pp. 123–142. DOI: 10.1007/B97910.
12. Green T.W., Wuts P.G., Protective Groups in Organic Synthesis. T.W John Wiley & Sons. 2007, 545 p.
13. MakOmi J. Protective Groups in Organic Chemistry. Moscow, Mir, 1976, pp. 142–153.
14. Pat. 87268 Czch.SSR. Preparing Cycle Simple and Substituted Alkylene Ether from Pyrocatechol or it's Derivatives and Alkylene Dihalides. C.A. 1960, vol. 54, 8862 p.
15. Cole E. R., Crank G., Minh H. An Improved Method for the Synthesis of 2,2-Disubstituted and 2-Monosubstituted 1,3-Benzodioxoles. *Austr. J. Chem.* 1980, vol. 33, pp. 675–680. DOI: 10.1071/CH9800675.
16. Pat. WO 2017/158404. An Improved Method for the Preparation of Alkylenedioxybenzene Compounds.
17. Gupta S.D., Rao G.B., Bommaka M.K. Eco-sustainable Synthesis and Biological Evaluation of 2-Phenyl 1, 3-Benzodioxole Derivatives as Anticancer, DNA Binding and Antibacterial Agents. *Arabian J. Chem.* 2016, vol. 9, pp. 1875–1883. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.004.
18. Nicholls B., Whiting M. The Organic Chemistry of the Transition Elements. Part I. Tricarbonylchromium Derivatives of Aromatic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1959, pp. 551–556. DOI:10.1039/JR9590000551.
19. Silverthorn W.E. Arene Transition Metal Chemistry. *Adv. Organomet. Chem.* 1975, vol. 13, pp. 69–86.
20. Kal'deracco F., Eokoli R., Natta D. Metal Carbonyls, Their Preparation, Structure and Properties. Organic Syntheses Through Metal Carbonyls. Moscow, Mir. 1970, pp. 11–211.
21. Rausch M.D., Moser G.A., Zaiko E.J., Lipman A.L. Organometallic π -Complexes: XX. The Preparation of Styrenetricarbonylchromium. *J. Organomet. Chem.* 1970, vol. 23, pp. 185–192. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92813-4.
22. Artemov A.N., Sazonova E.V., Aksenova N.A., Fukin G.K., Cherkasov A.C., Faerman V.I., Grishina N.Y. Reaction of Phenyl-containing N-Substituted 1,3-Oxazolidines and 1,3-Oxazinanes with Triaminchromiumtricarbonyl. *Izv. AN, ser. chem.* 2019, pp. 1548–1554.
23. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Tup E. Organic Solvents. Moscow, Int. Lit. 1958, 520 p.

24. Post H.W. The Reaction of Certain Orthoesters with Aldehydes. *J. Org. Chem.* 1940, vol. 5, pp. 244–249.

25. Bonthrone W., Cornforth J.W. The Methylenation of Catechols. *J. Chem. Soc.* 1969, pp. 1202–1204. DOI: 10.1039/j39690001202.

26. Agronomov A.E., Shabarov Yu.S. Laboratory Work in an Organic Workshop. Moscow, Himiya. 1974, pp. 63–64.

Received 28 February 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Артёмов, А.Н. Синтез новых η^6 -(арен)хром-трикарбонильных комплексов с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами / А.Н. Артёмов, А.С. Колесова, Е.В. Сазонова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 98–107. DOI: 10.14529/chem220211

FOR CITATION

Artemov A.N., Kolesova A.S., Sazonova E.V. Synthesis of New η^6 -(Arene)chromium Tricarbonyl Complexes with 1,3-Benzodioxole and 1,4-Benzodioxane Ligands. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 98–107. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220211

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЯДА ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОИНИЦИАТОРОВ С КОНЦЕВОЙ ЛАБИЛЬНОЙ БОРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

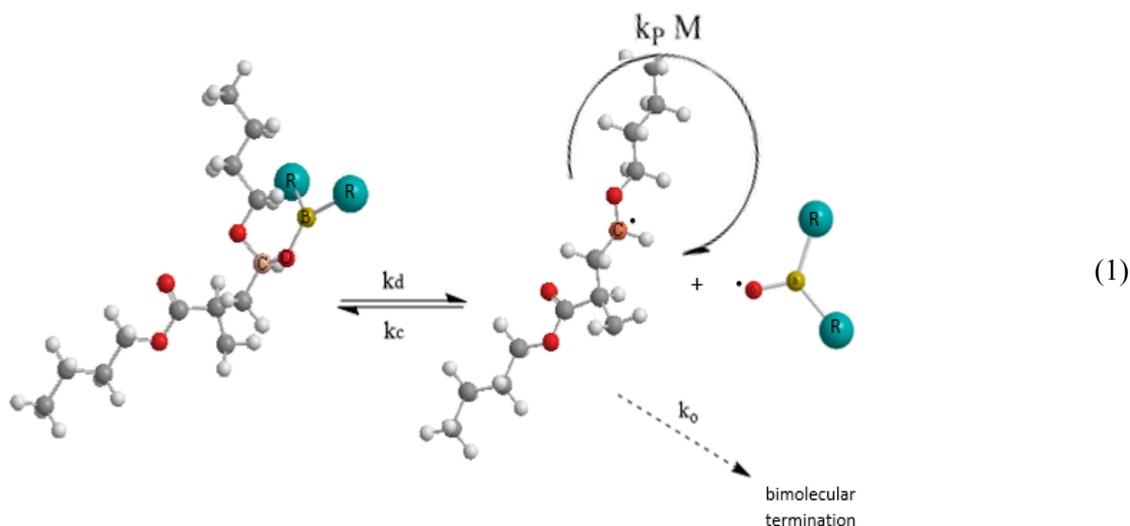
**В.В. Продаевич, Н.Л. Пегеев, Н.Б. Валетова, А.В. Митин,
Т.И. Лиогонья, С.В. Емченко, Л.Л. Семеньева**
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

Синтез двух сополимеров разной природы для использования их как макроинициаторов – бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром – осуществляли путем добавления активного мономера в избыток сомономера при его кипении в присутствии триэтилборана. Элементоорганический соинициатор выделяли из комплекса с гексаметилендиамином в растворе винилбутилового эфира, добавляя метакриловую кислоту в количестве, пропорциональном в молях количеству амина, вместе с акрилатом. В данном случае окислителем триэтилбора является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси при кипении винилбутилового эфира в количестве, достаточном для окисления триэтилбора. Образцы сополимеров, выделенные из реакционной смеси и охарактеризованные по молекулярно-массовым параметрам методом ГПХ и составу методом ИК, вновь растворяли в винилбутиловом эфире, добавляли порцию мономера этилгексилакрилата и термостатировали смеси в течение четырех часов. Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие об образовании блок-сополимеров с использованием сополимеров виниловых мономеров (бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром) как макроинициаторов. Для синтезированных блоксополимеров определяли массу, исследовали состав и молекулярно-массовые параметры. Масса исходных образцов в процессе синтеза практически удвоилась для обоих макроинициаторов. Другие характеристики блоксополимеров бутилакрилат-винилбутиловый эфир с парой этилгексилакрилат-винилбутиловый эфир и метилметакрилат-винилбутиловый эфир с парой этилгексилакрилат-винилбутиловый эфир во многом различаются. В случае исходного сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром значительно больше увеличилось значение среднечисленной молекулярной массы и уменьшился коэффициент полидисперсности. Для исходного сополимера метилметакрилата с винилбутиловым эфиром изменения молекулярно-массовых параметров намного меньше. Это связано с особенностями природы выбранных акриловых мономеров. Важно, что в результате блоксополимеризации новый блок, состоящий из мономерных звеньев этилгексилакрилата и винилбутилового эфира продолжает сохранять соотношение звеньев мономеров, близкое к эквимолярному. Такие полимерные соединения эффективны как загустители смазочных масел с высокой устойчивостью к механической деструкции.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилизобутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, триэтилборан, молекулярно-массовые параметры, состав, обратимое ингибирование.

Введение

Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования позволяет не только регулировать параметры образующихся высокомолекулярных соединений на стадии синтеза, но и получать блоксополимеры путем использования лабильных связей на конце полимерной цепи. Как правило, для осуществления таких процессов вводят специальные добавки, например стабильные нироксильные радикалы или их предшественников, ниронов и нитрозосоединений [1, 2]. Большой интерес к иницирующим системам, включающим триалкилбораны и окислители вызван их способностью не только иницировать процесс радикальной полимеризации за счет радикалов, образующихся при окислении триалкилборана, но и обеспечивать реализацию контролируемой полимеризации по механизму обратимого ингибирования благодаря образующимся бороксильным фрагментам на конце цепи с лабильной связью по схеме (1) [3–5].



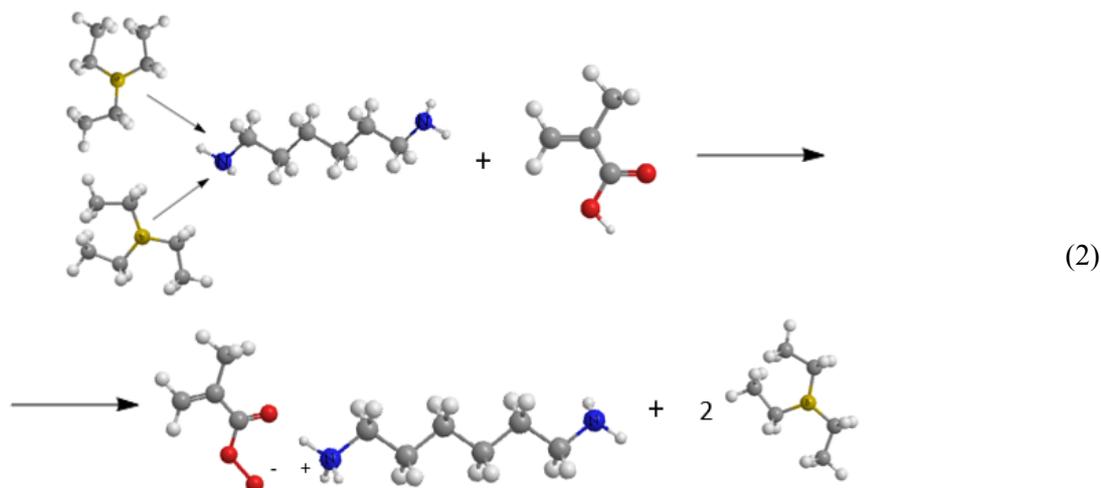
Здесь k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста цепи, k_o – константа скорости реакции обрыва.

Учитывая все возрастающее значение принципов «зеленой» химии в радикальной полимеризации, немаловажна возможность осуществления таких процессов в широком температурном интервале с использованием триалкилборанов от -78 до 100 °C [3]. При сополимеризации алкил(мет)акрилатов (АМА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в избытке и при кипении последнего в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха образуется композиционно-однородный полимер [6–12]. Это связано с тем, что относительные активности АМА и простых виниловых эфиров сильно различаются, и метод равномерного введения активного мономера, АМА, обеспечивает такой избыток неактивного мономера – ВБЭ, имеющего относительную активность близкую к нулю, что образуется сополимер со строением близким к чередующемуся [6–14]. Ранее на примере целого ряда композиционно-однородных сополимеров АМА-ВБЭ и терполимеров АМА-стирол-ВБЭ была установлена высокая эффективность их как устойчивых к механической деструкции модификаторов вязкости смазочных масел [15–21]. Макромолекулы более сложного дизайна, как перспективные загустители смазочных масел, – блок-сополимеры чередующегося сополимера метилметакрилата (ММА) с ВБЭ с сополимером бутилакрилата (БА) с ВБЭ синтезированы при использовании сополимера ММА с ВБЭ, полученного в присутствии ТЭБ в сочетании с кислородом воздуха, как макроинициатора при добавлении новой порции БА в растворе ВБЭ [12]. Аналогично удалось увеличить макромолекулярную цепь макроинициатора, сополимера БА с ВБЭ, путем прививки новых звеньев при добавлении к нему БА в растворе ВБЭ [9].

Целью данной работы является синтез новых блок-сополимеров БА-ВБЭ с сополимером этилгексилакрилат (ЭГА)-ВБЭ и ММА-ВБЭ с сополимером ЭГА-ВБЭ с использованием сополимеров БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ, полученных в присутствии ТЭБ в сочетании с кислородом воздуха как макроинициаторов.

Экспериментальная часть

В работе были использованы свежеперегранные мономеры, которые очищали вакуумной перегонкой. Коммерческие мономеры ММА, БА, ЭГА, метакриловая кислота (МАК) предварительно были очищены от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. После этого они были высушены над безводным хлористым кальцием. Для проведения синтеза сополимеров в колбу помещали ВБЭ и нагревали при перемешивании до кипения, затем вводили комплекс триэтилбор-гексаметилендиамин (ТЭБ-ГДМА), дозировали в течение 20 мин раствор АМА, содержащий рассчитанное количество МАК, для выделения ТЭБ из его комплекса с ГМДА по схеме (2).



Затем процесс останавливали или термостатировали еще какое-то время. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали до 0 °С. Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. Сополимер сушили до постоянного веса в вакууме. Конверсию мономеров определяли гравиметрически по активному мономеру, учитывая состав сополимера. Для получения блок-сополимеров сополимеры АМА-ВБЭ растворяли в ВБЭ, доводили до кипения, затем добавляли рассчитанное количество ЭГА, а затем реакцию смесь термостатировали в течение определенного времени при перемешивании. После этого реакцию смесь охлаждали до 0 °С. Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении. В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса при $T = 20\text{--}25$ °С. Конверсию по активному мономеру определяли методом гравиметрии, учитывая состав сополимера. Регистрацию ИК-спектров синтезированных сополимеров для определения состава проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветах KBr с длиной оптического пути 0,26 мм в растворе хлороформа. Диапазон волновых чисел составляет $5500\text{--}550$ cm^{-1} , погрешность в определении не превышала $\pm 0,05$ cm^{-1} . Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы была выбрана полоса при 1726 cm^{-1} для карбонильной группы (доля акрилата). Градуировочный график в координатах интенсивность поглощения (оптическая плотность) – концентрация (рис. 1) построен по поглощению раствора полиметилметакрилата (ПММА). Для его построения интегрировали спектры растворов ПММА в хлороформе точно известной концентрации (0,25–1 % ПММА). Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [22]. Погрешность определения концентрации фрагментов в сополимере составила ± 5 %.

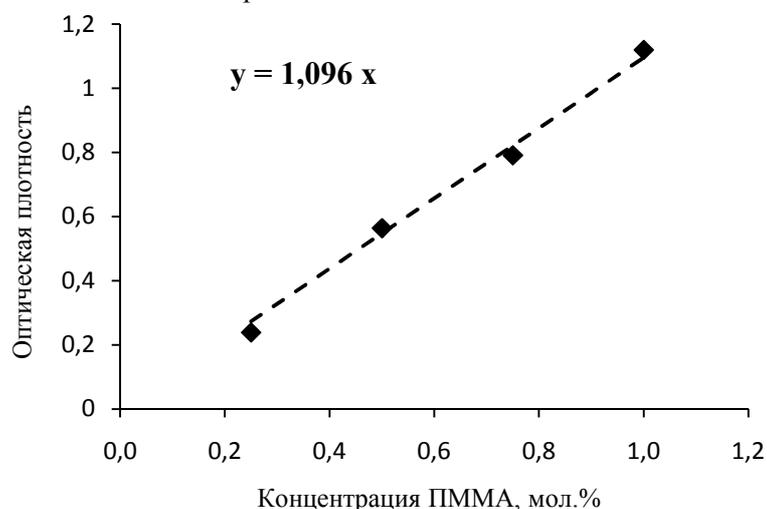


Рис. 1. Градуировочный график для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии с АМА

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) сополимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе Shimadzu Prominence LC-20VP с колонками Tosoh Bioscience. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения LC solution. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (ПСТ) с пересчетом на АМА в сополимере. Для расчета значений ММ сополимеров использовали формулу 1 с применением значений констант Марка – Куна – Хаувинга (К и α) для АМА и Ст.

$$\log M = \frac{1+\alpha(\text{ПСТ})}{1+\alpha(\text{ПБА})} \times \log M(\text{ПСТ}) + \frac{1}{1+\alpha(\text{ПБА})} \times \log \frac{K(\text{ПСТ})}{K(\text{ПБА})},$$

где К и α – константы Марка – Куна – Хаувинга, величина которых зависит от природы полимера, растворителя и температуры.

Обсуждение результатов

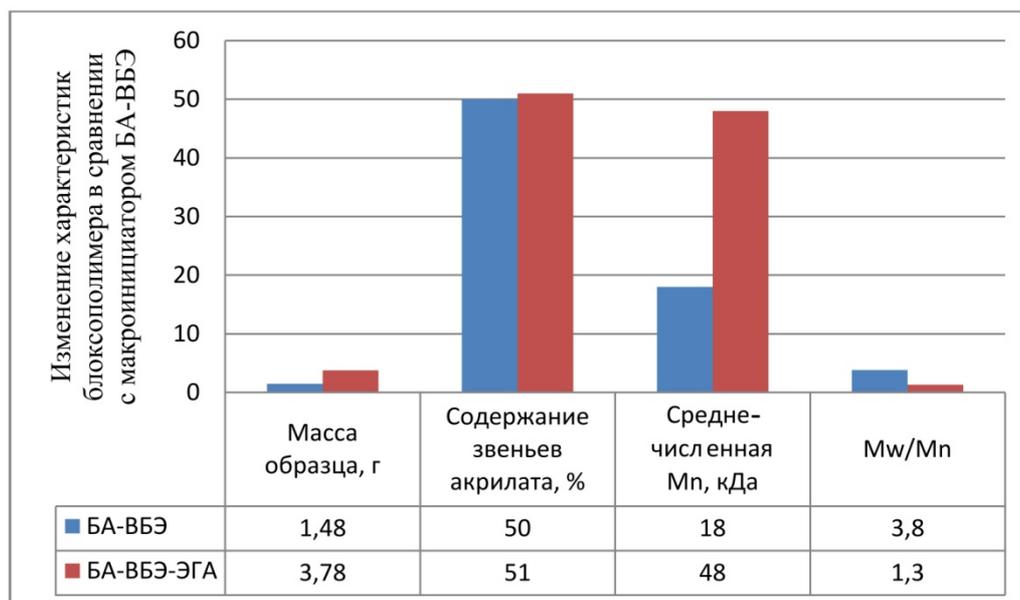
Блок-сополимер представляет собой макромолекулу из блоков сополимеров, различающихся по составу и строению, соединенных друг с другом ковалентными связями, а способ получения линейных блок-сополимеров виниловых мономеров включает последовательный синтез первого и второго блоков сополимеров. В последнее время для этой цели широко используется метод контролируемой радикальной полимеризации, при этом на первой стадии осуществляется получение макроинициатора с лабильной связью на конце полимерной цепи [23–25]. На основании поставленной цели в данной работе получены экспериментальные результаты синтеза блок-сополимеров с использованием сополимеров виниловых мономеров (БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ) как макроинициаторов, описанных ранее [6, 7, 9, 10] и полученных компенсационным способом при использовании в качестве инициатора ТЭБ в системе с кислородом, для прививки сополимера (ЭГА-ВБЭ). Для введения инициатора в полимеризат в случае синтеза макроинициаторов использовали каталитические количества аминного комплекса ТЭБ и МАК, присутствие которой необходимо для выделения ТЭБ из аминного комплекса по схеме (2). Сополимеры БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ, предварительно синтезировали в течение 40 мин и 4 часов 20 минут, соответственно, выделили и охарактеризовали. M_n и сополимеров M_w/M_n имели значения, соответственно $\sim 18,0 \cdot 10^{-3}$, $\sim 16,5 \cdot 10^{-3}$ и 3,8; 2,5 (рис. 2).

Полученные образцы сополимеров вновь растворяли в ВБЭ, добавляли порцию мономера ЭГА и термостатировали смеси в течение 4 ч. Для синтезированных блоксополимеров определяли массу, исследовали состав методом ИК-спектроскопии и молекулярно-массовые параметры методом ГПХ. Эти данные блоксополимеров БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ, а также ММА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ приведены на рис. 2а и 2б, соответственно. Масса исходного образца в процессе синтеза практически удвоилась для обоих образцов. Другие характеристики блоксополимеров БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ и ММА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ во многом различаются.

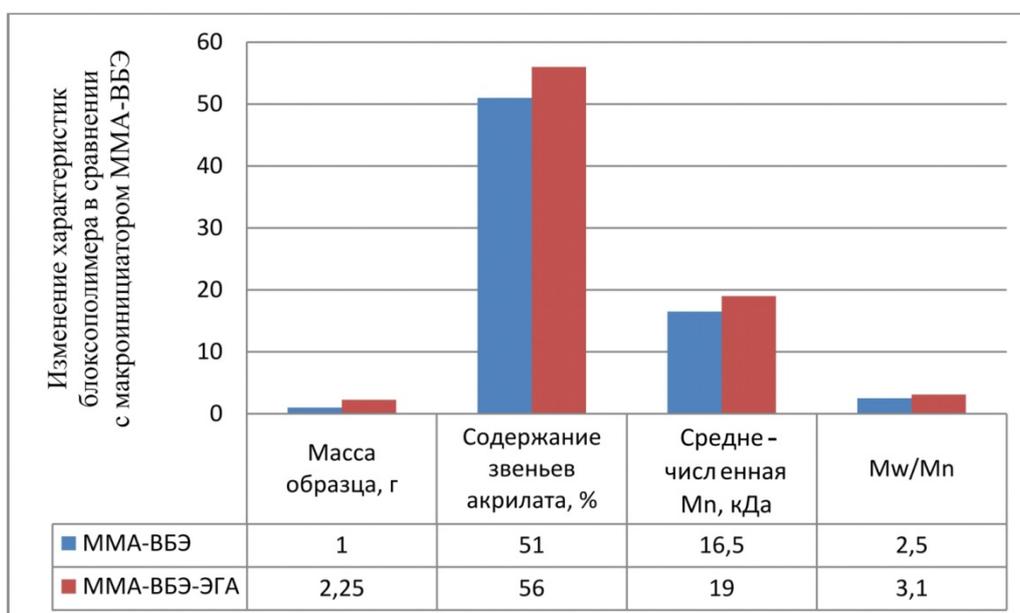
Так, в случае исходного сополимера БА-ВБЭ значительно больше увеличилось значение M_n и уменьшилось M_w/M_n . Для исходного сополимера ММА-ВБЭ эти изменения намного меньше. Это может показаться странным при близком изменении массы исходных образцов. Однако определенную ясность вносят данные об изменении распределения полимера по значениям ММ, особенно в случае макроинициатора – сополимера БА-ВБЭ. Имеет смысл рассмотреть кривые ММР образцов сополимера БА-ВБЭ и блоксополимера ЭГА-БА с БА-ВБЭ.

Для исходного сополимера БА-ВБЭ кривая ММР имеет очень большое низкомолекулярное плечо (рис. 3а), коэффициент полидисперсности образца высокий – 3,8 (рис. 2а).

Фактически на олигомерном плече кривой ММР можно выделить небольшие пики со значениями $M_n \sim 900$ Да и ~ 1500 Да. Это как уже отмечалось ранее [6–14] объясняется тем, что формирование макромолекул при сополимеризации БА с ВБЭ происходит по нескольким центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному. Сополимер БА-ВБЭ, образовавшийся в результате роста и обрыва цепи с участием активных радикалов $R\cdot$, $RO\cdot$, образующихся при окислении ТЭБ [6] – это большая часть сополимера. Он образует основную часть моды ($M_n \sim 15\text{--}20$ кДа).



а)



б)

Рис. 2. Сравнительные данные характеристик сополимеров и блок-сополимеров виниловых мономеров: а – для БА-ВБЭ с БА-ВБЭ-ЭГА-ВБЭ; б – для ММА-ВБЭ с ММА-ВБЭ-ЭГА-ВБЭ

Сополимер БА-ВБЭ, который образуется в начале процесса за счет взаимодействия олигомерных радикалов с боксильным радикалом, также возникающим при окислении триалкилборана (схема (1)) [6], – это олигомерное плечо молекулы. Олигомерный сополимер имеет лабильную связь на конце цепи, которая способна к реиницированию по механизму обратимого ингибирования [6, 21] (схема (1)). При этом не исключается присоединение боксильного радикала к растущей цепи низкомолекулярного полимера. Выделенный и вновь растворенный в ВБЭ сополимер БА-ВБЭ способен к реиницированию радикального процесса за счет лабильной связи боксильного радикала с макромолекулярной цепью. В условиях проведения блоксополимеризации рост полимерной цепи происходит именно за счет этой связи. Кривая ММР конечного блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ близка к унимодальной, коэффициент полидисперсности небольшой – 1,3 (рис. 3г). Если сравнить ее с кривой ММР исходного сополимера, то видно, что

основная мода почти не изменила своего положения, в то время как низкомолекулярное плечо практически исчезло. Это доказательство того, что основная часть сополимера БА-ВБЭ с лабильной связью находилась в олигомерном плече исходного сополимера. В процессе синтеза блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ именно по лабильной связи происходил рост полимерной цепи, ММ увеличивалась и в пределе на кривой ММР вновь образовавшийся блоксополимер по значению ММ приблизился к значению ММ основной моды исходного сополимера. Схематично этот процесс изображен на рис. 3 б, в. В связи с этим мы наблюдаем не смещение всей кривой ММР в высокомолекулярную область, как это происходит в случае макроинициатора ММА-ВБЭ, а «исчезновение» низкомолекулярной моды.

В плане анализа структуры полученных блоксополимеров важно, что в результате блоксополимеризации новый блок, состоящий из мономерных звеньев ЭГА-ВБЭ продолжает сохранять соотношение звеньев мономеров, близкое к эквимольному (см. рис. 2 а, б). Как было установлено в ранее проведенных исследованиях, такие полимерные соединения эффективны как загустители смазочных масел с высокой устойчивостью к механической деструкции [15–18, 20, 21].

Хорошо известно, что в полимеризационных превращениях акрилаты и метакрилаты заметно отличаются не только по своей активности в реакции полимеризации, но и образуют полимеры с различающимися характеристиками такими как ММ, коэффициент полидисперсности, состав. Это связано с разной реакционной способностью как мономеров, так и образующихся из них радикалов [4]. Представленные результаты подтверждают это. Так БА образует активный радикал, в результате при сополимеризации в присутствии ТЭБ в самом начале процесса идет образование олигомерной моды или олигомерного плеча, в которых накапливается полимер с лабильной связью и низкомолекулярная мода за счет обычного роста и обрыва цепи с участием радикалов $R\cdot$, $RO\cdot$. Сополимер имеет очень большое значение коэффициента полидисперсности (рис. 2 а, б). При использовании сополимера БА-ВБЭ как макроинициатора, когда происходит присоединение по лабильной связи (схема 1), мы наблюдаем практически полное исчезновение олигомерного сополимера и соответствующего плеча на кривой ММР (рис. 3г). В результате коэффициент полидисперсности заметно уменьшается (рис. 2б). Схематично процесс изменения молекулярно-массовых параметров представлен на рис. 3 б, в.

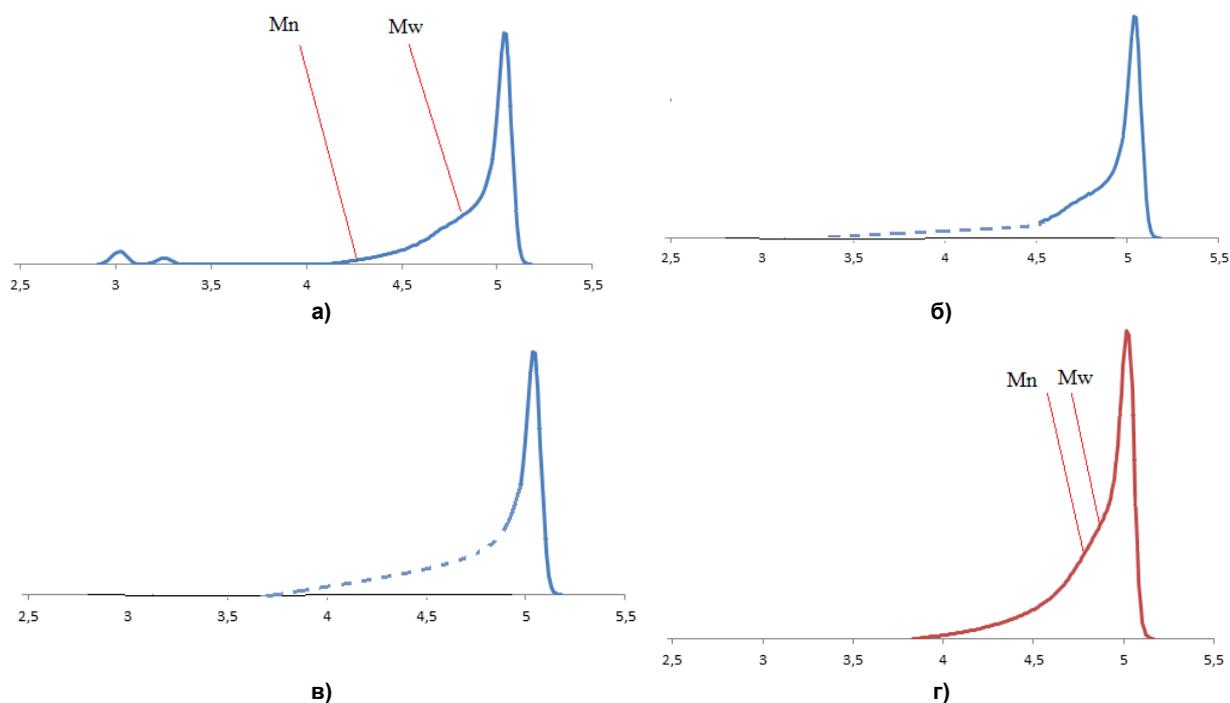


Рис. 3. Изменения молекулярно-массовых характеристик сополимера БА-ВБЭ как макроинициатора в процессе синтеза блок-сополимера с мономерной парой ЭГА-ВБЭ: а – для исходного сополимера БА-ВБЭ; б, и в – гипотетическое изменение кривой ММР в процессе синтеза блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ.; г – для блоксополимера БА-ВБЭ с ЭГА-ВБЭ

ММА при взаимодействии с иницирующим радикалом образует менее активный, чем БА радикал. В результате этого сополимер ММА-ВБЭ содержит равномерно распределенные макромолекулы с лабильной связью. При использовании такого сополимера как макроинициатора мы наблюдаем увеличение ММ полимера и небольшое изменение коэффициента полидисперсности (рис. 2б).

Заключение

Таким образом, был проведен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром и метилметакрилата с винилбутиловым эфиром при избытке и кипении последнего компенсационной сополимеризацией в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты вместе с акрилатом. Установлена возможность использования таких сополимеров в качестве макроинициаторов для осуществления прививки новой порции звеньев этилгексилакрилата и винилбутилового эфира по лабильной связи. Новые блоксополимеры охарактеризованы по молекулярно-массовым характеристикам и составу. Данные об увеличении массы, молекулярной массы являются подтверждением присоединения новых звеньев мономеров по концевой лабильной связи в сополимерах, использованных как макроинициаторов. Установлено близкое к эквимолярному соотношение акрилатных и эфирных звеньев в блоксополимерах. Такие полимерные соединения перспективны как загустители смазочных масел, устойчивые к механической деструкции.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Литература

1. Macromolecular Engineering Approach for the Preparation of New Architectures from Fluorinated Olefins and their Applications / Sk A. Mohammad, Sh. Shingdilwar, S. Banerjee, B. Ameduri // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 106. – 101255. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101255
2. Заремский, М.Ю. Кинетические особенности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами / М.Ю. Заремский // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 75–97.
3. Системы органобораны-кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
4. Реакции иницирования и реиницирования полимеризации под действием систем органоборан-кислород / М.Ю. Заремский, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 123–133.
5. Полимеризация метилметакрилата в присутствии бороксильных радикалов. Синтез блоксополимеров / М.Ю. Заремский, В.В. Одинцова, А.В. Большакова и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 285–294.
6. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1660–1664.
7. Семенычева, Л.Л. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров бутилакрилат – винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере в присутствии трибутилбора, введенного разными способами / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, Ю.О. Маткивская // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 47–51.
8. Особенности молекулярно массовых параметров сополимеров алкилметакрилатов с винилалкиловыми эфирами, синтезированных компенсационным методом / Л.Л. Семенычева, А.А. Мойкин, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 31–37.
9. Reversible Inhibition in the Formation of Copolymers Based on Alkyl (Meth)acrylates with Vinyl Butyl Ethers under Compensation of the Active Monomer Depending on their Nature when Initiated by the Triethylborane-oxygen System / N.L. Pegeev, L.L. Semenycheva, N.B. Valetova et al. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – V. 922, no. 9. – 121396. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121396

10. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров, синтезированных в присутствии системы триэтилбор – кислород, при варьировании времени введения бутилакрилата в кипящий винилбутиловый эфир / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 80–90.

11. Свойства сополимеров бутилакрилата с винилизобутиловым эфиром, полученные с использованием иницирующей системы триэтилборан-кислород компенсационным способом / Н.Л. Пегеев, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 64–73.

12. Синтез блок-сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром с использованием иницирующей системы триэтилборан-кислород компенсационным способом / Ю.О. Маткивская, Ю.О. Пегеева, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 62–72.

13. Гераськина, Е.В. Некоторые особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира в кипящем мономере / Е.В. Гераськина, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 28–31.

14. О структуре сополимеров алкил(мет)акрилатов и винилалкиловых эфиров – новых модификаторов вязкости смазочных масел / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская и др. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 10. – С. 1505–1510.

15. Семенычева, Л.Л. Сополимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами как загущающие присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, Е.И. Богатова, В.В. Винс // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 9. – С. 1563–1566.

16. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-*n*-бутиловым эфиром для получения эффективной загущающей присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, В.В. Винс, Е.И. Богатова и др. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 9. – С. 1542–1545.

17. Влияние молекулярной массы на свойства сополимеров винилбутилового эфира и алкил(мет)акрилатов как загущающих присадок к нефтяным маслам / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 2. – С. 93–98.

18. Влияние молекулярной массы сополимеров винилбутиловый эфир-смесь сложных эфиров спиртов фракции C8-C10 и акриловой кислоты на их загущающее действие и устойчивость к механической деструкции в минеральных маслах / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 11. – С. 32–34.

19. Geraskina, E.V. The Thickening Additives for Mineral and Synthetic Oils Based on the Copolymers of Alkyl Acrylates or Methacrylates and Butyl Vinyl Ether./ E.V. Geraskina, A.A. Moikin, L.L. Semenycheva // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1599, № 1. – P. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905.

20. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 11. – С. 1609–1614.

21. Влияние условий синтеза сополимеров бутилакрилата и винилбутилового эфира при компенсационном способе на их молекулярно-массовые параметры и загущающие свойства в диоктилсебацinate / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, А.А. Мойкин и др. // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 10. – С. 1351–1356.

22. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Й. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; пер. с нем. В. В. Архангельского; под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 471 с.

23. Preparation of Nonmigratory Flexible Poly(vinyl chloride)-*b*-poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(vinyl chloride) via Aqueous Reversible Deactivation Radical Polymerization in a Pilot Reactor / C.M.R. Abreu, A.C. Fonseca, D.F.S.L. Rodrigues, T.C. Rezende, J.R.C.C. Marques, A.J.C. Tom'as, P.M.F.O. Gonçalves, A.C. Serra, J.F. J. Coelho // Reactive and Functional Polymers. – 2022. – V. 170. – 105138. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105138.

24. ABC-Type Triblock Copolyacrylamides via Copper-Mediated Reversible Deactivation Radical Polymerization / F.M. Alsubaie, O.Y. Alothman, H. Fouad, A.-H.I. Mourad // Polymers. – 2022. – V. 14, no. 1. – P. 116. DOI: 10.3390/polym14010116.

25. Fabrication of Structurally Controlled Poly(*n*-butyl Acrylate) Particles by *ab Initio* Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization. Synthesis of High Molecular Weight Homo and

Block Copolymers / Yu. Jiang, W. Fan, M. Tosaka et al. // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – P. 10691–10699. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02037.

Продаевич Вероника Владимировна – магистрант 2 года обучения химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

Пегеев Никита Леонидович – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Митин Александр Вячеславович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель Центра коллективного пользования НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: ckp@ichem.unn.ru

Лиогоньякая Татьяна Израилевна – ведущий инженер кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: senft@yandex.ru

Емченко Светлана Витальевна – заведующий лабораторией агрохимии и агробиологии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: emh5@mail.ru

Семеньчева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией нефтехимии, НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Поступила в редакцию 31 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220212

SYNTHESIS OF LINEAR BLOCK POLYMERS BASED ON A SERIES OF VINYL MONOMERS USING MACROINITIATORS WITH A TERMINAL LABILE BOROXYL GROUP

V.V. Prodaevich, prodaevitchnika@yandex.ru

N.L. Pegeev, nikita.pegeev@mail.ru

N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru

A.V. Mitin, ckp@ichem.unn.ru

T.I. Liogonkaya, senft@yandex.ru

S.V. Emchenko, emh5@mail.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The synthesis of two copolymers of different nature for their use as macroinitiators, namely, butyl acrylate with vinyl butyl ether and methyl methacrylate with vinyl butyl ether, was carried out by adding an active monomer to an excess of a comonomer during its boiling in the presence of triethylborane. The organoelement co-initiator was isolated from the complex with hexamethylenediamine in a solution of vinyl butyl ether by adding methacrylic acid in proportion to the amount of amine in moles, together with acrylate. In this case, the oxidant of triethyl boron is the oxygen of the air remaining in the reaction mixture when boiling vinyl butyl ether, sufficient to

oxidize triethyl boron. The copolymer samples, isolated from the reaction mixture and characterized by GPC in respect of their molecular weight parameters and by IR as regards composition, were redissolved in vinyl butyl ether, a portion of ethylhexyl acrylate monomer was added and the mixtures were thermostated for four hours. The experimental results thus obtained indicate the formation of block copolymers using copolymers of vinyl monomers (butyl acrylate with vinyl butyl ether and methyl methacrylate with vinyl butyl) as macroinitiators. The mass was determined for the synthesized block copolymers, the composition and molecular mass parameters were investigated. The weight of the initial samples during the synthesis almost doubled for both macroinitiators. Other characteristics of the block copolymers of butyl acrylate-vinyl butyl ether with ethylhexyl acrylate-vinyl butyl ether and methyl methacrylate-vinyl butyl ether with ethyl hexyl acrylate-vinyl butyl ether differ in many ways. In the case of the initial copolymer of butyl acrylate with vinyl butyl ether, the value of the number-average molecular weight increased significantly and the polydispersity coefficient decreased. For the initial copolymer of methyl methacrylate with vinyl butyl, the changes in molecular weight parameters are much smaller. This is due to the nature of the selected acrylic monomers. It is important that a new block consisting of monomer units of ethylhexyl acrylate and vinyl butyl ether continues to maintain the ratio of monomer units close to equimolar, as a result of block copolymerization. Such polymer compounds are efficient in lubricating oil thickeners with high resistance to mechanical degradation.

Keywords: butyl acrylate, vinyl isobutyl ether, compensation copolymerization, triethylborane, molecular weight parameters, composition, reversible inhibition.

References

1. Macromolecular Engineering Approach for the Preparation of New Architectures from Fluorinated Olefins and their Applications. *Progress in Polymer Science*, 2020, vol. 106, 101255. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101255
2. Zaremsky M.Yu. [Kinetic Features of Pseudoliving Radical Polymerization under Conditions of Reversible Inhibition by Nitroxide Radicals]. *Polym. Sci. Series C*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 65–85. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1811238215010099.
3. Zaremsky M.Yu., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Organoboranes-Atmospheric Oxygen Systems as Unconventional Initiators of Radical Polymerization]. *Polym. Sci. Series B.*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 304–326. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090413050072
4. Zaremsky M.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N., Plutalova A.V., Odintsova V.V. [Reactions of Initiation and Reinitiation in Polymerization Mediated by Organoborane-Oxygen Systems]. *Polym. Sci. Series B.*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 162–171. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090418020082
5. Zaremsky M.Yu., Odintsova V.V., Bolshakova A.V., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Boroxyl Radicals. Synthesis of Block Copolymers]. *Polym. Sci. Series B.*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 436–444. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1560090418040127
6. Semenycheva L.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Chasova Yu.O., Pegееv N.L., Eloyan A.L., Kursky Yu.A., Moykin A.A. [Specific Features of “Compensating” Copolymerization of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether in the Presence of Triethylboron]. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 9, pp. 1660–1664. (in Russ.) DOI: 10.1007/s11172-017-1938-x
7. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular-Mass Characteristics of Butylacrylate – Vinylbutyl Ether Copolymers after Compensating Copolymerization in the Boiling Monomer in the Presence of Triethylboron Introduced by Various Methods]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2017, vol. 9, no. 4, pp. 47–51. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem170407
8. Semenycheva L.L., Moikin A.A., Valetova N.B., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O. [Features of Chain-length Parameters of Alkyl Methacrylate Copolymers with Vinyl Alkyl Esters Synthesized by Compensation Method]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 31–37. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem160404
9. Pegееv N.L., Semenycheva L.L., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Liogon'kaya T.I., Mitin A.V., Kurskii Y.A. Reversible Inhibition in the Formation of Copolymers Based on Alkyl (Meth)acrylates with Vinyl Butyl Ethers under Compensation of the Active Monomer Depending on their Nature when Initiated by the Triethylborane-oxygen System. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, vol. 922, no. 9, p. 121396. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2020.121396

10. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Podguzkova M.V., Matkivskaya Yu.O. [Peculiarities of Molecular Mass Characteristics of cCopolymers, Synthesized in the Presence of the Triethylboron-Oxygen System, when Varying the Time of Introduction of Butyl Acrylate in to the Boiling of Vinyl Butyl Ether]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 80–90. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem190309.
11. Pegeev N.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Lyogonkaya T.I., Semenycheva L.L. [Properties of Copolymers of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether Obtained Using the Triethylborane –Oxygen Initiating System by the Compensation Method]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 64–73. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem200207
12. Matkivskaya Yu.O., Pegeeva Yu.O., Valetova N.B., Lyogonkaya T.I., Pegeev N.L., Mitin A.V., Semenycheva L.L. [Synthesis of a Block Copolymer of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether Using the Triethylborane – Oxygen Initiating System in a Compensatory Manner]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2021, vol. 13, no. 2, pp. 62–72. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem210206
13. Geraskina E.V., Moykin A.A., Semenycheva L.L. [Some Features of the Compensation Copolymerization of Butyl Acrylate, and Vinyl Butyl Ether in Boiling Monomer]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 28–31. (in Russ.)
14. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin A.A., Kurskii Yu.A. Structure of the Copolymers of Alkyl Methacrylate and Vinyl Alkyl Ethers, Novel Viscosity Modifiers of Lubricating Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1686–1691. DOI: 10.1134/S1070427215100213.
15. Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V. Copolymers of Butyl Acrylate with Vinyl Alkyl Ethers as Thickening Additives to Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1638–1641. DOI: 10.1134/S1070427208090310
16. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalova E.A., Shavyrin A.S., Moikin A.A. A New Procedure for Preparing Butyl Acrylate-Vinyl *n*-Butyl Ether Copolymer as Effective Thickening Additive to Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no. 9, pp. 1644–1647. DOI: 10.1134/S1070427209090249.
17. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Moikin A.A. Influence of the Molecular Weight on the Properties of Alkyl Methacrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers as Thickening Additives to Petroleum Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 2, pp. 225–230. DOI: 10.1134/S1070427214020177.
18. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Kazancev O.A., Sivohin A.P., Samodurova S.I., Mojkin A.A. [Effect of Polymer Molecular Weight Vinyl Butyl Ether Ester -Mixture of Alcohols C8-C10 Fraction of Acrylic Acid in Their Thickening Effect and Resistance to Mechanical Degradation in Mineral Oils]. *Refining and Petrochemicals*, 2013, no. 11, pp. 32–34. (in Russ.)
19. Geraskina E.V., Moikin A.A., Semenycheva L.L. The Thickening Additives for Mineral and Synthetic Oils Based on the Copolymers of Alkyl Acrylates or Methacrylates and Butyl Vinyl Ether. *AIP Conference Proceedings*. 2014, vol. 1599, no 1, pp. 570–573. DOI: 10.1063/1.4876905.
20. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moikin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no 11, C. 1649–1653. DOI: 10.1134/S1070427214110135.
21. Semenycheva L.L., Valetova N.B., Moikin A.A., Pegeev N.L., Matkivskaia Yu.O., Kursky Yu.A. Influence of Conditions for Preparing Butyl Acrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers Using the Compensation Procedure on Their Molecular–Mass Parameters and Thickening Power in Dioctyl Sebacate. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 10, pp. 1667–1672. DOI: 10.1134/S1070427216100165.
22. Dehant Y., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R., Oleynik E.F. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*. [Infrared spectroscopy of polymers], German translation: Arhangel'skiy. Moskow, Khimiya Publ., 1976. 471 p.
23. Abreu C.M.R., Fonseca A.C., Rodrigues D.F.S.L., Rezende T.C., Marques J.R.C.C., Tom'as A.J.C., Gonçalves P.M.F.O., Serra A.C., Coelho J.F.J. Preparation of Nonmigratory Flexible Poly(vinyl Chloride)-b-poly(*n*-butyl Acrylate)-b-poly(vinyl Chloride) via Aqueous Reversible Deactivation Radical Polymerization in a Pilot Reactor. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, vol. 170: 105138. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105138.

24. Alsubaie F.M., Alothman O.Y., Fouad H., Mourad A.-H.I. ABC-Type Triblock Copolyacrylamides via Copper-Mediated Reversible Deactivation Radical Polymerization. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 1, p. 116. DOI: 10.3390/polym14010116.

25. Jiang Yu., Fan W., Tosaka M., Cunningham M.F., Yamago Sh. Fabrication of Structurally Controlled Poly(*n*-butyl acrylate) Particles by Ab Initio Emulsion Organotellurium-Mediated Radical Polymerization. Synthesis of High Molecular Weight Homo and Block Copolymers. *Macromolecules*, 2021, vol. 54, pp. 10691–10699. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02037.

Received 31 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез линейных блоксополимеров на основе ряда виниловых мономеров с использованием макроинициаторов с концевой лабильной бороксильной группой / В.В. Продаевич, Н.Л. Пегеев, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 108–119. DOI: 10.14529/chem220212

FOR CITATION

Prodaevich V.V., Pegeev N.L., Valetova N.B., Mitin A.V., Liogonkaya T.I., Emchenko S.V., Semenycheva L.L. Synthesis of Linear Block Polymers Based on a Series of Vinyl Monomers Using Macroinitiators with a Terminal Labile Boroxyl Group. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 108–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220212

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ТРИС[(2-МЕТОКСИ)(5-БРОМ)ФЕНИЛ]СУРЬМЫ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ 3,4-ДИОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Белов

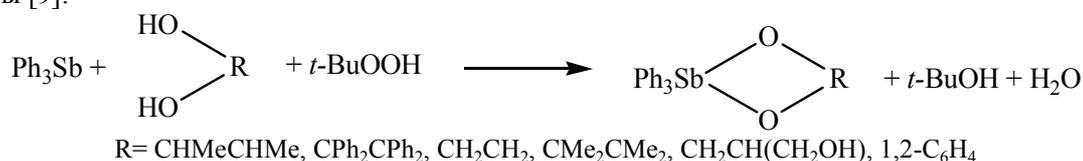
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-дигидроксibenзойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре синтезирован и структурно охарактеризован сольват 4-карбоксихирокатехолато-О,О'-*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с хлороформом (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[O,O'-C₆H₃-COOH-4] · 2 CHCl₃. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения **1**: пространственная группа *P2₁/n*, *a* = 9,302(2), *b* = 21,166(5), *c* = 19,517(6) Å, α = 90,00°, β = 96,302(13)°, γ = 90,00°, *V* = 3819(17) Å³, ρ_{выч} = 1,862 г/см³, *Z* = 4. Атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с одним из атомов кислорода пирокатехолатного лиганда в аксиальном положении. Длина связи Sb–С лежит в интервале значений 2,107(5)–2,131(5) Å. Экваториальные углы CSbC равны 95,9(2)–125,7(1)°. Длины связей Sb–O неравноценны (2,095(4) и 2,013(3) Å), но близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å. В кристалле **1** присутствуют тесные контакты атомов водорода хлороформа с атомами кислорода катехолатного лиганда (2,40 Å) и атома водорода катехолатного лиганда с атомами хлора молекул хлороформа (2,95 Å). В кристаллах соединение **1** находится в виде димеров, где две молекулы связываются между собой двумя водородными связями O(6)⋯H(7) (1,864 Å) при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и кислорода 2,57 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2144306; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

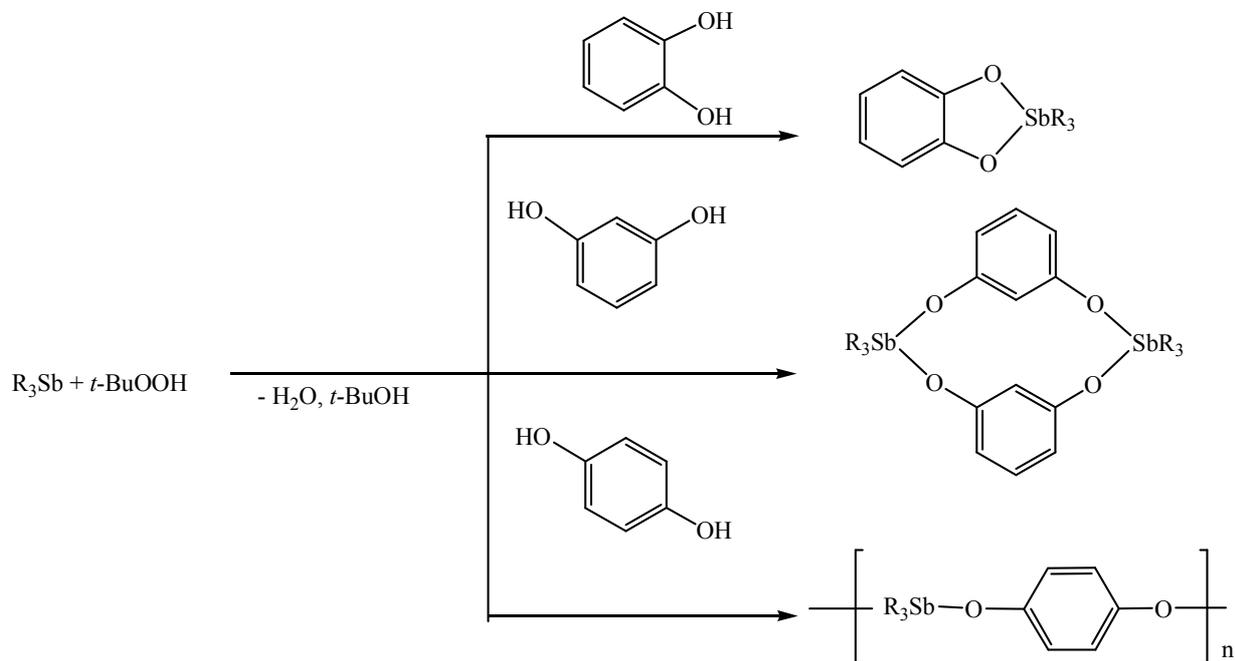
Ключевые слова: 3,4-дигидроксibenзойная кислота, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма, реакция окислительного присоединения, синтез, строение, ИК-спектр, рентгеноструктурный анализ.

Введение

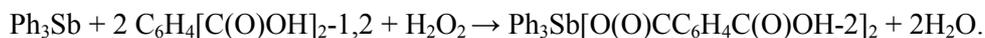
Синтез арильных производных пятивалентной сурьмы, основанный на реакции окислительного присоединения триарилсурьмы пероксидом в присутствии кислот НХ, впервые предложенный в работе [1], в настоящее время хорошо изучен для широкого спектра органических соединений сурьмы (дикарбоксилаты, дисульфонаты, диароксиды, диоксиматы и др. [2–7]). Его достоинством является одностадийность, мягкие условия проведения реакций и высокий выход единственного продукта. Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с органическими Н-кислотами в присутствии пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида (могут использоваться другие органические окислители), как правило, дают производные Ar₃SbX₂ (при мольном соотношении триарилсурьмы и кислоты 1:2) [2, 5–7] либо (Ar₃SbX)₂O (при соотношении 1:1) [8], где Х – остаток кислоты. Однако окислительный синтез соединений сурьмы недостаточно исследован при использовании в качестве Н-кислот би- и полифункциональных соединений, результатом которого могут быть продукты разнообразного строения. Немногочисленные примеры указанных реакций известны. Так, показано, что трифенилсурьма взаимодействует с вицинальными диолами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием циклических соединений сурьмы [9]:



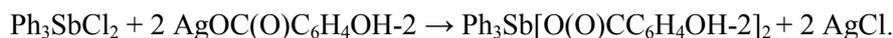
Строение продукта реакции трифенилсурьмы с дигидроксибензолами определяется расположением гидроксильных групп в ароматическом кольце [10]. В случае пирокатехина образуется 5-членный *орто*-фенилендиоксид трифенилсурьмы, резорцина – макроциклическое соединение, при взаимодействии с гидрохиноном получается полимерный гидрохинолят трифенилсурьмы:



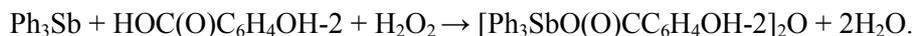
Однако при взаимодействии трифенилсурьмы с фталевой кислотой вместо ожидаемого продукта, содержащего пятичленный цикл, был получен дифталат трифенилсурьмы со свободными карбоксильными группами [11]:



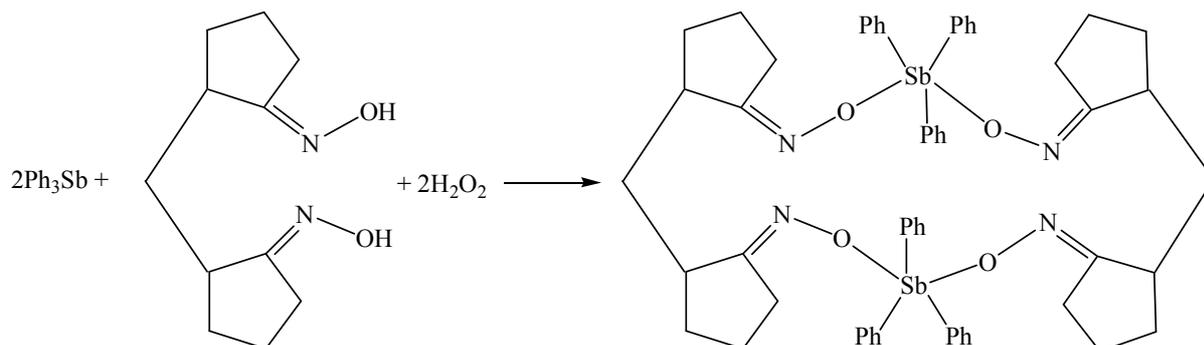
В реакции дихлорида трифенилсурьмы с салицилатом серебра принимает участие только карбоксильная группа, но не гидроксильная. Продуктом реакции при мольном соотношении 1:2 является *бис*(2-гидроксибензоат) трифенилсурьмы [12]:

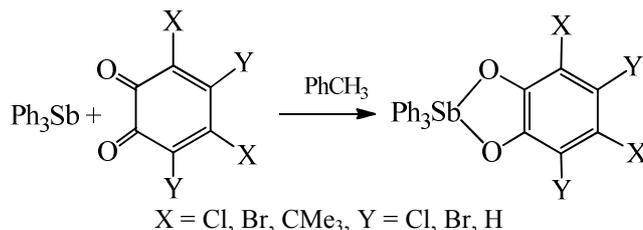


При взаимодействии трифенилсурьмы с салициловой кислотой в присутствии окислителя образуется μ_2 -оксо-*бис*[(2-гидроксибензоато)фенилсурьма] [13]:



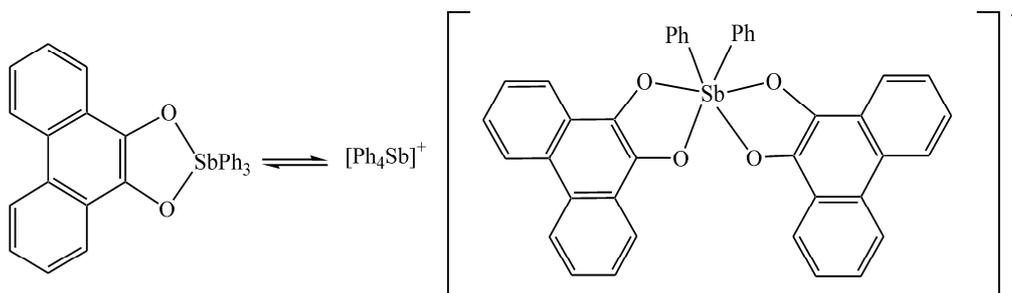
Взаимодействием трифенилсурьмы с диоксिमом 2,2'-метилendi(циклопентан-1-она) в присутствии пероксида водорода синтезирован центросимметричный биядерный макроциклический комплекс *бис*- μ_2 -[(метилendiциклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] [14]:





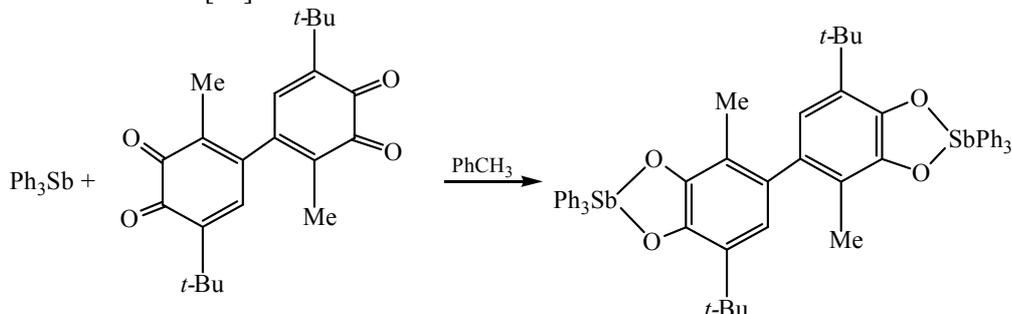
Позже по этой схеме было синтезировано большое количество катехолатов трифенилсурьмы с различными заместителями в катехолатном цикле [23–30]. В большинстве случаев реакции протекают в мягких условиях без образования побочных продуктов.

Однако при взаимодействии трифенилсурьмы и фенантренхинона-9,10 была получена (фенантрен-9,10-диolato)трифенилсурьма(V). Показано, что молекулярный комплекс находится в равновесии с ионным комплексом в растворе толуола [31]:

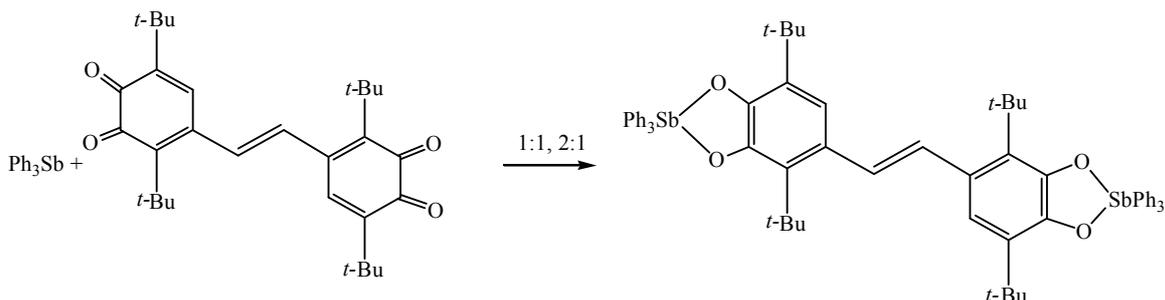


Аналогично синтезирована [4,5-(1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диил)катехолато]-трифенилсурьма(V), но в отличие от предыдущего случая, превращение в ионный комплекс не является обратимым и протекает только в полярных растворителях, таких как хлороформ и ацетон [32].

Описаны реакции трифенилсурьмы с дибензохинонами, в результате которых выделены биядерные катехолатные комплексы сурьмы. Так, первый дикатехолат трифенилсурьмы получен по реакции окислительного присоединения с 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-*o*-бензохиноном) при мольном соотношении 2:1 [23]:

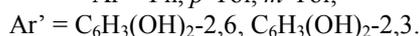
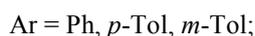
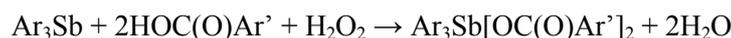


При мольном соотношении 1:1 получен монокатехолат трифенилсурьмы. Однако известны реакции трифенилсурьмы с ди-*орто*-хинонами, продуктами которых являются дикатехолаты вне зависимости от мольного соотношения реагентов. Например, реакции трифенилсурьмы с ди-*орто*-хиноном, в состав которого входит этиленовый мостик, протекают с образованием дикатехолатов трифенилсурьмы [33]:



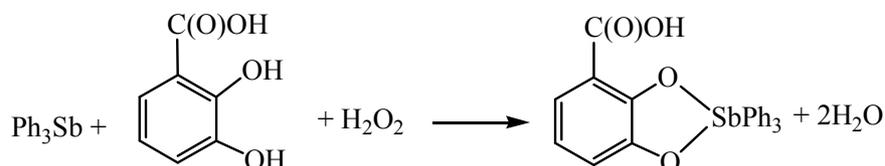
Несмотря на то, что реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы изучены достаточно хорошо, существуют отдельные реагенты, поведение которых в таких реакциях практически не исследовано. К ним относятся органические соединения с функциональными группами, содержащими атомы водорода с различной подвижностью, такие как дигидроксibenзойные кислоты.

Установлено, что 2,3- и 2,6-дигидроксibenзойные кислоты в реакциях с трифенил-, три(*мета*-толил)- и три(*пара*-толил)сурьмой в диэтиловом эфире в присутствии пероксида водорода проявляют себя как монофункциональные соединения: в реакции участвует только карбоксильная группа, при этом гидроксильные группы остаются инертными [34, 35]. Продуктами реакции являются дикарбоксилаты триарилсурьмы:



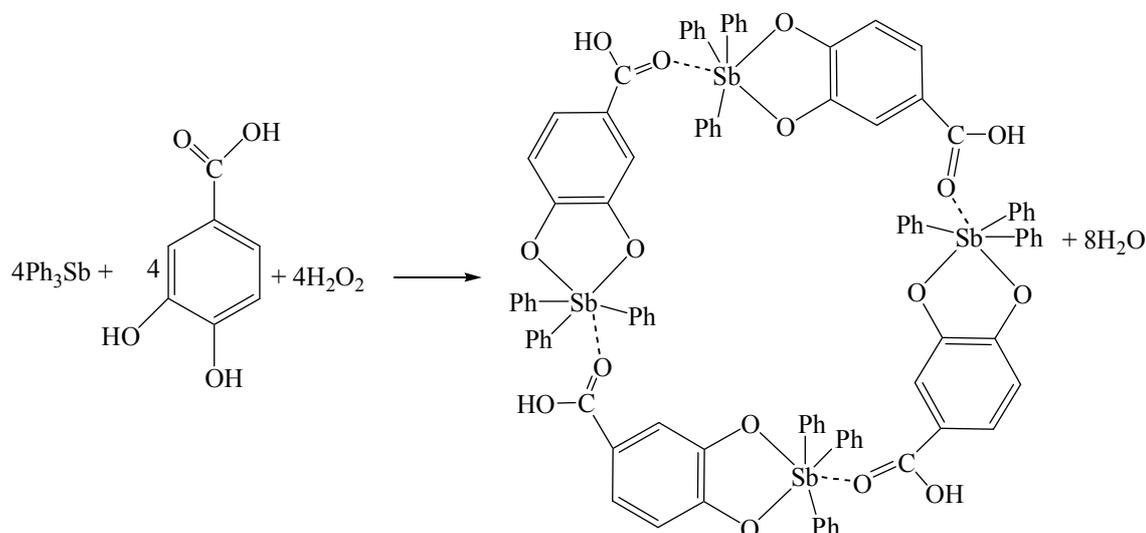
Следует отметить, что строение продуктов реакций не зависело от мольного соотношения реагентов (1:2:1 или 1:1:1).

Теоретически реакция трифенилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой может протекать с образованием замещенного пирокатехолата [35]:



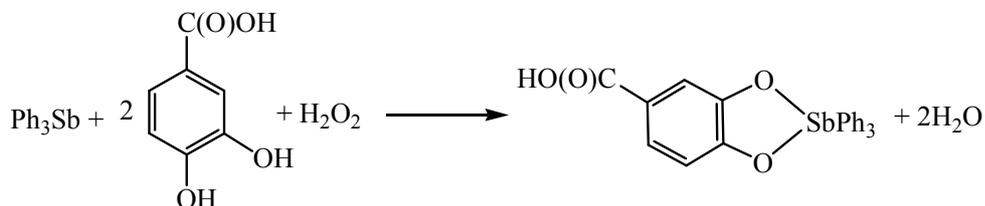
Согласно расчетам методом DFT (теория функционала плотности), энергия образования *бис*(2,3-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы составляет $-70,2$ ккал/моль, в то время как аналогичное значение для пирокатехолата равно $-51,1$ ккал/моль. Можно предположить, что образование 2,3-дигидроксibenзоата трифенилсурьмы термодинамически более выгодно по причине сохранения в его молекуле системы водородных связей $\text{C}=\text{O} \cdots \text{O}-\text{H}$, как и в структуре 2,3-дигидроксibenзойной кислоты, которая разрушилась бы при образовании пирокатехолата и сохранилась в 2,3-дигидроксibenзоате трифенилсурьмы.

Показано, что 3,4-дигидроксibenзойная кислота в реакции с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода независимо от мольного соотношения (1:1:1 или 1:2:1) в растворе диэтилового эфира реагирует как дигидроксibenзол. Продуктом реакции является тетраэдерный макроцикл *тетракис*(μ_2 -4-карбоксипирокатехолато- $\text{O}, \text{O}'\text{O}''$)-*тетракис*[трифенилсурьмы(V)] [36]:

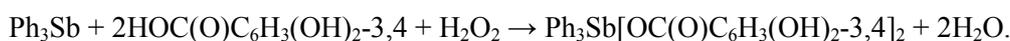


В четырехядерном макроцикле лиганды связаны с атомом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода, образуя хелатный цикл, а на соседний атом сурьмы координируют атомом кислорода карбонильной группы.

Можно предположить возможность образования других продуктов взаимодействия трифенилсурьмы с 3,4-дигидроксибензойной кислотой, например, мономерного соединения 4-карбоксихирокатехолато-О,О'-трифенилсурьмы(V):

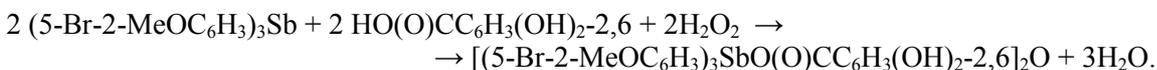


Или бис(3,4-дигидроксибензоата) трифенилсурьмы:



Согласно DFT-расчетам, энергии образования мономера и бис(3,4-дигидроксибензоата) трифенилсурьмы очень близки (–58,6 и –56,8 ккал/моль соответственно). При этом образование макроцикла является более энергетически выгодным (–71,8 ккал/моль), поскольку при тетрамеризации 4-карбоксихирокатехолато-О,О'-трифенилсурьмы(V) формируются сразу две связи – водородная и координационная $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, что обеспечивает существенное понижение энергии ($\Delta E=13$ ккал/моль).

При взаимодействии трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой вместо ожидаемого дикарбоксилата триарилсурьмы было получено биядерное сурьмаорганическое соединение – μ_2 -оксо-бис[(2,6-дигидроксибензоато)трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьма] с мостиковым атомом кислорода, выделенное из реакционной смеси после перекристаллизации из ацетонитрила в форме сольвата:



Возможная причина образования продукта иного строения стерические затруднения, создаваемые заместителями в арильных радикалах.

Экспериментальная часть

Синтез сольвата 4-карбоксихирокатехолато-О,О'-трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с хлороформом (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[O,O'C₆H₃-COOH-4] · 2 CHCl₃ (1).

Смесь 100 мг (0,147 ммоль) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, 45,34 мг (0,294 ммоль) 3,4-дигидроксибензойной кислоты и 19 мг (0,15 ммоль) 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После медленного удаления растворителя получили 118 мг (75 %) бесцветных кристаллов, которые после перекристаллизации из смеси хлороформ–октан (2:1) имели $t_{\text{пл}} = 198$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3057, 2999, 2941, 2839, 2665, 2617, 2569, 2524, 2395, 2347, 2135, 1978, 1869, 1793, 1766, 1757, 1676, 1585, 1568, 1494, 1462, 1444, 1373, 1340, 1280, 1249, 1211, 1180, 1143, 1122, 1089, 1047, 1014, 941, 885, 812, 752, 711, 665, 640, 615, 578, 549, 524, 514, 432. Найдено, %: С 33,52; Н 2,35. С₃₀H₂₄Br₃Cl₆O₇Sb. Вычислено, %: С 33,65; Н 2,26.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ проведен на приборе Carlo-Erba1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α-излучение, $\lambda = 0,71073$ 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 [37]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [38], OLEX2 [39]. Структура определена пря-

Органическая химия

мым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (для 1 № 2144306; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Формула	$C_{30}H_{24}O_7Br_3SbCl_6$
M	1070,67
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	9,302(2)
$b, \text{Å}$	21,166(5)
$c, \text{Å}$	19,517(6)
$\alpha, \text{град.}$	90,00
$\beta, \text{град.}$	96,302(13)
$\gamma, \text{град.}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	3819,6(17)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,862
$\mu, \text{мм}^{-1}$	4,323
$F(000)$	2072,0
Размер кристалла, мм	$0,5 \times 0,15 \times 0,1$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,86–68,9
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14,$ $-33 \leq k \leq 33,$ $-30 \leq l \leq 30$
Измерено отражений	142996
Независимых отражений	16036 ($R_{\text{int}} = 0,1400$)
Переменных уточнения	428
$GOOF$	1,008
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0780, wR_2 = 0,1634$
R -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,1894, wR_2 = 0,2017$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1,81/–1,21

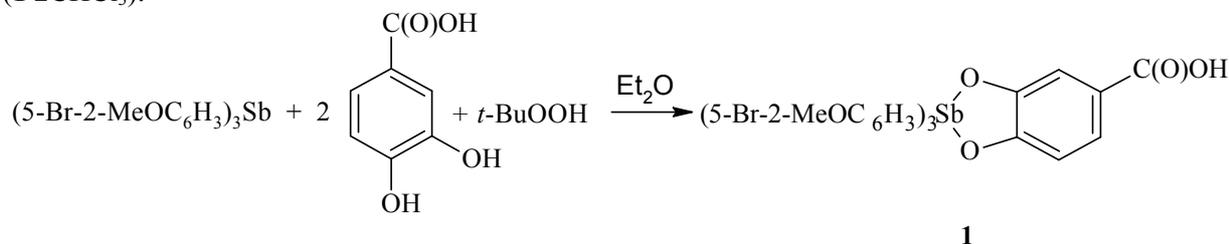
Таблица 2

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

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(4)	2,013(3)	O(4)Sb(1)O(5)	78,15(13)
Sb(1)–O(5)	2,096(4)	O(4)Sb(1)C(1)	87,32(16)
Sb(1)–C(1)	2,152(5)	O(4)Sb(1)C(11)	128,92(17)
Sb(1)–C(11)	2,131(5)	O(4)Sb(1)C(21)	102,80(17)
Sb(1)–C(21)	2,107(5)	O(5)Sb(1)C(1)	165,63(16)
Br(1)–C(5)	1,901(6)	O(5)Sb(1)C(11)	85,08(17)
Br(2)–C(15)	1,900(6)	O(5)Sb(1)C(21)	90,62(18)
Br(3)–C(25)	1,889(6)	C(11)Sb(1)C(1)	101,22(18)
C(14)–C(9)	1,711(13)	C(21)Sb(1)C(1)	95,96(19)
C(16)–C(9)	1,719(14)	C(21)Sb(1)C(11)	125,68(19)
C(15)–C(9)	1,724(13)	C(2)O(1)C(7)	120,4(5)
O(1)–C(2)	1,363(7)	C(33)O(4)Sb(1)	114,0(3)

Обсуждение результатов

В настоящей работе исследовано взаимодействие трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-дигидроксибензойной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире. Показано, что единственным сурьмаорганическим продуктом указанной реакции является замещенный пирокатехолат трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, выделенный из реакционной смеси после перекристаллизации из смеси хлороформ-октан в виде сольвата с хлороформом (1·2CHCl₃):



В ИК-спектре соединения **1** присутствует интенсивная полоса поглощения при 432 см⁻¹, относящаяся к колебаниям Sb–C. Согласно справочным данным, карбонильные полосы поглощения карбоновой кислоты находятся при 1670 см⁻¹ [40,41], что сопоставимо с наблюдаемой в ИК-спектре соединения **1** полосой при 1676 см⁻¹. Для 3,4-дигидроксибензойной кислоты полоса колебаний гидроксильных групп (3200 см⁻¹) является характеристической, но в ИК-спектре синтезированного соединения **1** эта полоса отсутствует.

По данным РСА, в соединении **1** атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с одним из атомов кислорода пирокатехолатного лиганда в аксиальном положении (рис. 1).

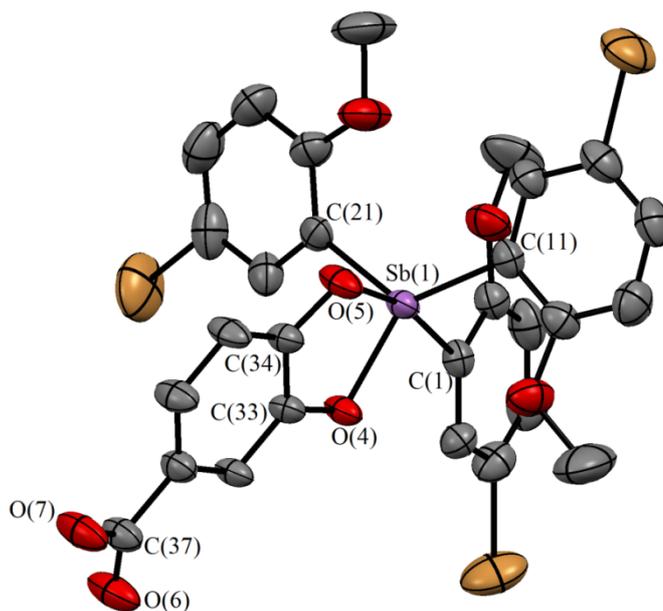


Рис. 1. Общий вид молекулы **1**
(атомы водорода и молекула сольватного хлороформа не показаны)

Длины связей Sb–C в **1** изменяются в интервале 2,107(5)–2,131(5) Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и углерода 2,12 Å [43]. Длины связей Sb–O неравноценны (2,095(4) и 2,013(3) Å), но близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å [43]. Экваториальные углы CSbC равны 95,9(2)–125,7(1)°, аксиальный угол O(5)Sb(1)C(1) составляет 165,6(2)°, что отличается от стандартной величины в идеальной тригональной бипирамиде. В кристалле **1** присутствуют тесные контакты атомов водорода хлороформа с атомами кислорода катехолатного лиганда (2,40 Å) и атома водорода катехолатного лиганда с атомами хлора молекул хлороформа (2,95 Å). В кристаллах соединение **1** находится в виде димеров, где две мо-

лекулы связываются между собой двумя водородными связями O(6)⋯H(7) (1,864 Å) при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и кислорода 2,57 Å (рис. 2) [43].

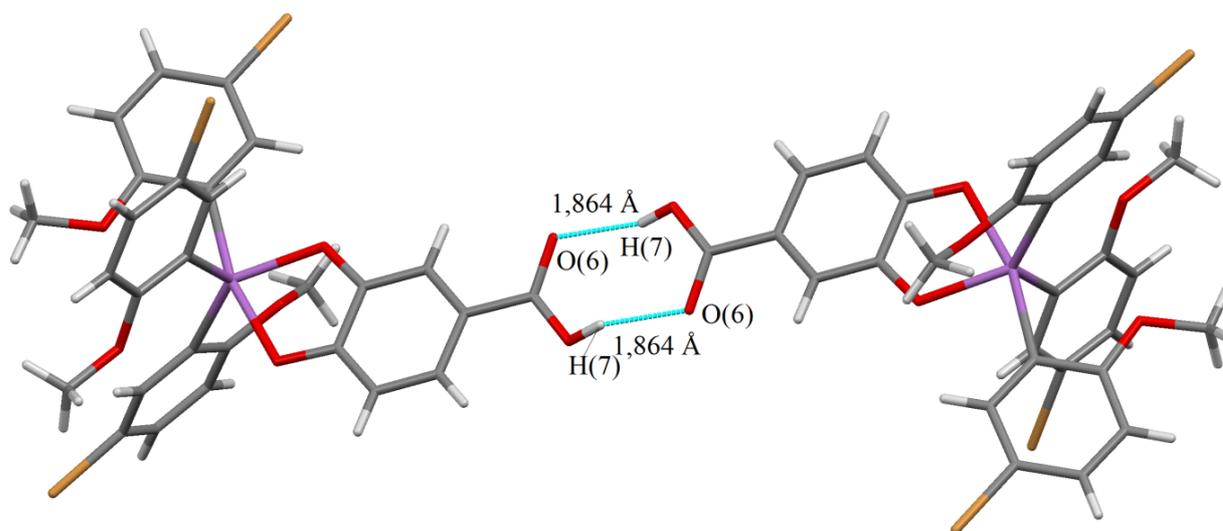


Рис. 2. Внутримолекулярные водородные связи в кристалле соединения 1 (молекула сольватного хлороформа не показана)

Выводы

Строение продукта реакции триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами обусловливается как строением кислоты (расположение гидроксильных групп в бензольном кольце), так и природой арильного радикала: *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма реагирует с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой с образованием биядерного сурьмаорганического продукта с мостиковым атомом кислорода; 3,4-дигидроксibenзойная кислота в реакции с *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмой выступает в качестве дигидроксibenзола.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за помощь в работе над публикацией и рентгеноструктурный анализ кристалла соединения 1.

Литература

1. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // Ohio S. Sci. – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
2. Гушин, А.В. Синтез и строение диметакрилата триметилсурьмы / А.В. Гушин, Е.А. Лахана, П.В. Андреев // Журн. общ. химии. – 2017. – Т. 87, № 11. – С. 1856–1859. DOI: 10.1134/S1070363217110135
3. Синтез, строение акрилата тетрафенилсурьмы и введение его в полиметилметакрилат // А.В. Гушин, Д.В. Шашкин, Т.С. Щербакова, Н.В. Сомов, Е.В. Баранов, Г.К. Фукин, А.С. Шавырин, В.И. Рыкалин, В.А. Додонов // Вестник ННГУ. – 2010. – № 6. – С. 68–72.
4. One-step Synthesis of Pentavalent Triphenylantimony Derivatives $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$: X-ray Molecular Structure of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_2$ / E.Y. Ladilina, V.V. Semenov, G.K. Fukin, A.V. Gushchin, V.A. Dodonov, I.V. Zhdanovich, J.-P. Finet // J. Organomet. Chem. 2007. – V. 692, № 26. – P. 5701–5708.
5. Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, М.К. Карцева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 71–75.

6. Синтез и строение 2,4,6-трихлорфеноксидов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.О. Щелоков // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 1. – С. 92–99.
7. Шарутин, В.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 902–907.
8. Шарутин, В.В. μ_2 -Оксо-бис[(2,5-динитрофенокси)триарилсурьма]. Синтез, строение, реакции с пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 1. – С. 45–55.
9. Додонов, В.А. Реакции трифенилсурьмы с α -диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, С.Н. Забурдяева, Н.Н. Невкина // Металлоорг. хим. – 1989. – Т. 2, № 6. – С. 1296–1297.
10. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю.Фёдоров, Р.И. Усятинский, С.Н. Забурдяева, А.В. Гушин // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – № 4. – С. 748–751.
11. Шарутин, В.В. Синтез и строение дифталата трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1178–1181.
12. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organobismuth(V) complexes / Н. Baruchki, S.L. Coles, J.F. Costello, T. Gerbish, M.B. Hursthouse // Dalton Trans. – 2000. – № 14. – P. 2319–2325.
13. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, $X=Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R', OAr'$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Т. 3, № 11. – С. 13–22.
14. Новый метод синтеза бис- μ -[(метилendiциклопентанон-2,2'-диоксимато)-трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, Т.И. Акимова // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 1297–1300.
15. Синтез и строение бис- μ -[(метилendiциклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, Е.А. Алябова, Ю.А. Кухарев, Т.И. Акимова, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 172–176.
16. Синтез и строение 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, Т.С. Почекутова // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1857–1860.
17. The One Stage Synthesis and Crystal Structure of 5,5,5-Trifluoro-2-pentanone-4,4-diolato-triphenylantimony(V) / A.V. Gushchin, R.I. Usyatinsky, G. K. Fukin, V. A. Dodonov // Main Group Chem. – 1998. – V. 2, № 3. – P. 187–190.
18. The Peculiarities of Tri(*o*-tolyl)antimony and Tri(*m*-tolyl)-antimony Reactions with 2-hydroxybenzaloxime. The Molecular Structures of Tri(*o*-tolyl)antimony Bis(2-hydroxybenzaloximate) and Bis(μ_3 -2-hydroxybenzaloximate-O,O',N)-(μ_2 -оксо)-bis[di(*m*-tolyl)antimony] / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Artem'eva, M.S. Makerova // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 5–14.
19. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксибензальдоксимом. Строение бис(μ_3 -2-оксибензальдоксимато-O,O',N)-(μ_2 -оксо)-бис(5-бром-2-метоксифенил)дисурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1507–1511.
20. Синтез и строение бис(μ_3 -2-оксибензальдоксимато-O,O',N)-(μ_2 -оксо)-тетракис(*n*-толил)дисурьмы, -тетракис(3-фторфенил)дисурьмы и -тетракис(4-фторфенил)дисурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева // Журн. неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 5. – С. 482–489.
21. Über die Reaktion von $SbPh_3$ mit $S_3N_2Cl_2$ Kristallstrukturen von $[Ph_3SbSNSN]$ und $[(Ph_3SbCl_2)_2 \cdot S_4N_4]$ / F. Kunkel, K. Harms, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke // Z. Naturforsch. – 1997. – V. 52 b. – 193–198.

22. Tetraarylbutyldimethylantimony – a New Sb Source for Low-temperature Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61, № 2. – P. 204–206.
23. Oxidative Addition Reaction of o-quinones to Triphenylantimony. Novel Triphenylantimony Catecholate Complexes / V.K. Cherkasov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690, № 5. – P. 1273–1281.
24. Hexacoordinate Triphenylantimony(V) Complex with Tridentate *Bis*-(3,5-di-*tert*-butylphenolate-2-yl)-amine Ligand. Synthesis, NMR and X-ray Study / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, № 21–22. – P. 3451–3455.
25. The Binuclear Trimethyl/triethylantimony(V) *Bis*-catecholate Derivatives of Four-electron Reduced 4,4'-Di-(3-methyl-6-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone) / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, N.O. Druzhkov, V.K. Cherkasov // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696, № 2. – P. 517–522.
26. Cyclic Endoperoxides Based on Triphenylantimony(V) Catecholates: The Reversible Binding of Dioxygen / G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, E.V. Grunova et al. // *Doklady Chemistry.* – 2005. – V. 405. – P. 222–225.
27. New Dioxygen-inert Triphenylantimony(V) Catecholate Complexes Based on o-Quinones with Electron-withdrawing Groups / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, A.Yu. Kurskii et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – V. 58. – P. 532–537.
28. Redox Transformations and Antiradical Activity of Triarylantimony(V) 3,6-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethoxycatecholates / I.V. Smol'yaninov, A.I. Poddel'skii, S.A. Smol'yaninova, N.O. Movchan // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2014. – V. 84, № 9. – P. 1523–1529.
29. Triarylantimony(V) Catecholates – Derivatives of 4,5-Difluoro-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 824, № 1. – P. 1–6.
30. 3,6-Di-*tert*-butylcatecholates of Trialkyl/triaryl-antimony(V) / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 867, № 15. – P. 238–245.
31. Triphenylantimony(V) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 3916–3927.
32. Antimony(V) Catecholato Complexes Based on 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalenequinone-2,3. Crystal Structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{Cat})_2]^-$ / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, N.V. Somov et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695, № 4. – P. 530–536.
33. New *Bis*-*o*-benzoquinoid Ligands with Ethylene Bridge and their Metal Complexes. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Study / A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, N.O. Druzhkov et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 2563–2571.
34. Синтез и строение *бис*(дигидроксibenзоатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.С. Фоминых // *Журн. общ. химии.* – 2020. – Т. 90, № 1. – С. 136–142.
35. Пупкова, Ю.О. Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08 / Ю.О. Пупкова. – Челябинск, 2021. – 127 с.
36. Synthesis and Structure of a New Tetranuclear Macrocyclic Antimony(v) Complex / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30, № 6. – P. 97–99.
37. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
38. 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.
39. 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.
40. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
41. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

42. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

43. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Белов Василий Васильевич – студент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vasya.belov.00@bk.ru.

Поступила в редакцию 14 февраля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220213

THE OXIDATION REACTION OF TRIS[(2-METHOXY)(5-BROMO)PHENYL]ANTIMONY BY *TERT*-BUTYL HYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF 3,4-DIOXYBENZOIC ACID

V.V. Belov, vasya.belov.00@bk.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with 3,4-dioxybenzoic acid, in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (1:2:1 mol.) in diethyl ether at ambient temperature has given 4-carboxypyrocatecholato-O,O'-*tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony solvate with chloroform (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[O,O'C₆H₃-COOH-4] · 2 CHCl₃, which has been structurally characterized. According to the X-ray diffraction data obtained on a Bruker D8 QUEST diffractometer, compound **1** has the following crystallographic parameters of the unit cell: space group *P*2₁/*n*, *a* = 9.302(2), *b* = 21.166(5), *c* = 19.517(6) Å, α = 90.00°, β = 96.302(13)°, γ = 90.00°, *V* = 3819(17) Å³, ρ_{calc} = 1.862 g/cm³, *Z* = 4. The antimony atom has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with one of the oxygen atoms of the pyrocatecholate ligand in the axial position. The Sb–C bond length lies in the range of values 2.107(5)–2.131(5) Å. The CSbC equatorial angles are 95.9(2)–125.7(1)°. The Sb–O bond lengths are not equivalent (2.095(4) and 2.013(3) Å), but are close to the sum of the covalent radii of the antimony and oxygen atoms, 2.05 Å. Crystal **1** contains close contacts of the hydrogen atoms in chloroform with the oxygen atoms of the catecholate ligand (2.40 Å), as well as the hydrogen atoms of the catecholate ligand with the chlorine atoms of chloroform molecules (2.95 Å). Compound **1** in crystals is in the form of dimers, where two molecules are linked by two hydrogen bonds O(6)⋯H(7) (1.864 Å), while the sum of the Van der Waals radii of hydrogen and oxygen is 2.57 Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for structure **1** have been deposited at the Cambridge structural data Dank (No. 2144306; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: 3,4-dihydroxybenzoic acid, triarylantimony, *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony, oxidative addition reaction, synthesis, structure, IR spectrum, X-ray diffraction analysis.

References

1. Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A., Pattel A.N. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony. *Ohio S. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
2. Gushchin A.V., Lakhanina E.A., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of Trimethylantimony Dimethacrylate]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol. 87, no. 11, pp. 2596–2599. DOI:10.1134/S1070363217110135. (in Russ.)
3. Gushchin A.V., Shashkin D.V., Schcherbakova T.S., Somov N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Rykalin V.I., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony acrylate

and its Insertion into Polymethylmethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*. 2010, no. 6, pp. 68–72. (in Russ.)

4. Ladilina, E.Y., Semenov V.V., Fukin G.K., Guschchin A.V., Dodonov V.A., Zhadanovich I.V. One-step Synthesis of Pentavalent Triphenylantimony Derivatives $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$: X-ray Molecular Structure of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_2$. *J. Organomet. Chem.* 2007, vol. 692, no. 26, pp. 5701–5708.

5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K. [Synthesis and Structure of Tri(orthotolyl)antimony *Bis*(2,5-dimethylbenzensulfonate)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 71–75 (in Russ.).

6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Shchelokov A.O. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony 2,4,6-Trichlorophenoxides. *Russian Journal of General Chemistry*. 2016, vol. 86, no. 1, pp. 85–91. DOI: 10.1134/S1070363216010151.

7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Salicylaldoximates. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 832–837. DOI: 10.1134/S0036023612010226.

8. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystall Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no. 1, pp. 21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2.

9. Dodonov V.A., Zaburdyeva S.N., Nevkina N.N. [Reactions of Triphenylantimony with α -diols in the Presence of *tert*butyl]. *Metalloorg. Chem.*, 1989, vol. 2, no. 6, pp. 1296–1297. (in Russ.)

10. Dodonov V.A., Fedorov A.Yu., Usyatinsky R.I., Zaburdyeva S.N., Gushchin A.V. [A One-step Oxidative Synthesis of Trimethylantimony(V) Diacylates]. *Izv. AN. Ser. Chem.*, 1995, no. 4, pp. 497–498. (in Russ.)

11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Triphenylsurium Diphthalate]. *J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 1178–1181. (in Russ.) DOI: 10.7868/S0044457X14090177.

12. Baruchki H., Coles S.L., Costello J.F., Gerbish T., Hursthouse M.B. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organobismuth(V) Complexes. *Dalton Trans*, 2000, no. 14, pp. 2319–2325.

13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure and Reactions Antimony Compounds $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, X = Hal, NO_2 , NO_3 , OSO_2R , $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$, OAr']. *Butlerov Commun.*, 2002, no. 11, pp. 13–22. (in Russ.)

14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Alyab'eva E.A., Kukharev YU.A., Molokova O.V., Akimova T.I., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of *Bis*- μ -[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 3, pp. 159–163. (in Russ.) DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4.

15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Alyab'eva E.A., Kukharev YU.A., Molokova O.V., Akimova T.I., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of *Bis*- μ -[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2005, vol. 31, no. 3, pp. 159–163. DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4.

16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Pochekutova T.S. 6,6,6-Trifluoro-3-hexanone-5,5-diolatotriphenylantimony: Synthesis and Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 11, pp. 1737–1740. DOI: 10.1134/S0036023608110119.

17. Gushchin A.V., Usyatinsky R.I., Fukin G.K., Dodonov V.A. The One Stage Synthesis and Crystal Structure of 5,5,5-Trifluoro-2-pentanone-4,4-diolato-triphenylantimony(V). *Main Group Chem.*, 1998, vol. 2, no. 3, pp. 187–190.

18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makerova M.S. The Peculiarities of Tri(*o*-tolyl)antimony and Tri(*m*-tolyl)-antimony Reactions with 2-Hydroxybenzaloxime. The Molecular Structures of Tri(*o*-tolyl)antimony *Bis*(2-hydroxybenzaloximate) and *Bis*(μ_3 -2-hydroxybenzaloximate-O,O',N)-(μ_2 -oxo)-*bis*[di(*m*-tolyl)antimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 5–14.

19. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Interaction Features of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with 2-Oxybenzaloxime. Structure of *Bis*(μ_3 -2-oxybenzaloximate-O,O',N)-(μ_2 -oxo)-*bis*(5-bromo-2-methoxyphenyl)diantimony. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1507–1511.

20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. [*Bis*(μ -3-2-oxybenzaloximate-O, O', N)-(2-oxo)-tetrakis(p-tolyl)diantimony, -tetrakis(3-fluorophenyl)diantimony, and -tetrakis(4-fluorophenyl)diantimony: Synthesis and Structure]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, no. 5, pp. 597–604. DOI: 10.1134/S0036023619050188. (in Russ.)
21. Kunkel F., Harms K., Kang H.-C., Massa W., Dehnicke K. Über die Reaktion von SbPh_3 mit $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{SbSNSN}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{SbCl}_2)_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4]$. *Z. Naturforsch.*, 1997, vol. 52 b, pp. 193–198.
22. Chen C.H., Stringfellow G.B., Gordon D.C., Brown D.W., Vaartstra B.A. Tetraarylbutyl-dimethylantimony – a New Sb Source for Low-temperature Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of In Sb. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol. 61, no. 2, pp. 204–206.
23. Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. Oxidative addition Reaction of o-Quinones to Triphenylantimony. Novel Triphenylantimony Catecholate Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 690, no. 5, pp. 1273–1281.
24. Poddel'sky A.I., Somov N.V., Kurskii Yu.A., Cherkasov V.K. Hexacoordinate Triphenylantimony(V) Complex with Tridentate *Bis*-(3,5-di-tert-butyl-phenolate-2-yl)-amine Ligand. Synthesis, NMR and X-ray Study. *J. Organomet. Chem.*, 2008, vol. 693, no. 21–22, pp. 3451–3455.
25. Poddel'sky A.I., Somov N.V., Druzhkov N.O., Cherkasov V.K. The Binuclear trimethyl/triethylantimony(V) *Bis*-catecholate Derivatives of Four-electron Reduced 4,4'-Di-(3-methyl-6-tert-butyl-o-benzoquinone). *J. Organomet. Chem.*, 2011, vol. 696, no. 2, pp. 517–522.
26. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Abakumova L.G., Kurskii A.Yu., Fukin G.K., Baranov E.V. Cyclic Endoperoxides Based on Triphenylantimony(V) Catecholates: The Reversible Binding of Dioxygen. *Doklady Chemistry*, 2005, vol. 405, pp. 222–225.
27. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii A.Yu., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. New Dioxygen-inert Triphenylantimony(V) Catecholate Complexes Based on o-Quinones with Electron-withdrawing Groups. *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol. 58, pp. 532–537.
28. Smol'yaninov I.V., Poddel'skii A.I., Smol'yaninova S.A., Movchan N.O. Redox Transformations and Antiradical Activity of Triarylantimony(V) 3,6-Di-tert-butyl-4,5-dimethoxycatecholates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 9, pp. 1523–1529.
29. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Triarylantimony(V) Catecholates – Derivatives of 4,5-Difluoro-3,6-di-tert-butyl-obenzoquinone. *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 824, no. 1, pp. 1–6.
30. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. 3,6-Di-tert-butylcatecholates of Trialkyl/triaryl-antimony(V). *J. Organomet. Chem.*, 2018, vol. 867, no. 15, pp. 238–245.
31. Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K., Baranov E.V., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G. Triphenylantimony(V) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen. *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, pp. 3916–3927.
32. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Somov N.V., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Antimony(V) Catecholato Complexes Based on 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalenequinone-2,3. Crystal Structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{Cat})_2]^-$. *J. Organomet. Chem.*, 2010, vol. 695, no. 4, pp. 530–536.
33. Poddel'sky A.I., Piskunov A.V., Druzhkov N.O., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. New *Bis*-o-benzoquinoid Ligands with Ethylene bridge and their Metal Complexes. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, vol. 635, pp. 2563–2571.
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., Fominykh A.S. Synthesis and Structure of Triarylantimony *Bis*(dihydroxybenzoates). *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol. 90, no. 1, pp. 105–110. DOI 10.1134/S1070363220010168
35. Pupkova Yu.O. *Osobennosti vzaimodejstviya pentaarilsur'my i triarilsur'my s polifunkcional'nymi karbonovymi kislotami*. Avtoref. cand. diss. [Features of interaction of pentaarylantimony and triarylantimony with polyfunctional carboxylic acids. Avtoref. cand. diss.]. Chelyabinsk, 2021. 127 p.
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., Fominykh A.S., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of a New Tetranuclear Macrocyclic Antimony(V) Complex. *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, no. 6, pp. 97–99.

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

38. 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.

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

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

41. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.

42. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J

43. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556

Received 14 February 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Белов, В.В. Реакция окисления *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-диоксибензойной кислоты / В.В. Белов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 120–134. DOI: 10.14529/chem220213

FOR CITATION

Belov V.V. The Oxidation Reaction of *Tris*[(2-Methoxy)(5-Bromo)Phenyl]Antimony by *tert*-Butyl Hydroperoxide in the Presence of 3,4-Dioxybenzoic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 120–134. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220213

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

В.В. Авдин, А.В. Буланова, А.В. Уржумова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В окружающей среде органические загрязнения подвергаются разложению при помощи микроорганизмов: происходит деструкция загрязнений на простые вещества – углекислый газ, воду и др. Органические поллютанты можно подразделить по происхождению на природные и искусственные. К природным относятся загрязнения естественного происхождения: продукты метаболизма живых существ, остатки растений, животных и др. Эти вещества микроорганизмами, живущими в окружающей среде, разлагаются вполне успешно. Искусственные загрязнения образуются в результате различных технологических процессов или используются на предприятиях. Это фенол и его производные, красители, продукты нефтехимических производств. Данные загрязнения имеют синтетический характер, поэтому природная микрофлора к ним не приспособлена. Разложение таких загрязнений происходит очень медленно, иногда в течение нескольких десятков лет. В результате происходит накопление органических поллютантов в лучшем случае на специальных полигонах, в худшем – в окружающей среде (почва, озёра, реки). Существующие методы очистки – сорбция, ионный обмен, мембранная очистка – не разлагают загрязнения, а лишь концентрируют, что в глобальном смысле приводит к их накоплению. В ряде стран существуют целые озёра и даже реки, окрашенные во все цвета радуги из-за накопленных органических загрязнений.

В данной работе исследованы фотокаталитические свойства композитных гранулированных фотокатализаторов, в которых наноразмерные фотокаталитически активные частицы на основе анатаза внедрены в объём гранулы силикагеля. Показано, что композитные гранулы успешно окисляют модельные органические загрязнения – красители метиленовый голубой, метиловый оранжевый и метиловый фиолетовый.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, диоксид кремния, композитные фотокатализаторы, фотокаталитическая активность, фотокаталитические тесты, красители.

Введение

Фотокаталитические технологии являются природоподобными технологиями, так как фотокатализаторы, сами не вступая в реакцию, способствуют разложению трудноокисляемых загрязнений на простые вещества, аналогично действию микрофлоры, в процессах восстановления окружающей среды [5–7]. Наиболее часто в качестве фотокатализаторов применяют оксид титана. Методам получения синтетических наноструктурированных материалов на основе TiO_2 с оптимальными свойствами и адаптированной морфологией посвящено большое количество исследований в связи с возможностью их широкого применения в области не только фотокатализа, а и в производстве солнечного топлива [1–4], в самоочищающихся покрытиях [8–10] и материалах обладающих антимикробным действием [11–15]. Проблемы их широкого внедрения заключается в том, что коммерческие фотокатализаторы представлены в виде наноразмерных частиц диаметром около 50 нм, что не позволяет их извлечь из очищенной воды. В литературе предлагается композитный фотокатализатор – инертные гранулы с фотокаталитически активными зёрнами. Но при таком способе работают только активные частицы на поверхности гранул, поэтому время разложения загрязнений увеличивается на порядок. Нами предложен фотокатализатор, в пять раз более активный, чем существующие коммерческие аналоги мирового уровня. На основе данного фотокатализатора разработана методология получения новых композитных гранул на основе диоксида кремния, насыщенных фотокаталитически активными частицами на основе диоксида ти-

тана. За счёт большей активности применённого фотокатализатора время разложения модельных загрязнений (красителей) сопоставимо с временем их разложения на коммерческих фотокатализаторах.

Идея поместить фотокаталитически активные зёрна в инертные гранулы или разместить на инертной подложке не нова. В работе Сui и др. [16] фотокаталитическую активность нановолокон $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оценивали путем отслеживания концентраций метилового оранжевого (МО) в зависимости от времени облучения ультрафиолетовым светом. Сравнивали образцы с различным количеством TiO_2 в комплексном фотокатализаторе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, TiO_2 без легирования и Evonik P25. Навеску приготовленного катализатора добавляли к водному раствору МО (40 мг/л) в кварцевом стакане, так как в отличие от стеклянного стакана он пропускает ультрафиолет. Перед облучением смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и перемешивали в течение 20 мин в темноте для установления равновесия адсорбции/десорбции. Во время облучения в качестве источников света для инициирования фотокаталитической реакции использовали ксеноновую лампу и с интервалом в 20 мин отбирали около 1 мл суспензии для записи динамической концентрации МО с помощью спектрофотометра. Результаты фотодеградационных показаний образцов с количественным соотношением $\text{Si/Ti} = 2$ % обладают в 3,5 раза более высокой эффективностью фоторазложения, чем немодифицированный образец. Также полученные образцы в 2 раза эффективнее коммерческого аналога Evonik P25.

В работе Parale и др. [17] также был проведен фотокаталитический тест – сравнивали SiO_2 , TiO_2 без допирования и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. В качестве источника ультрафиолета использована УФ-лампа (40 Вт) с пиком интенсивности 370 нм, а в качестве модельного загрязнителя использовали метиленовый голубой (МГ). Процент разложения МГ, полученный для композитных аэрогелей TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, увеличивается с 57 и 87 % после 90 мин УФ-облучения до 63 и 89 % соответственно после 120 мин облучения. SiO_2 не оказывает влияния на разложение МС и может выступать только в роли носителя. Композитный фотокатализатор $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ обладает наибольшей фотокаталитической активностью и практически на 90 % разрушает МГ, что говорит о возможности его использования для очистки вод от трудноокисляемых загрязнений.

В работе Nedayat и др. [18] определена возможность повторного использования синтезированного композитного фотокатализатора. После 4 циклов применения фотокатализатора деградация 2,4-динитрофенола снизилась с 88,84 % в цикле 1 до 72,26 % в цикле 4. Tarigh и др. [19] получили 80 % эффективности деградации после 6 циклов восстановления, производительность снизилась только на 10 %. Из этого можно сделать вывод, что композитный фотокатализатор $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ обладает высокой фотокаталитической активностью и при неоднократном использовании не меняет своих фотокаталитических свойств.

Исследований свойств композитных гранул, являющихся непосредственным аналогом проведенных нами, в литературе не найдено. В данной работе представлено исследование фотокаталитических свойства композитных гранулированных фотокатализаторов, в которых наноразмерные фотокаталитически активные частицы на основе анатаза внедрены в объём гранулы силикагеля. Сделано сравнение с такими же частицами без носителя. Показано, что композитные гранулы успешно окисляют модельные органические загрязнения – красители метиленовый голубой, метиловый оранжевый и метиловый фиолетовый.

Экспериментальная часть

Для исследований применяли реактивы, имеющие квалификацию не ниже «ХЧ». Дополнительной очистке реактивы не подвергали. Фотокаталитически активные частицы на основе $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ получали по пероксидной методике, описанной в работе [20]. К 50 мл оксисульфата титана добавляли 50 мл силиката натрия 0,05 М и гидролизировали гидроксидом натрия до pH 3,2. Гелеобразный осадок центрифугировали (3000 об/мин) и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. На следующей стадии к гидрогелю приливали 4 мл H_2O_2 , pH доводили с помощью водного аммиака (3 М) до значения 7,0. Вскоре образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту. Затем добавляли азотную кислоту HNO_3 до достижения pH 2. Раствор переносили в автоклав с саморегулирующимся давлением объемом 50 мл и осуществляли гидротермальную обработку при 180 °С в течение 48 часов. После гидротермальной обработки осадок отделяли

центрифугированием при 3000 об/мин, отмывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С в течение 24 часов, затем помещали в вакуумный сушильный шкаф и сушили при 60 °С в течение трёх суток под вакуумом 8 мБар.

Золь кремниевой кислоты получали по оригинальной ионообменной методике. Через бюретку с катионитом КУ-2-8 массой 30 г пропускали 50 мл раствора ортосиликата натрия с концентрацией 0,28 г/л. Первые 5 мл фильтрата отбрасывали, остальной объём золь кремниевой кислоты использовали для получения гранулированного фотокатализатора. рН полученного золь кремниевой кислоты варьировали в интервале 2,5...3,3.

Распределение частиц под действием УЗ-воздействия осуществляли с использованием УЗ-ванны. В 50 мл золь кремниевой кислоты вводили навеску (5...50 мг) нанодисперсного TiO_2/SiO_2 и подвергали УЗ-воздействию в течение 120 минут.

Гранулирование фотокатализатора осуществлялось по оригинальной методике. Предварительно нашли условия гранулирования: сорт иммерсионного масла, способ введения капель, длительность предварительного созревания золь в бюретке и др. В делительную воронку наливали смешанный золь кремниевой кислоты с фотокаталитически активными частицами на основе TiO_2 , по каплям вводили в ёмкость с иммерсионным маслом и выдерживали 24 часа под слоем иммерсионного масла до полного созревания гранул. Полученные гранулы фотокатализатора отмывали от масла толуолом в аппарате Сокслета и высушивали в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы. Условия отмывки и сушки предварительно подобрали, контролируя наличие органической фазы, физически и химически связанной воды методами ТГ-ДСК. Полученные гранулы (рис. 1) использовали для проведения фотокаталитического теста.

Фотокаталитический тест проводили при помощи специально разработанного оригинального облучателя (рис. 2). Конструкция основана на применении 30 УФ-светодиодов с максимальной электрической мощностью 3 Вт. Длина волны – 395 нм, полуширина пика излучения – 2 нм. Максимальная освещённость в реакторе, определённая методом актинометрии [21, 22], составила 1800 Вт/м², регулировка в диапазоне 50...1800 Вт/м², исследования проводили при освещённости 600 Вт/м². Облучатель с реактором помещали на магнитную мешалку. Реактор представлял собой кварцевый стакан 100 мл, вставляемый внутрь облучателя, с якорьком магнитной мешалки.



Рис. 1. Гранулы композитного фотокатализатора

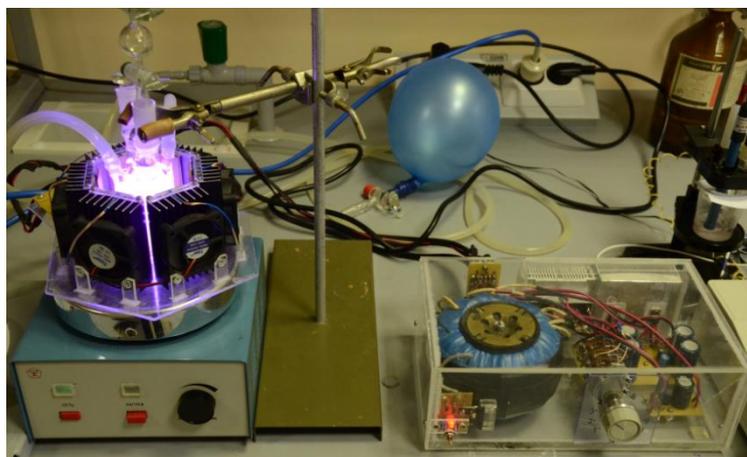


Рис. 2. УФ-облучатель с реактором на магнитной мешалке

Фотокаталитическую активность полученных образцов тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового синего, метилового оранжевого и метилового фиолетового. Для эксперимента брали навеску образца и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора красителя с концентрацией 5 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия в течение 30 минут. После завершения адсорбции суспензию облучали ультрафиолетом. В течение 30 мин с интервалом 15 мин отбирали аликвоту 5 мл и измеряли оптическую плотность на максимальном пике поглощения с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2700. Нанодисперсный SiO_2/TiO_2 перед измерением оптической плотности раствор отделяли от фотокатализатора центрифугированием при 5000

об/мин в течение 3 минут. После измерения катализатор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение.

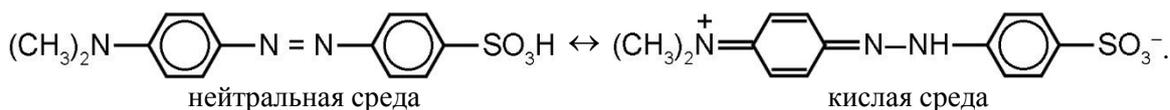
Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). pH контролировали при помощи pH-метра Sartorius PP-25. Синтез проводили при помощи магнитной мешалки BIOSAN MSH-300, вакуумного сушильного шкафа Binder VD 115 и центрифуги Hermle LaborTechnic Z383. Термическое поведение изучали на синхронном термическом анализаторе Netzsch F1. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии регистрировали в диапазоне от комн. до 1000 °С в атмосфере воздуха в тиглях из корунда со скоростью нагрева 10°С/мин и скоростью продувочного газа 70 мл/мин.

Физико-химические исследования проведены на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Обсуждение результатов

Исследование фотодеструкции метилового оранжевого.

Метилоранжевый (МО) в нейтральной среде подвергается деструкции очень слабо. Облучение в течение 2 часов незначительно, на уровне нескольких процентов, снижало концентрацию при введении разных количеств фотокатализатора как наноразмерного, так и гранулированного при разной освещённости. Процесс фотодеструкции значительно ускорился при понижении pH. Это может быть связано со снижением адсорбции красителя на поверхности фотокатализатора, что необходимо для осуществления фотодеструкции. В нейтральной среде МО находится в недиссоциированной форме [23]. При понижении образуется ионная форма:



Поверхность диоксида титана в кислой среде также представлена в ионной форме:



В кислой среде происходит адсорбция ионной формы МО на поверхности анатаза, что способствует его фотодеградации. На рис. 3 показаны кинетические кривые деструкции МО в кислой среде в исходной и линеаризованной форме; константы реакции посчитаны для уравнения псевдопервого порядка. Константа деструкции для нанодисперсного фотокатализатора более чем в 2 раза выше, чем для гранулированного, но деструкция в обоих случаях идёт достаточно хорошо (обе константы представлены на рис. 3б). По данным работы [24], в фотокаталитической реакции МО разлагается до простых веществ: CO_2 , H_2O и т. д.

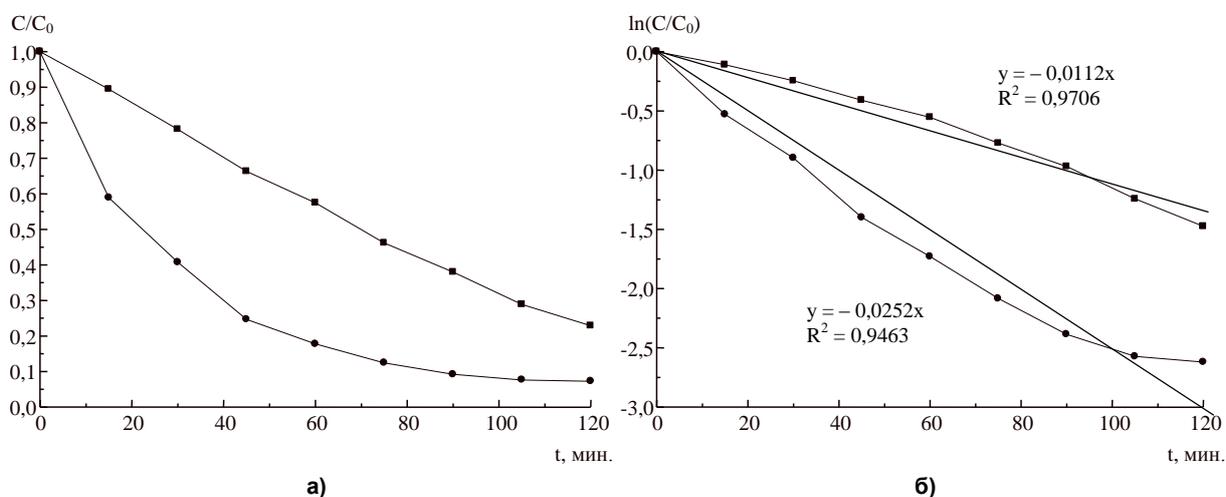


Рис. 3. Деструкция метилового оранжевого: а) исходные кривые, б) линеаризованная форма; —●— — нанодисперсный, —■— — гранулированный фотокатализаторы

Фотокаталитическое разложение метиленового голубого (МГ) на нанодисперсном фотокатализаторе на основе анатаза нами подробно изучено ранее [20]. Там же показано, что деструкция протекает до образования простых веществ, что согласуется с данными, представленными в более позднем исследовании авторами работы [25]. На рис. 4 показаны кинетические зависимости фотодеструкции МГ на нанодисперсном и гранулированном фотокатализаторе. Константы деструкции вычислены для уравнения псевдопервого порядка и представлены на рисунках. Неожиданной особенностью является факт, что константы для нанодисперсного и гранулированного фотокатализатора практически равны. Возможно, причина данного факта также в адсорбции красителя. Адсорбция МО и МГ на нанодисперсном фотокатализаторе примерно одинакова, а на гранулированном МГ адсорбируется более чем в 1,5 раза лучше, чем МО.

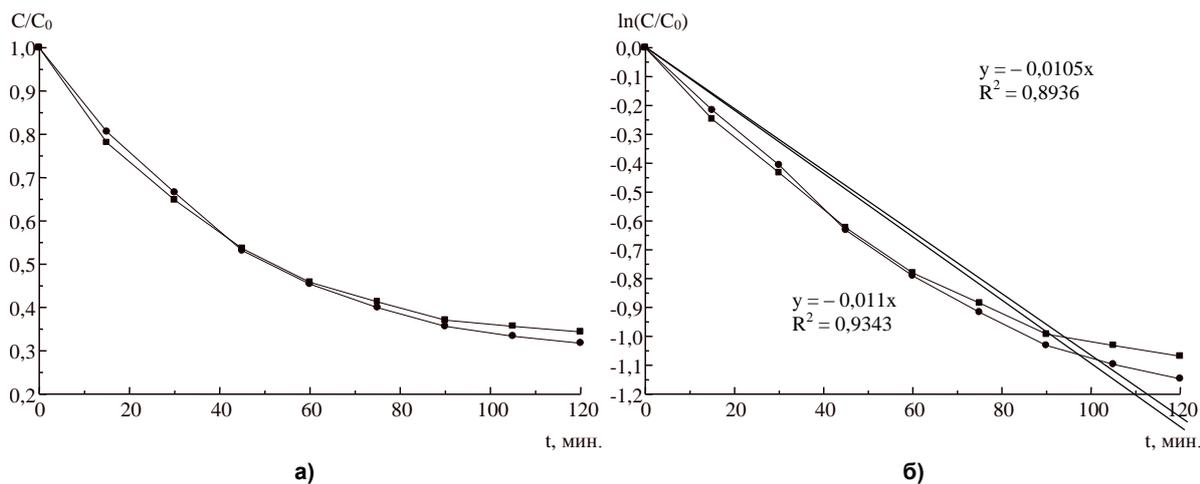


Рис. 4. Деструкция метиленового голубого: а) исходные кривые, б) линейризованная форма;
● — нанодисперсный, ■ — гранулированный фотокатализаторы

Наиболее эффективными фотокатализаторы показали себя в разрушении метилового фиолетового (МФ). На рис. 5 показаны кинетические зависимости в исходной и линейризованной форме, а также уравнения псевдопервого порядка. Нанодисперсный фотокатализатор разлагает данный краситель с константой в 1,5 раза большей, чем для МГ и в три раза большей, чем для МО.

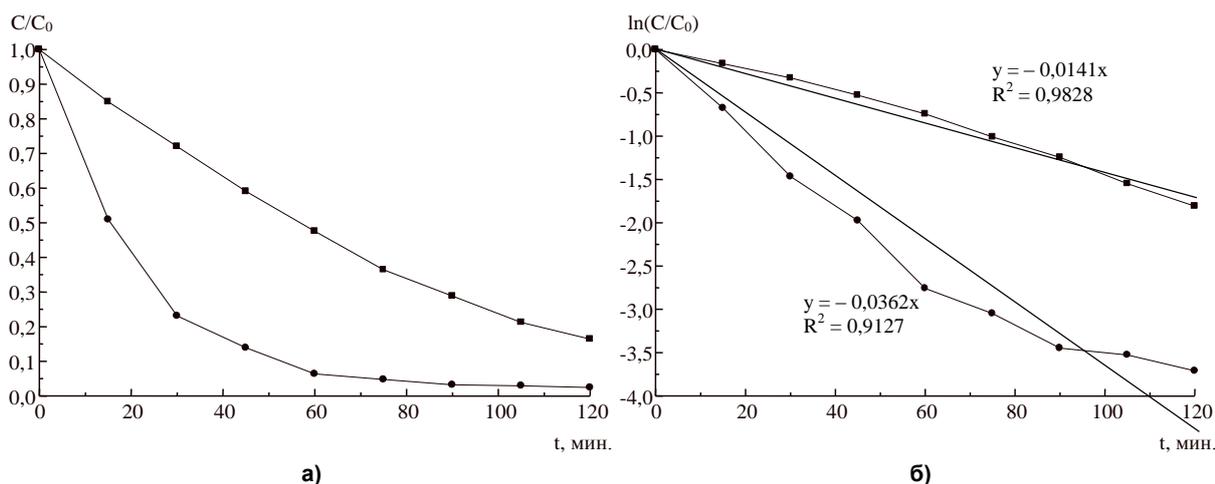


Рис. 5. Деструкция метилового фиолетового: а) исходные кривые, б) линейризованная форма;
● — нанодисперсный, ■ — гранулированный фотокатализаторы

Таким образом, в целом гранулированный фотокатализатор примерно в 2 раза менее эффективный, чем нанодисперсный. Но он обладает высокой гидравлической крупностью и легко отделяется от раствора. Даже в лабораторных экспериментах отбор проб для анализа был значи-

тельно проще при работе с гранулированным фотокатализатором, чем с нанодисперсным, так как последний приходилось отделять центрифугированием.

Заключение

Разработана оригинальная методика формирования силикозоля, насыщенного фотокаталитически активными частицами анатаза с последующим формированием механически устойчивых гранул. Гранулирование осуществляется без использования крупногабаритных установок и дорогостоящих иммерсионных жидкостей.

Гранулы композитного фотокатализатора $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ показали высокую эффективность в окислении красителей. В среднем для гранулированного композитного катализатора константа реакции окисления красителей в 2 раза меньше, чем для нанодисперсного, но за счёт высокой гидравлической крупности гранулированный фотокатализатор легко извлекается из воды после завершения очистки, что позволяет применять его в производственных условиях.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-43-740021).

Литература/References

1. Herrmann J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous pollutants. *Catal. Today*, 1999, vol. 53, pp. 115–129. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
2. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., Hasnain Isa M. Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: a Comparative Review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 26, pp. 1–36. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.10.043
3. Reddy P.A.K., Reddy P.V.L., Kwon E., Kim K.-H., Akter T., Kalagara S. Recent Advances in Photocatalytic Treatment of Pollutants in Aqueous Media. *Environ. Int.*, 2016, vol. 91, pp. 94–103. DOI: 10.1016/j.envint.2016.02.012
4. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, pp. 253–278. DOI: 10.1039/B800489G
5. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Mädler L., Kudo A., Amal R. Photocatalytic H_2 Evolution Over TiO_2 Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, pp. 2821–2829. DOI: 10.1021/jp910810r
6. Habisreutinger S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk J.K. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, pp. 7372–7408. DOI: 10.1002/anie.201207199.
7. Mori K., Yamashita H., Anpo M. Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2O on Various Titanium Oxide Photocatalysts. *RSC Adv.* 2012, vol. 2, p. 3165. DOI: 10.1039/c2ra01332k.
8. Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning Applications of TiO_2 by Photoinduced Hydrophilicity and Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, vol. 176, pp. 396–428. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
9. Seabra M.P., Pires R.R., Labrincha J.A., Ceramic Tiles for Photodegradation of Orange II Solutions. *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 171, pp. 692–702. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.028
10. Gurbuz M., Atay B., Dogan A. Synthesis of High-Temperature-Stable TiO_2 and its Application on Ag^+ -activated Ceramic Tile. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2015, vol. 12, pp. 426–436. DOI: 10.1111/ijac.12165
11. Sreeja S., Shetty K V. Photocatalytic Water Disinfection Under Solar Irradiation by $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ Core-shell Structured Nanoparticles. *Sol. Energy*, 2017, vol. 157, pp. 236–243. DOI: 10.1016/j.solener.2017.07.057.
12. Wang G., Feng H., Jin W., Gao A., Peng X., Li W., Wu H., Li Z., Chu P.K., Long-term Antibacterial Characteristics and Cytocompatibility of Titania Nanotubes Loaded with Au Nanoparticles without Photocatalytic Effects, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 414, pp. 230–237. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.053

13. Guo L., Shan C., Liang J., Ni J., Tong M., Bactericidal Mechanisms of Au@TNBs Under Visible Light Irradiation. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2015, vol. 128, pp. 211–218. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.01.013
14. Zhang J., Suo X., Zhang J., Han B., Li P., Xue Y., Shi H., One-pot Synthesis of Au/TiO₂ Heteronanostructure Composites with SPR Effect and its Antibacteria Activity, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 162, pp. 235–237. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.136.
15. Wang G., Feng H., Gao A., Hao Q., Jin W., Peng X., Li W., Wu G., Chu P.K., Extracellular electron transfer from aerobic bacteria to Au loaded TiO₂ semiconductor without light: a new bacteria killing mechanism other than localized surface plasmon resonance or microbial fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 24509–24516. DOI: 10.1021/acsami.6b10052.
16. Li J., Qiao H., Du. Y., Chen C., Li X., Cui J., Kumar D., Wei Q. Electrospinning Synthesis of SiO₂–TiO₂ Hybrid Nanofibers With arge Surface Area and Excellent Photocatalytic Activity. *Sci. World J.*, 2012, pp. 1–7.
17. Parale V.G., Kim T., Lee K.Y., Phadtare V.D., Dhavale R.P., Park H.H. Hydrophobic TiO₂–SiO₂ Composite Aerogels Synthesized Via in Situ Epoxy-ring Opening Polymerization and Sol-gel Process for Enhanced Degradation Activity. *Ceramics International*, 2020. vol. 46, № 4, pp. 4939–4946.
18. Hedayat B.M., Noorisepehr M., Dehghanifard E., Esrafil A., Norozi R. Evaluation of Photocatalytic Degradation of 2,4-Dinitrophenol from Synthetic Wastewater Using Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂/rGO Magnetic Nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 264, pp. 571–578.
19. Tarigh G.D., Shemirani F., Maz'hari N.S. Fabrication of a Reusable Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube–TiO₂ Nanocomposite by Electrostatic Adsorption: Enhanced Photodegradation of Malachite Green. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 35070–35079.
20. Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V., Khainakov S., Garcia J. R., Ordóñez S., Diaz E., Faba L. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 444, pp. 87–96.
21. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. 2-Nitrobenzaldehyde as a Chemical Actinometer for Solution and Ice Photochemistry. *J. Photochem. Photobiol.*, 2010, vol. 209, pp. 186–192.
22. Willett K.L., Hites R.A. Chemical Actinometry: Using O-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments. *Journal of Chemical Education*, 2000, vol. 77, № 7, p. 900.
23. Guettaï N., Ait Amar H. Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension. Part I: Parametric Study., *Desalination*, 2005, vol. 185, pp. 427–437.
24. Shan R., Lu L., Gu J., Zhang Y., Yuan H., Chen Y., Luo B. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Ag/TiO₂/biochar Composite Catalysts in Aqueous Solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 114, p. 105088.
25. Tichapondwa S.M., Newman J.P., Kubheka O. Effect of TiO₂ Phase on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2020, vol. 118, p. 102900.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Буланова Александра Владимировна – научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: bulanovaav@susu.ru

Уржумова Анна Викторовна – магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: anna.urzhumova7@yandex.ru

Поступила в редакцию 17 февраля 2022 г.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRANULAR COMPOSITE TiO₂/SiO₂ OXIDES IN DESTRUCTION REACTIONS OF DYES

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

A.V. Bulanova, bulanovaav@susu.ru

A.V. Urzhumova, anna.urzhumova7@yandex.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Organic pollutants in the environment undergo decomposition with the help of microorganisms: pollutants are subjected to destruction into simple substances – carbon dioxide, water, etc. Organic pollutants can be divided into natural and synthetic according to their origin. Natural pollutants are of natural origin: metabolic products of living beings, remains of plants, animals, etc. These substances are successfully decomposed by microorganisms living in the environment. Synthetic pollutants are formed as a result of various technological processes or themselves are used in industry. These are phenol and its derivatives, dyes, petrochemical products. These pollutants are synthetic in nature, so the natural microflora is not adapted to them. Decomposition of such compounds proceeds very slowly, sometimes over several decades. As a result, the accumulation of these pollutants occurs, at best, in special landfills, or simply in the environment (soil, lakes, rivers). Existing treatment methods – such as sorption, ion exchange, membrane treatment – do not decompose pollutants, only concentrate them, which leads to their global accumulation. In a number of countries, there are entire lakes and even rivers, rainbow-coloured due to accumulated organic pollution.

In the present paper the photocatalytic properties of composite granular photocatalysts have been investigated, in which photocatalytically active nanoscale particles, based on anatase, are embedded in the bulk of a silica gel granule. It has been shown that composite granules successfully oxidize model organic impurities: dyes like methylene blue, methyl orange, and methyl violet.

Keywords: titania, anatase, silica, composite photocatalysts, photocatalytic activity, photocatalytic tests, dyes.

Received 17 February 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Авдин, В.В. Фотокаталитическая активность гранулированных композитных оксидов TiO₂/SiO₂ в реакциях деструкции красителей / В.В. Авдин, А.В. Буланова, А.В. Уржумова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 135–142. DOI: 10.14529/chem220214

FOR CITATION

Avdin V.V., Bulanova A.V., Urzhumova A.V. Photocatalytic activity of Granular Composite TiO₂/SiO₂ Oxides in Destruction Reactions of Dyes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 135–142. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220214

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты:** Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, без нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакционной коллегии: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Рыбаковой А.В., e-mail: sharutin50@mail.ru; rybakovaav@susu.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала:
<http://vestnik.susu.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Журнал «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» основан в 2009 году.

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Главный редактор – В.В. Шарутин.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки) (с 01.02.2022 года).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции, издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 32.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 14, № 2
2022

16+

Редактор *А.В. Шуваева*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 20.04.2022. Дата выхода в свет 27.04.2022. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 16,74. Тираж 500 экз. Заказ 84/126. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.