

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.16+549.242+547.53.024+548.312.2+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРА(*ПАРА*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ
 $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)R}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$)

© 2022 г. В. В. Шарутин^а, О. К. Шарутина^а, А. Н. Ефремов^а, *

^аНациональный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Взаимодействием эквимольярных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и карбоновой кислоты в бензоле синтезированы *пара*-толильные производные сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)R}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (I), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (II) и $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (III)), особенности строения которых установлены методом РСА. Атомы сурьмы в I–III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным лигандом в аксиальном положении. Наличие внутримолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ (3.346(4), 3.345(6) и 3.284(4) Å) в молекулах I, II и III обуславливает увеличение одного валентного угла CSbC до 126.53(10)°, 126.83(9)° и 126.45(8)° соответственно за счет уменьшения двух других.

Ключевые слова: 2,3-дифторбензойная, 3,4-дифторбензойная, 2,5-дифторбензойная кислоты, карбоксилат тетра(*пара*-толил)сурьмы, синтез, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0044457X22080244

ВВЕДЕНИЕ

Потенциал применения органических соединений сурьмы в самых разнообразных областях практической деятельности достаточно широк: от лекарственных препаратов и реагентов тонкого органического синтеза до компонентов каталитических систем при полимеризации и в качестве антиоксидантов [1]. Соединения сурьмы также широко используются в терапии в качестве противопаразитарных средств, особенно при лечении лейшманиоза [2]. Некоторые органические производные сурьмы являются биологически активными веществами [3–5], обладают антибактериальной [6–8] и противоопухолевой активностью [9–14].

Весьма обширным классом органических соединений сурьмы(V) являются соли тетраорганилсурьмы R_4SbX , среди которых наиболее изучены производные сурьмы общей формулы Ph_4SbX , содержащие в своем составе ароксидные, карбоксилатные, оксимные и другие лиганды X [15].

Изучению особенностей синтеза и строения подобных толильных соединений пентавалентной сурьмы посвящено гораздо меньше исследований, а подобные вопросы для карбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы практически не затронуты [16, 17], хотя антилейшманиозная активность толильных соединений сурьмы, содержащих фторсодержащие карбоксилатные лиганды, достаточ-

но высока [18], поэтому получение подобных соединений весьма актуально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA3028-NT, рентгеноструктурный анализ – на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичную обработку данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по программам [19–21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных; deposit@ccdc.cam.ac.uk или deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

2,3-Дифторбензоат тетра(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (I) получали по методике [17] из эквимольярных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и 2,3-дифторбензойной кислоты в

бензоле (20°C, 1 ч). Выделены бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 162.8^\circ\text{C}$ (выход 88%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3015, 2922, 2866, 1630, 1587, 1493, 1476, 1449, 1395, 1337, 1312, 1267, 1221, 1211, 1188, 1151, 1117, 1065, 1016, 968, 945, 831, 797, 775, 762, 700, 679, 623, 575, 488, 426.

	С	Н
Найдено, %:	65.22;	4.89.
Для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{F}_2\text{O}_2\text{Sb}$		
вычислено, %:	65.28;	4.82.

Аналогично синтезировали соединения II, III.

3,4-Дифторбензоат тетра(*пара*-толил)сурьмы *p*- $\text{ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 (II). Выделены бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 173.7^\circ\text{C}$ (выход 84%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 3017, 2920, 2866, 1634, 1601, 1508, 1493, 1448, 1423, 1395, 1331, 1277, 1227, 1192, 1109, 1065, 1016, 937, 897, 835, 797, 777, 770, 700, 679, 637, 582, 575, 548, 488, 455, 426.

	С	Н
Найдено, %:	65.17;	4.93.
Для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{F}_2\text{O}_2\text{Sb}$		
вычислено, %:	65.28;	4.82.

Сольват 2,5-дифторбензоата тетра(*пара*-толил)сурьмы с бензолом *p*- $\text{ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,5 · 1,5 C_6H_6 , (III). После перекристаллизации из смеси бензол–октан выход 83%, $t_{разл} = 81.8^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3034, 2920, 2866, 1647, 1582, 1489, 1447, 1420, 1410, 1391, 1285, 1242, 1211, 1186, 1118, 1063, 1036, 1015, 935, 893, 824, 802, 762, 677, 582, 542, 486, 422.

	С	Н
Найдено, %:	69.54;	5.39.
Для $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{O}_2\text{Sb}$		
вычислено, %:	69.43;	5.26.

Соединение I (CCDC 2117685): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.110(4)$, $b = 11.455(5)$, $c = 14.183(7)$ Å, $\alpha = 76.57(3)^\circ$, $\beta = 89.403(15)^\circ$, $\gamma = 70.478(18)^\circ$, $V = 1501.7(11)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.423$ г/см³; $\mu = 0.960$ мм⁻¹, $F(000) = 652.0$. Измерено 35793 независимых отражения ($R_{\text{int}} = 0.0757$), 365 параметров уточнения: $R_1 = 0.0304$, $wR_2 = 0.0749$.

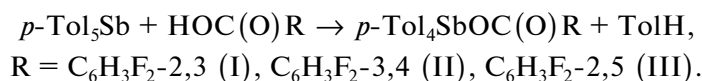
Соединение II (CCDC 2119792): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.195(7)$, $b = 11.561(5)$, $c = 14.224(7)$ Å, $\alpha = 75.364(16)^\circ$, $\beta = 88.91(3)^\circ$, $\gamma = 70.67(2)^\circ$, $V = 1526.8(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.399$ г/см³; $\mu = 0.944$ мм⁻¹, $F(000) = 652.0$. Измерено 41536 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0254$), 365 параметров уточнения: $R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0731$.

Соединение III (CCDC 2070386): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр. $C2/c$, $a = 28.583(8)$, $b = 15.158(4)$, $c = 17.673(5)$ Å, $\beta = 90.591(14)^\circ$, $V = 7656(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 1.320$ г/см³; $\mu = 0.765$ мм⁻¹, $F(000) = 3112.0$. Измерено 9678 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0312$), 469 параметров уточнения: $R_1 = 0.0280$, $wR_2 = 0.0659$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе одного из эффективных способов получения производных тетраарилсурьмы Ar_4SbX лежит реакция деарилрования пентаарилсурьмы кислотой HX [1].

Мы установили, что реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с дифторбензойными кислотами, содержащими в органическом радикале по два атома фтора в различных положениях, протекают с образованием карбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы с выходом до 88%:



Реакции между реагентами проводили при комнатной температуре в растворе бензола, ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol, элюент – бензол). Показано, что в течение 1 ч из реакционной смеси исчезает пента(*пара*-толил)сурьма и появляются кристаллы целевых продуктов. Соединения I–III представляют собой бесцветные вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хо-

рошо растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, тетрагидрофуране.

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 426 (I), 426 (II), 422 (III) см^{-1} , характеризующие валентные колебания связи $\text{Sb}-\text{C}$. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ (1630, 1634, 1647 см^{-1} в I–III соответственно), сдвигаются в низкочастотную область спектра по сравнению с полосами поглощения соответствующих карбо-

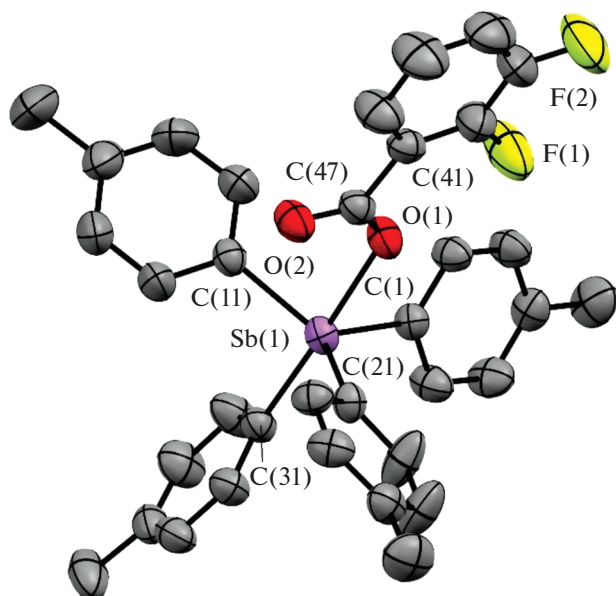


Рис. 1. Общий вид молекулы I.

новых кислот (1694, 1690, 1699 cm^{-1}) [22–24], что характерно для солей карбоновых кислот и обусловлено перераспределением электронной плотности в карбоксильной группе.

По данным РСА, в кристаллах I–III атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным лигандом в аксиальном положении (рис. 1–3).

Длины связей $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$ в карбоксилатах тетраарилсурьмы I–III составляют 2.111(2)–2.127(3) Å, расстояния $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$ близки между собой (2.159(3), 2.166(2), 2.173(2) Å соответственно) и длиннее экваториальных связей, аксиальные углы CSbO равны 177.55(8)°, 178.02(7)°, 176.56(6)° и приближаются к идеальному значению. Длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ (2.314(2), 2.2914(18), 2.2812(15) Å) несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.14 Å [25]). Один из трех экваториальных валентных углов CSbC в I–III (126.53(10)° (I), 126.83(9)° (II), 126.45(8)° (III)) значительно больше двух других, как и в молекуле 3,4,5-трифторбензоата тетра(*para*-толил)сурьмы, содержащей в бензоатном заместителе три электроотрицательных атома фтора [26]. По-видимому, уменьшение электронной плотности на карбонильном атоме кислорода в последнем случае приводит к удлинению расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ (3.377(3) Å), в отличие от подобных внутримолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ в структурах I–III (3.346(4) Å (I), 3.345(6) Å (II), 3.284(4) Å (III)), которые значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3.7 Å [27]), поэтому можно считать, что координационное чис-

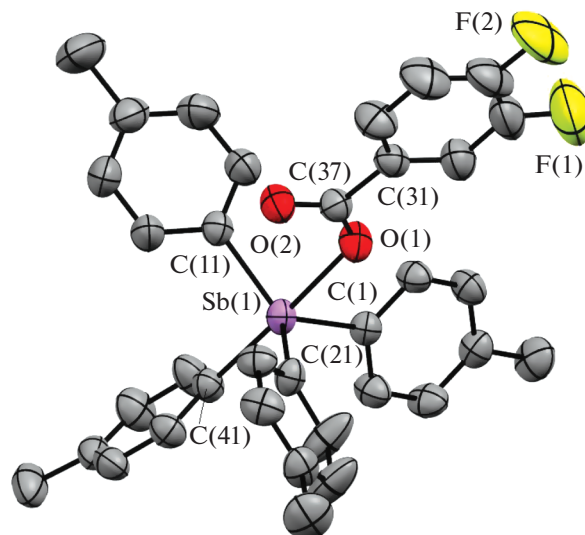


Рис. 2. Общий вид молекулы II.

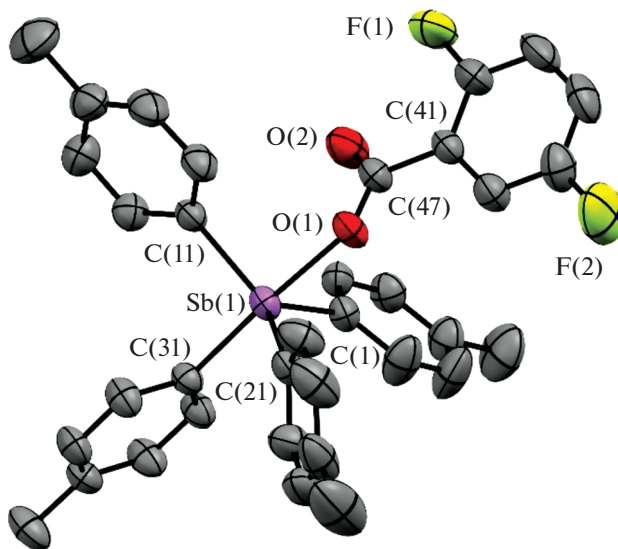


Рис. 3. Общий вид молекулы III (молекула сольватного бензола не показана).

ло центрального атома увеличивается до шести (5+1), как и в подобных соединениях этого типа [1].

Пространственная структура кристалла соединения I формируется только посредством $\text{CH}\cdots\pi$ -взаимодействий метильных атомов водорода и ароматических систем *para*-толильных заместителей при атоме металла, что приводит к образованию слоев, ориентированных параллельно плоскости, расположенной вдоль осей *a* и *c* элементарной ячейки (рис. 4). В кристалле соединения II межмолекулярные контакты $\text{F}\cdots\text{H}-\text{CH}_2-$ (2.51 Å) и $\text{CH}\cdots\pi$ -взаимодействия структурируют молекулы в парные цепочки, расположенные

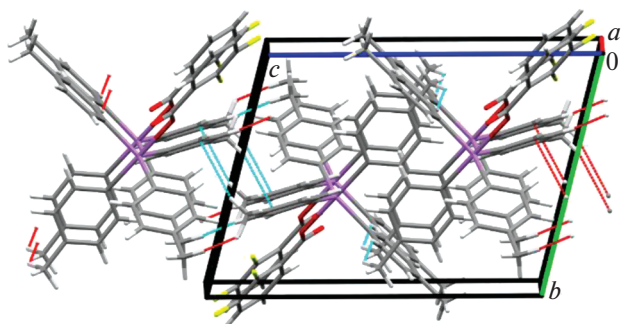


Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле соединения I.

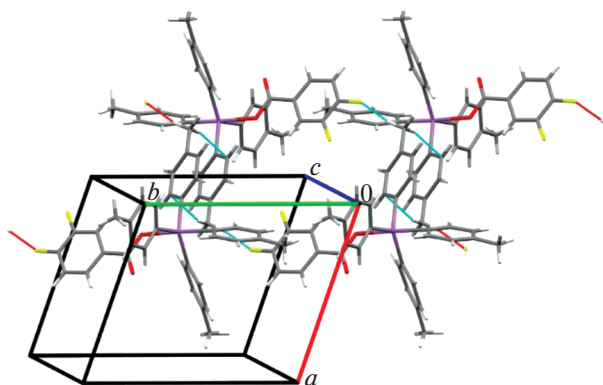


Рис. 5. Упаковка молекул в кристалле соединения II.

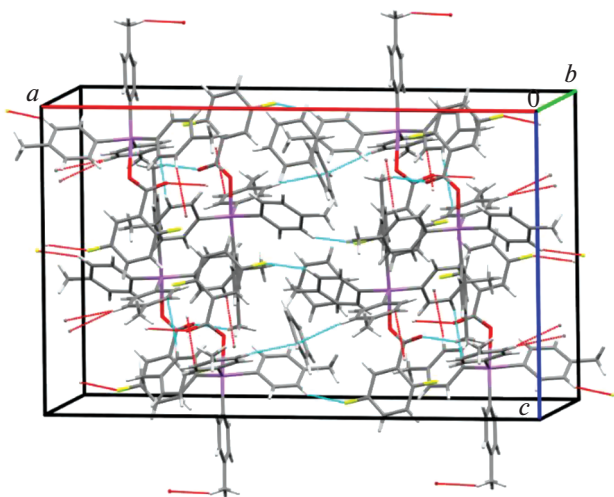


Рис. 6. Упаковка молекул в кристалле соединения III.

вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 5). Трехмерная сетка кристалла соединения III образована водородными связями типа $C=O \cdots H-CH_2-$ (2.50 Å), $F \cdots H_{Ar}$ (2.50 Å) и взаимодействиями H_{Ar} и π -системы арильного лиганда. Интересно отме-

тить, что в данной кристаллической структуре молекулы бензола также участвуют в упаковке молекул посредством $CH \cdots \pi$ -взаимодействий с арильными лигандами соседних молекул (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифторбензойные кислоты реагируют с пента(*пара*-толил)сурьмой в растворе бензола с образованием карбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы, геометрические характеристики которых (длины связей $Sb-C$, $Sb-O$, внутримолекулярные контакты $Sb \cdots O$ и величины валентных углов) близки между собой при одинаковом координационном полиэдре атомов сурьмы (КЧ = 5 + 1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663. [Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579.] <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
2. Mishra J., Saxena A., Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1153. <https://doi.org/10.2174/092986707780362862>
3. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465. <https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
4. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.036>
5. Oliveira L.G., Silva M.M., Paula F.C.S. et al. // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314. <https://doi.org/10.3390/molecules161210314>
6. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
7. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3606. <https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
8. Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 823. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002>
9. Wang F., Yin H., Yue C. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 738. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.03.046>
10. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.003>

11. *Iftikhar 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>
12. *Jiang J., Yin H., Wang D. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 8563.
<https://doi.org/10.1039/C3DT50221J>
13. *Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al.* // *Heteroatom. Chem.* 2004. V. 15. P. 32.
<https://doi.org/10.1002/hc.10208>
14. *Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 489. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.004>
15. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
16. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 7. P. 905. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // *Журн. неорганической химии.* 2017. Т. 62. № 7. С. 925.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361707021X>
17. *Шарутина О.К.* // *Вестник ЮУрГУ. Сер. хим.* 2021. Т. 13. № 4. С. 63.
<https://doi.org/10.14529/chem210404>
18. *Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 213. P. 115627.
19. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
20. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
21. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
22. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 2012. 55 с.
23. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федудина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
24. *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.* Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. V. 21. P. 2832.
<https://doi.org/10.1039/B801115J>
26. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // *Журн. структур. химии.* 2020. Т. 61. № 9. С. 1490.
https://doi.org/10.26902/JSC_id60682
27. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>