

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ *бис*(АРЕНСУЛЬФОНАТОВ) *трис*(ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂ (R = Ph, C₆H₃Me₂-2,4) И (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂

© 2022 г. В. В. Шарутин¹, *, О. К. Шарутина¹

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 14.07.2021 г.

Принята к публикации 17.12.2021 г.

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1 : 2 : 1 соответственно) в эфире синтезированы *бис*(аренсульфонаты)-*трис*(фторфенил)сурьмы: (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂, R = Ph (I), C₆H₃Me₂-2,4 (II) и (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III), в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными лигандами в аксиальных положениях (CIF files № 2055557 (I), 2055820 (II), 2060295 (III)).

Ключевые слова: *трис*(3-фторфенил)сурьма, *трис*(4-фторфенил)сурьма, бензолсульфоновая и 2,4-диметилбензолсульфоновая кислоты, окисление, *трет*-бутилгидропероксид, присоединение, строение, дифракционные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X22050085

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, обладают электрохимическими, фотолюминисцентными и фотокаталитическими свойствами [1–8]. Гораздо в меньшей степени известно о синтезе и свойствах подобных дисульфонатных производных триарилсурьмы [8–11]. В настоящей работе осуществлен синтез и выявлены особенности строения *бис*(аренсульфонато)*трис*(фторфенил)сурьмы: (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂, R = Ph (I), C₆H₃Me₂-2,4 (II) и (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бензолсульфоновую и 2,4-диметилбензолсульфоновую кислоты (Alfa Aesar). Триарилсурьму получали по методике, описанной в [12]. Перед проведением синтеза растворители бензол и октан квалификации “х. ч.” просушивали над хлоридом кальция, диэтиловый эфир – над натрием.

Синтез *бис*(бензолсульфонато)*трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (I) проводили по методике, описанной в [11]. Выход бес-

цветных кристаллов 81%, $T_{пл} = 229^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3073, 1587, 1474, 1422, 1314, 1269, 1250, 1217, 1165, 1157, 1142, 1094, 1067, 1024, 997, 932, 914, 893, 878, 856, 818, 800, 783, 727, 675, 596, 583, 536, 521, 438.

Найдено, %: C 49.58; H 3.13.

Для C₃₀H₂₂O₆F₃S₂Sb

вычислено, %: C 49.91; H 3.05.

Соединения II, III синтезировали по аналогичной методике.

Сольват *бис*(2,4-диметилбензолсульфонато)*трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃Me₂-2,4)₂ · 2PhH (II): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 82%, $T_{пл} = 175^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3075, 3030, 1589, 1518, 1474, 1445, 1422, 1315, 1290, 1271, 1223, 1165, 1136, 1094, 1045, 1022, 997, 908, 891, 858, 795, 762, 727, 692, 673, 627, 604, 588, 561, 538, 521, 430.

Найдено, %: C 59.02; H 4.67.

Для C₄₆H₄₂O₆F₃S₂Sb

вычислено, %: C 59.12; H 4.50.

Бис(бензолсульфонато)*трис*(4-фторфенил)-сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 83%, $T_{\text{разл}} = 236^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3055, 1585, 1489, 1472, 1447, 1422, 1396, 1315, 1132, 1101, 1087, 1041, 1020, 997, 937, 907, 823, 752, 729, 691, 624, 608, 582, 557, 509, 419.

Найдено, %: C 49.85; H 3.12.
Для C₃₀H₂₂O₆F₃S₂Sb
вычислено, %: C 49.91; H 3.05.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ на C и H выполняли на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

РСА кристаллов I–III проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -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 [13]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [14] и OLEX2 [15]. Структуры I–III определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III приведены в табл. 1.

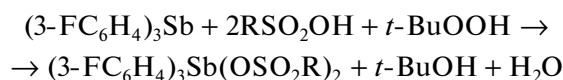
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2055557 (I), 2055820 (II), 2060295 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди методов получения дисульфонов триарилсурьмы наиболее эффективным является способ, основанный на реакции окислительного присоединения, с помощью которого из триарилсурьмы и сульфоновой кислоты в присутствии окислителя в эфире синтезируют целевой продукт [8]. В качестве окислителя чаще всего использовали пероксид водорода или *трет*-бутилгидропероксид. Именно по этой схеме были синтезированы *бис*(бензолсульфонат) три-*мета*-толилсурьмы [10], *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(3,4-диметилбен-

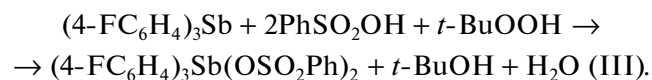
золсульфонат)*трис*(4-метилфенил)сурьмы [11], однако для *трис*(фторфенильных) соединений сурьмы подобные реакции не были известны.

Мы установили, что взаимодействие *трис*(3-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой или 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1 : 2 : 1 соответственно в диэтиловом эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием дисульфонов *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂, R = Ph (I), C₆H₃Me₂-2,4 (II) с выходом до 89%.



Соединение II после перекристаллизации из смеси бензол–октан (3 : 1 объемн.) выделяли в виде сольвата с бензолом (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃Me₂-2,4)₂ · 2 PhH.

Подобная реакция *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой в аналогичных условиях привела к образованию *бис*(бензолсульфонато)*трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III) с выходом 69%.



Соединения I–III представляют собой устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях. На кривой ДСК для сольвата комплекса II с бензолом наблюдалось два эндотермических пика, один из которых (при 80°C) можно отнести к потере сольватного бензола, а второй (при 177°C) – с плавлением образующегося свободного от бензола комплекса II. В ИК-спектрах соединений I, II и III наблюдаются интенсивные полосы при 438, 430 и 419 см⁻¹ (Sb–C), 1474, 1474 и 1489 см⁻¹ (Ar), 3072, 3075 и 3067 см⁻¹ (H–C_{Ar}) соответственно, кроме того в ИК-спектре комплекса II присутствовала полоса при 3030 см⁻¹ (H–C_{Alk}). Наличие в ИК-спектрах интенсивных полос поглощения в области 1100–1300 см⁻¹ (1093, 1165, 1217 см⁻¹ для I, 1094, 1165, 1223 см⁻¹ для II и 1101, 1171, 1236 см⁻¹ для III) свидетельствуют о присутствии в комплексах I–III сульфогрупп [16, 17].

По данным РСА, в центросимметричных молекулах I–III атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	721.34	933.73	721.34
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	17.865(17)	17.015(8)	19.62(3)
<i>b</i> , Å	10.901(13)	22.980(7)	13.832(18)
<i>c</i> , Å	14.619(14)	13.149(9)	12.349(17)
α , град	90	90	90
β , град	91.61(4)	123.345(17)	117.45(7)
γ , град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2846(5)	4295(4)	2974(7)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.684	1.4438	1.611
μ , мм ⁻¹	1.180	0.800	1.129
<i>F</i> (000)	1440.0	1903.5	1440.0
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.13 × 0.06	0.55 × 0.25 × 0.19	0.35 × 0.2 × 0.19
Область сбора данных по 2 θ , град	7.04–56.998	5.98–57	6.72–59.36
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 23$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$	$-22 \leq h \leq 25$, $-34 \leq k \leq 34$, $-19 \leq l \leq 19$	$-26 \leq h \leq 26$, $-18 \leq k \leq 18$, $-16 \leq l \leq 16$
Измерено отражений	33469	104135	37259
Независимых отражений	3592 ($R_{\text{int}} = 0.0774$)	5433 ($R_{\text{int}} = 0.0394$)	4046 ($R_{\text{int}} = 0.0315$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2805	4842	3319
Переменных уточнения	197	275	192
GOOF	1.035	1.080	1.059
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0341$, $wR_2 = 0.0610$	$R_1 = 0.0301$, $wR_2 = 0.0844$	$R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0836$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0558$, $wR_2 = 0.0661$	$R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.0918$	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0934$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.54/–0.82	0.79/–0.63	0.82/–0.87

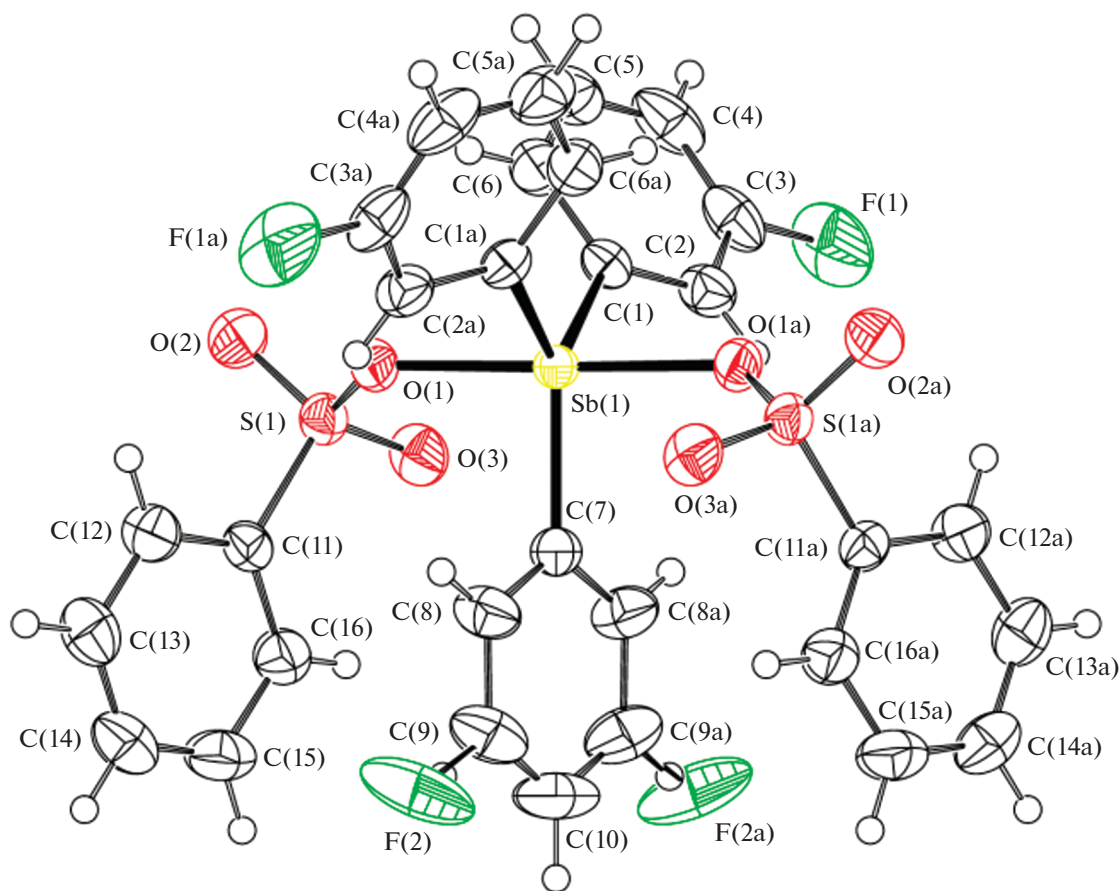


Рис. 1. Строение соединения I (на рис. 1–3 атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%).

кислорода аренсульфонатных лигандов в аксиальных положениях, причем в кристалле II присутствуют сольватные молекулы бензола (рис. 1–3).

Аксиальные углы OSbO в I–III несколько отличаются от идеального значения (180°) и составляют $178.93(10)^\circ$, $176.72(8)^\circ$ и $177.04(11)^\circ$ соответственно. Валентные углы между аксиальными и экваториальными связями ($87.36(11)^\circ$ – $93.04(11)^\circ$, $85.59(6)^\circ$ – $92.61(6)^\circ$ и $87.26(11)^\circ$ – $91.20(11)^\circ$) также отличаются от теоретического значения (90°) менее чем на 5° . В комплексах I–III суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют 360° , причем атомы сурьмы находятся строго в экваториальной плоскости. Величины индивидуальных углов CSbC изменяются в обычном для соединений Ar_3SbX_2 интервалах $112.74(17)^\circ$ – $123.63(8)^\circ$, $113.78(9)^\circ$ – $123.11(4)^\circ$ и $117.5(2)^\circ$ – $121.26(10)^\circ$ соответственно, причем наибольшая разница между максимальным и минимальным значениями углов имеет место в молекулах I, а наименьшая в моле-

кулах III, хотя отличие в их строении заключается лишь в положении атома фтора в арильных лигандах. Отметим, что введение атомов фтора в *meta*- или *para*-положения ароматических колец влияет на расстояния Sb–C и Sb–O. Так, значения экваториальных связей Sb–C в соединениях I, II, III варьируют в интервалах $2.086(3)$ – $2.096(3)$, $2.0768(14)$ – $2.086(3)$, $2.092(4)$ – $2.094(5)$ Å соответственно (при этом максимальные значения наблюдаются в молекулах III). Средние значения длин аксиальных связей Sb–O уменьшаются в ряду I ($2.128(2)$ Å), II ($2.1108(18)$ Å), III ($2.098(4)$ Å) и не превышают значения аналогичных связей в дикарбоксилатах триорганилсурьмы (2.105 – 2.156 Å) [18], приближаясь к сумме ковалентных радиусов указанных атомов (2.14 Å) [19]. Отметим незначительное уменьшение внутримолекулярных расстояний между атомом сурьмы и атомами кислорода сульфогрупп Sb...O=S ($3.266(2)$ Å для I, $3.333(2)$ Å для II, $3.408(4)$ Å для III) по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3.7 Å

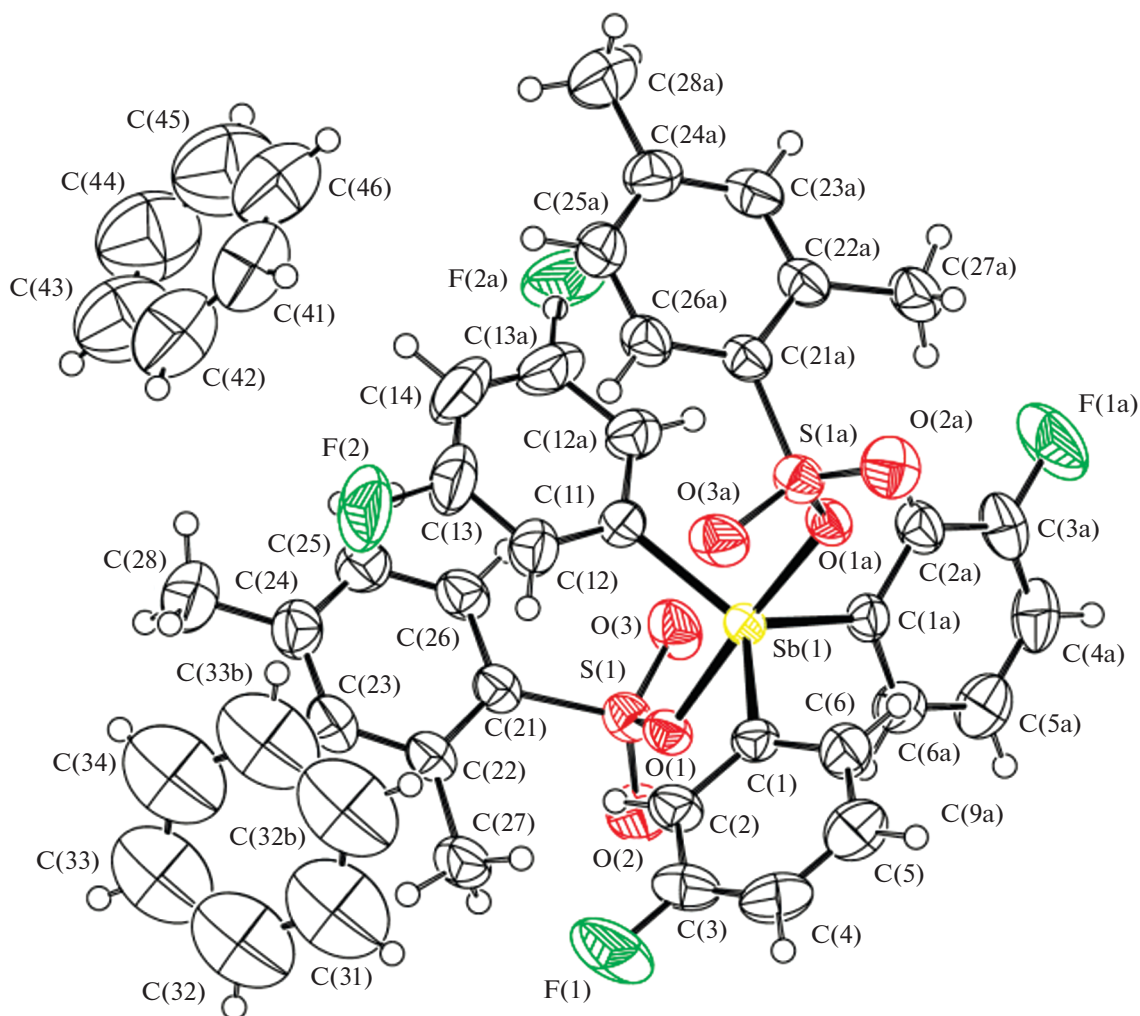


Рис. 2. Строение сольвата II с бензолом.

[19]). Аренсульфонатные лиганды в молекулах I, II и III расположены относительно фрагмента SbC_3 таким образом, что внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ формируются внутри двух экваториальных углов, значения которых возрастают до $123.63(8)^\circ$, $123.11(4)^\circ$ и $121.26(10)^\circ$ соответственно, при этом можно отметить зависимость между прочностью контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}$ и величиной максимального угла CSbC . В аренсульфонатных группах молекул I, II, III длины одинарной связи $\text{S}-\text{O}$ (1.534(2), 1.538(2), 1.518(3) Å) и двойных связей $\text{S}=\text{O}$ (1.430(2), 1.432(2), 1.413(3) Å) различаются, что свидетельствует о ковалентном характере связывания этих групп с атомом сурьмы. Упаковка молекул дисульфонов триарилсурьмы в кристалле определяется сложной системой слабых

межмолекулярных водородных связей типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2.4 Å для I) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2.6 Å для II и 2.4 Å для III).

Таким образом, в полученных из *трис*(фторфенил)сурьмы, аренсульфоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение 1 : 2 : 1) соединениях I–III наблюдаются короткие контакты между атомами кислорода сульфогрупп с центральным атомом металла. Введение атомов фтора в *мета*- или *пара*-положения ароматических колец влияет на расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ и $\text{Sb}-\text{O}$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

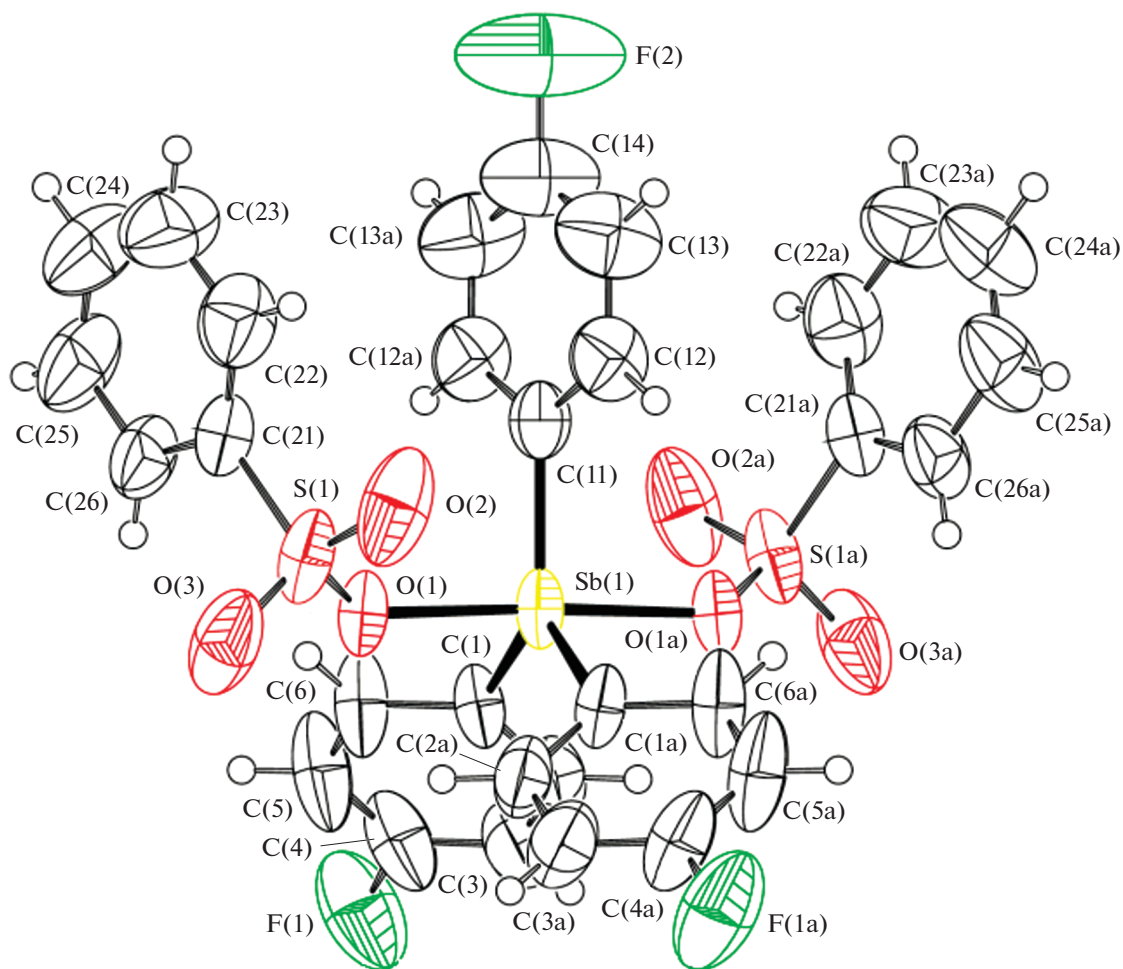


Рис. 3. Строение соединения III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ifiikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002>
2. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 6. P. 465. <https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
3. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. № 5. P. e3606. <https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
4. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. № 5. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
5. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 134. P. 742. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
6. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 203. P. 110932. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110932>
7. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25 (Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22). <https://doi.org/10.1134/S0036023620010039>
8. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V., Poddel'skiy A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663). <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
9. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A. et al. // Chem.-Eur. J. 2015. V. 21. № 21. P. 7902. <https://doi.org/10.1002/chem.201406469>
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2015. Т. 7. № 4. С. 93. <https://doi.org/10.14529/chem150412>
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 823 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 867). <https://doi.org/10.1134/S0036023618070185>
12. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.

13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
14. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
15. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
16. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
17. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
18. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020.
<http://www.ccdc.cam.ac.uk>
19. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.