

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 549.242+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ
ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ (4-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂,
R = C₆H₄(NO₂-3), C₆H₃(NO₂)₂-3,5, CH₂Br

© 2019 г. В. В. Шарутин¹, *, О. К. Шарутина¹, А. Н. Ефремов¹

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
Россия, 454080 Челябинск, пр-т Ленина, 76

*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.11.2017 г.

После доработки 07.12.2017 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Взаимодействием три-пара-толилсурьмы (4-MeC₆H₄)₃Sb с 3-нитробензойной, 3,5-динитробензойной и бромуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены *бис*(3-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы (I), *бис*(3,5-динитробензоат) три-пара-толилсурьмы (II) и *бис*(бром-ацетат) три-пара-толилсурьмы (III), в которых атомы Sb имеют, по данным рентгеноструктурного анализа, координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют 171.83(12)°, 173.06(9)° и 173.82(10)°. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2.109(3), 2.123(3) и 2.095(4)–2.111(5) Å в I; 2.108(2), 2.133(3) и 2.095(4)–2.103(3) Å в II; 2.126(3), 2.133(3) и 2.102(3)–2.115(3) Å в III. Внутримолекулярные расстояния Sb…O (3.105(5), 3.168(5) в I; 3.060(4), 3.096(4) в II; 3.069(4), 3.100(4) Å в III) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O на ~0.5 Å.

Ключевые слова: три-пара-толилсурьма, дикарбоксилаты, окислительный метод синтеза, рентгено-структурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X19010197

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что комплексы сурьмы, содержащие различные типы лигандов, например арильные и карбоксилатные, проявляют селективное действие против различных раковых клеток [1]. С целью поиска новых лекарств для лечения лейшманиоза был синтезирован широкий спектр дикарбоксилатов триарилсурьмы, апробирование которых для лечения этого заболевания было весьма успешным [2]. Поэтому изучение условий синтеза сурьмаорганических соединений с карбоксилатными и арильными лигандами весьма актуально.

Наиболее многочисленными среди сурьмаорганических соединений, содержащих карбоксилатные лиганды, являются дикарбоксилаты трифенилсурьмы, которые синтезируют по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы и карбоновых кислот в присутствии пероксида водорода [3, 4]. Не менее эффективен окислительный метод синтеза указанных производных с использованием в качестве окислителя *трет*-бутилгидропероксида, когда целевой продукт выделяют с практически количественным выходом [5–9]. Отметим, что синтез подобных пара-толильных производных сурьмы описан лишь в работе [10].

В структурно изученных дикарбоксилатах трифенилсурьмы атомы Sb имеют, как правило, координацию тригональной бипирамиды с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами [11]. В указанных соединениях карбоксилатные лиганды бидентатные. Расстояния между атомами сурьмы и карбонильного кислорода Sb…O(=C) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов и составляют 2.664–3.231 Å. Особенности строения дикарбоксилатов три-пара-толилсурьмы практически не изучены.

В продолжение исследования строения дикарбоксилатов триарилсурьмы нами изучены молекулярные и кристаллические структуры *бис*(3-нитробензоата) три-пара-толилсурьмы (I), *бис*(3,5-динитробензоата) три-пара-толилсурьмы (II) и *бис*(бромацетата) три-пара-толилсурьмы (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *n*-Tol₃Sb[OC(O)C₆H₄(NO₂-3)]₂ (I). Смесь 100 мг (0.253 ммоль) *трис*(пара-толил)сурьмы, 85 мг (0.506 ммоль) 3-нитробензойной кислоты и 33 мг (0.253 ммоль) 70%-ного раствора гидропероксида третичного бутила в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20°C 24 ч.

После медленного удаления растворителя получили 180 мг (98%) бесцветных кристаллов с $t_{пл} = 236^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3082, 3039, 2920, 2864, 1656, 1614, 1577, 1525, 1492, 1477, 1446, 1394, 1355, 1323, 1311, 1263, 1209, 1190, 1147, 1120, 1097, 1070, 1037, 1010, 927, 906, 817, 796, 783, 721, 698, 651, 584, 542, 486, 430.

	C	H
Найдено, %:	57.64;	4.12.
Для $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_2\text{Sb}$		
вычислено, %:	57.79;	4.03.

Соединения II и III синтезировали по аналогичной методике.

Синтез *n*-Tol₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)₂-3,5]₂ · 2PhH (II). После перекристаллизации из смеси бензол–гептан (2 : 1) получили светло-желтые прозрачные кристаллы, выход 95%, $t_{пл} = 246^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3099, 2924, 2858, 1664, 1625, 1593, 1541, 1494, 1458, 1396, 1344, 1330, 1303, 1271, 1180, 1089, 1072, 1014, 921, 819, 798, 785, 723, 586, 551, 486, 424.

	C	H
Найдено, %:	62.39;	4.55.
Для $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Sb}$		
вычислено, %:	62.61;	4.37.

Синтез *n*-Tol₃Sb[OC(O)CH₂Br]₂ (III). Получили бесцветные кристаллы, выход 99%, $t_{пл} = 141^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2958, 2918, 2864, 1681, 1653, 1589, 1490, 1398, 1361, 1311, 1273, 1211, 1184, 1130, 1066, 1043, 1014, 927, 896, 808, 796, 721, 682, 586, 565, 472, 426.

	C	H
Найдено, %:	44.63;	3.88.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Sb}$		
вычислено, %:	44.74;	3.76.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в табл. 1 в области 4000–400 см^{-1} .

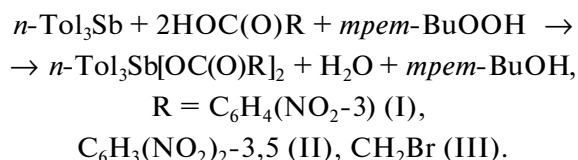
РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [12]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [13], OLEX2 [14]. Структуры определены прямым методом и уточ-

нены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III 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 (№ 1573014 (I), № 1573486 (II), № 1573780 (III)); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что окисление трифенилстибина *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот приводит к синтезу дикарбоксилатов трифенилсурьмы общей формулы Ph₃Sb(O₂CR)₂ [4].

Нами установлено, что реакции три-*пара*-толилсурьмы с такими карбоновыми кислотами, как 3-нитробензойная, 3,5-динитробензойная и бромуксусная, содержащими электроотрицательные заместители в радикале R, в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное отношение 1 : 2 : 1) протекают в эфире с образованием дикарбоксилатов три-*пара*-толилсурьмы, выделяемых с выходом до 99%.



Таким образом, направление реакции окислительного присоединения не зависит от присутствия алкильных заместителей в арильных группах и природы карбоновой кислоты.

По данным РСА, в соединениях I–III атомы Sb находятся в экваториальной плоскости и имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1–3). Суммы углов в экваториальной плоскости и аксиальные углы OSbO для молекул I–III составляют 360°, 359.9°, 360° и 171.83(12)°, 173.06(9)°, 173.82(10)° соответственно. Карбоксильные группы, имеющие относительно экваториального фрагмента Ar₃Sb *цис*-ориентацию, в I, II, III лежат приблизительно в одной плоскости (двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп равны соответственно 9.72°, 7.14°, 9.18°). Атом сурьмы отклонен от экваториальной плоскости в соединениях I, II, III на 0.011, 0.038, 0.003 Å соответственно. Плоскости ареновых колец карбоксилатных лигандов I и II практически компланарны плоскостям, в которых расположены карбоксигруппы (соответствующие углы равны

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

Характеристика	I	II	III
Брутто-формула	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₈ Sb	C ₄₇ H ₃₉ N ₄ O ₁₂ Sb	C ₂₅ H ₂₅ O ₄ Br ₂ Sb
<i>M</i>	727.35	973.57	671.02
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры решетки:			
<i>a</i> , Å	11.238(3)	13.203(4)	10.301(8)
<i>b</i> , Å	10.798(3)	13.768(5)	11.648(7)
<i>c</i> , Å	26.767(7)	14.996(5)	13.008(9)
α, град	90	98.39(2)	106.07(4)
β, град	99.573(12)	100.632(12)	105.13(3)
γ, град	90	106.960(12)	107.71(3)
<i>V</i> , Å ³	3203.1(16)	2504.1(15)	1323.3(16)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ _{выч} , г/см ³	1.508	1.291	1.684
μ _{Мо} , мм ⁻¹	0.917	0.611	4.089
<i>F</i> (000)	1472.0	992.0	656.0
Размер кристалла, мм	0.27 × 0.18 × 0.11	1.30 × 0.76 × 0.49	0.17 × 0.17 × 0.12
2θ, град	5.66–66.50	5.86–71.94	5.9–70.1
Интервалы индексов отражений	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –39 ≤ <i>l</i> ≤ 41	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Всего отражений	75218	119275	41779
Независимых отражений	10915 (<i>R</i> _{int} = 0.0547)	23279 (<i>R</i> _{int} = 0.2674)	11367 (<i>R</i> _{int} = 0.0448)
Число уточняемых параметров	419	580	293
<i>GOOF</i>	1.188	0.925	1.042
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0697, <i>wR</i> ₂ = 0.1298	<i>R</i> ₁ = 0.0861, <i>wR</i> ₂ = 0.1542	<i>R</i> ₁ = 0.0565, <i>wR</i> ₂ = 0.1231
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.1034, <i>wR</i> ₂ = 0.1409	<i>R</i> ₁ = 0.3273, <i>wR</i> ₂ = 0.1945	<i>R</i> ₁ = 0.0900, <i>wR</i> ₂ = 0.1355
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0.99/–1.40	1.39/–0.84	2.57/–2.38

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I–II

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Sb(1)–O(1)	2.109(3)	O(1)Sb(1)O(2)	171.83(12)
Sb(1)–O(2)	2.123(3)	O(1)Sb(1)C(21)	90.94(15)
Sb(1)–C(1)	2.095(4)	C(1)Sb(1)O(1)	86.16(14)
Sb(1)–C(21)	2.111(5)	C(1)Sb(1)O(2)	85.84(14)
Sb(1)–C(11)	2.101(5)	C(1)Sb(1)C(21)	115.27(18)
O(1)–C(37)	1.308(5)	C(1)Sb(1)C(11)	110.28(17)
O(3)–C(37)	1.210(6)	C(21)Sb(1)O(2)	90.98(14)
O(6)–N(1)	1.225(7)	C(11)Sb(1)O(1)	92.87(16)
O(2)–C(47)	1.301(5)	C(11)Sb(1)O(2)	91.46(15)
O(4)–C(47)	1.217(5)	C(11)Sb(1)C(21)	134.44(17)
O(7)–N(2)	1.219(7)	C(37)O(1)Sb(1)	120.7(3)
II			
Sb(1)–O(2)	2.133(3)	O(1)Sb(1)O(2)	173.06(9)
Sb(1)–O(1)	2.108(2)	C(1)Sb(1)O(2)	90.01(12)
Sb(1)–C(1)	2.095(4)	C(1)Sb(1)O(1)	92.76(11)
Sb(1)–C(21)	2.097(3)	C(1)Sb(1)C(21)	111.41(13)
Sb(1)–C(11)	2.103(3)	C(1)Sb(1)C(11)	135.75(13)
O(2)–C(47)	1.297(4)	C(21)Sb(1)O(2)	86.48(12)
O(11)–N(3)	1.216(5)	C(21)Sb(1)O(1)	86.58(12)
O(12)–N(3)	1.231(5)	C(21)Sb(1)C(11)	112.74(13)
O(9)–N(4)	1.205(7)	C(11)Sb(1)O(2)	89.76(12)
O(4)–C(47)	1.218(4)	C(11)Sb(1)O(1)	92.68(12)
O(1)–C(37)	1.306(4)	C(47)O(2)Sb(1)	117.9(2)
O(3)–C(37)	1.207(4)	C(37)O(1)Sb(1)	116.9(2)
O(5)–N(1)	1.203(6)	O(5)N(1)O(6)	123.8(5)
O(8)–N(2)	1.210(6)	O(7)N(2)O(8)	124.2(4)
III			
Sb(1)–O(1)	2.133(3)	O(2)Sb(1)O(1)	173.82(10)
Sb(1)–O(2)	2.126(3)	C(1)Sb(1)O(1)	91.57(13)
Sb(1)–C(1)	2.102(3)	C(1)Sb(1)O(2)	92.65(13)
Sb(1)–C(21)	2.114(4)	C(1)Sb(1)C(21)	110.98(13)
Sb(1)–C(11)	2.115(3)	C(1)Sb(1)C(11)	134.47(14)
O(1)–C(31)	1.301(4)	C(21)Sb(1)O(1)	86.92(12)
O(2)–C(33)	1.297(5)	C(21)Sb(1)O(2)	87.35(13)
O(4)–C(33)	1.215(5)	C(21)Sb(1)C(11)	114.56(14)
O(3)–C(31)	1.210(4)	C(11)Sb(1)O(1)	90.59(13)
C(32)–Br(1)	1.925(4)	C(11)Sb(1)O(2)	89.68(13)
C(34)–Br(2)	1.927(5)	C(31)O(1)Sb(1)	116.2(2)

6.84°, 11.95° и 3.19°, 11.87°), что допускает сопряжение между ними. О наличии *p*- π -сопряжения свидетельствует уменьшение длины связей C–C(OO) (1.400(7), 1.503(8) и 1.483(5), 1.492(6) Å в I и II соответственно) по сравнению со значениями этих связей в дикарбоксилатах триарилсурьмы, где сопряжение отсутствует (1.522(6)–1.547(7) Å [11]). Геометрические параметры молекул I–III несколько различаются длинами связей Sb–C и Sb–O

(2.095(4)–2.111(3) и 2.109(3), 2.123(3) Å для I, 2.095(4)–2.103(3) и 2.108(2), 2.133(3) Å для II, 2.102(3)–2.115(3) и 2.126(2), 2.133(3) Å для III).

Как и в других дикарбоксилатах трифенилсурьмы, в I–III имеют место внутримолекулярные контакты Sb \cdots O(=C). Соответствующие расстояния составляют 3.105(7), 3.168(8) Å для I, 3.060(7), 3.096(7) Å для II, 3.069(7), 3.100(7) Å для III и сопоставимы с аналогичными рассто-

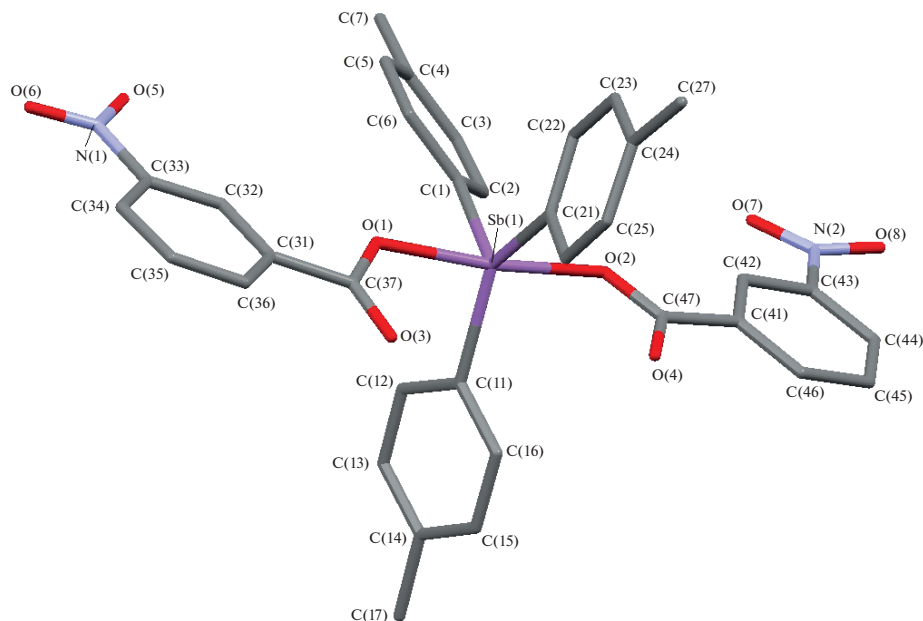


Рис. 1. Общий вид молекулы I (атомы водорода не показаны).

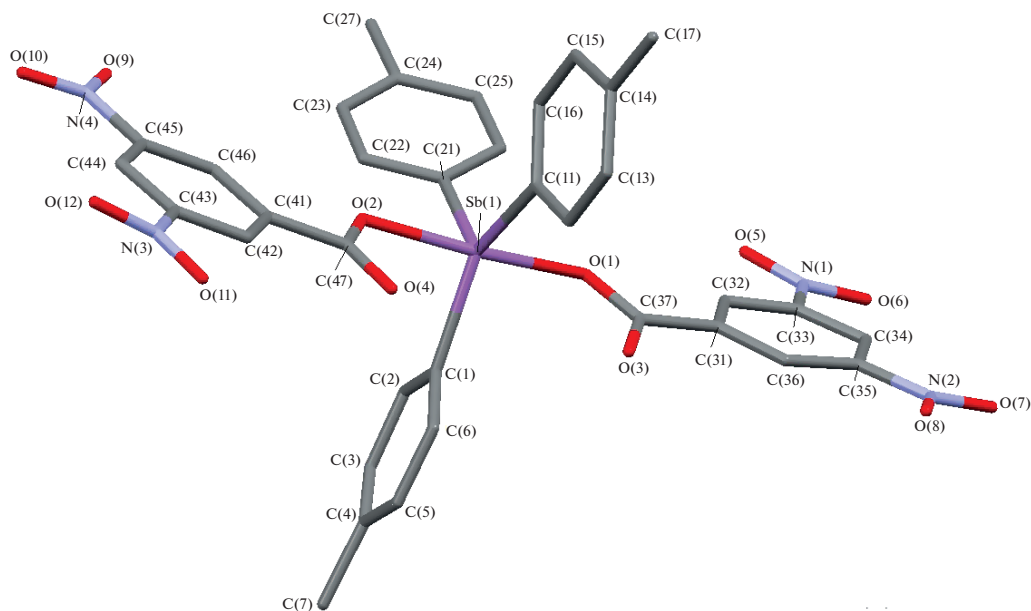


Рис. 2. Общий вид молекулы II (сольватные молекулы бензола и атомы водорода не показаны).

яниями в $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ (2.779 Å [15]), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (2.70 и 2.81 Å [16]) и $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2]_2$ (2.744 и 2.949 Å [17]). Поскольку карбоксилатные лиганды в I–III имеют *цис*-ориентацию относительно экваториального фрагмента Ar_3Sb , один из экваториальных углов CSbC со стороны контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C})$ значитель-

но увеличен (134.44(17)°, 135.75(13)°, 134.47(14)° в I, II, III соответственно), что приводит к уменьшению двух других экваториальных углов. Плоские фенильные кольца C(11)–C(16), C(21)–C(26), C(31)–C(36) в структурах I–III развернуты вокруг связей $\text{Sb}-\text{C}$ таким образом, чтобы свести к минимуму внутри- и межмолекулярные контакты.

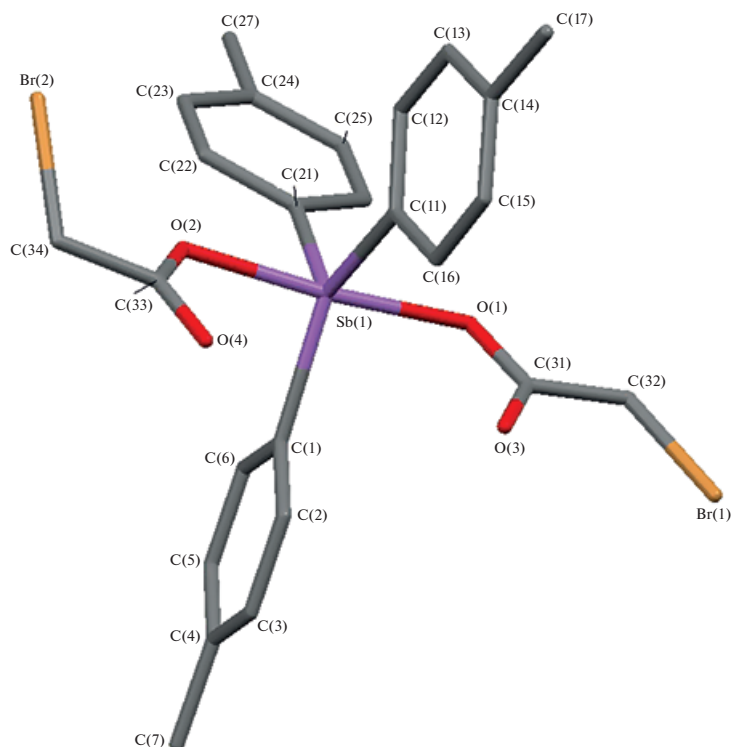


Рис. 3. Общий вид молекулы III (атомы водорода не показаны).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.
2. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // J. Shem. Soc., Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733.
3. *Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N.* // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. № 3. P. 134.
4. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С.* Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2011. 427 с.
5. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 525 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 525].
6. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1200 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 9. P. 1093].
7. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 707 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. Chem. Bull. V. 66. № 4. P. 707].
8. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 46 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 43].
9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1366 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 8. P. 1902].
10. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 10. С. 750 [*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 11. P. 780].
11. *Шарутина О.К., Шарутин В.В.* Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V). Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
12. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
13. 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.
14. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
15. *Sowerby D.B.* // J. Chem. Res., Synop. 1979. № 3. P. 80.
16. *Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузубова Л.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 332.
17. *Domagala M., Huber F., Preut H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 574. S. 130.