

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.16+549.242+547.53.024+548.312.2+548.312.5

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2020 г. В. В. Шарутин^а, О. К. Шарутина^а, А. Н. Ефремов^{а, *}, Е. В. Артемьева^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 09.10.2019 г.

После доработки 29.10.2019 г.

Принята к публикации 28.11.2019 г.

Взаимодействием пентаарилсурьмы Ar_5Sb ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) с фторсодержащими карбоновыми кислотами получены карбоксилаты тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CF}_2\text{Br}$ (I), $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (II)), $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$ (III) и $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (IV). Несмотря на избыточное количество карбоновой кислоты в реакционной смеси, сольваты карбоксилатов тетраарилсурьмы $\text{Ar}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R} \cdot \text{НОС}(\text{O})\text{R}$ с ней не образуются. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в соединениях I–IV атомы Sb имеют координацию искаженной в разной степени тригональной бипирамиды. Кристаллы III и IV содержат по два типа кристаллографически независимых молекул. Аксиальные углы CSbO в I, II, III, IV равны $175.32(14)^\circ$, $178.87(8)^\circ$, $178.56(13)^\circ$ и $178.33(10)^\circ$, $178.16(13)^\circ$ и $179.58(15)^\circ$ соответственно. Длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ и $\text{Sb}-\text{C}$ равны $2.333(3)$ и $2.106(4)$ – $2.151(5)$ Å в I; $2.340(2)$ и $2.101(2)$ – $2.154(3)$ Å в II; $2.364(3)$, $2.411(3)$ и $2.096(4)$ – $2.159(4)$ Å в III; $2.376(3)$, $2.367(3)$ и $2.105(4)$ – $2.161(4)$ Å в IV. Внутримолекулярные расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}$ с карбонильным атомом кислорода составляют $3.506(4)$ Å (I), $3.517(6)$ Å (II), $3.565(6)$ Å (III), $3.527(6)$ Å (IV), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O на ~ 0.2 Å. Вторые карбонильные атомы кислорода в кристаллах III и IV не участвуют в координации с центральным атомом металла.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пента-пара-толилсурьма, фторкарбоксилат, сольват, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X20040170

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы являются биологически активными веществами, активность которых зависит от типа арильного радикала при атоме металла и природы заместителей в карбоксилатных лигандах [1, 2].

Другие примеры практического использования карбоксилатов тетраарилсурьмы связаны с их фотокаталитической активностью [3] и эффективным использованием в качестве реагентов органического синтеза [4].

К настоящему времени известен ряд карбоксилатов тетраарилсурьмы [5–13], синтез которых осуществляли по реакции замещения из галогенидов тетраарилсурьмы и соли карбоновой кислоты [5–9] или карбоновой кислоты в присутствии триэтиламина [10] либо деарилированием пентаарилсурьмы карбоновыми кислотами и по реакции перераспределения лигандов из пентаарилсурьмы и дикарбоксилатов триарилсурьмы [11–14].

О получении и особенностях строения карбоксилатов тетраарилсурьмы с атомами фтора в карбоксилатных лигандах ранее не сообщалось.

В продолжение исследований особенностей синтеза и строения карбоксилатов тетраарилсурьмы нами получены дифторбромацетат тетрафенилсурьмы (I), гептафторбутанат тетрафенилсурьмы (II), пентафторпропанат тетра-пара-толилсурьмы (III) и гептафторбутанат тетра-пара-толилсурьмы (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I. Смесь 200 мг (0.394 ммоль) пентафенилсурьмы и 69 мг (0.394 ммоль) бромдифторуксусной кислоты в 20 мл бензола выдерживали в течение 24 ч при 20°C . После удаления растворителя твердый остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–октан (2 : 1 объемн.). Получили 227 мг (95%) светло-желтых кристаллов I, $t_{\text{разл}} = 104^\circ\text{C}$. ИК–спектр (ν , cm^{-1}): 3151, 3086, 3057, 3018, 2991, 1971, 1882, 1818, 1697, 1625, 1575, 1479, 1431, 1354, 1332, 1307, 1267, 1184,

1141, 1070, 997, 937, 813, 736, 729, 709, 692, 655, 607, 528, 459, 443.

	С	Н
Найдено, %:	51.58;	3.43.
Для $C_{26}H_{20}BrF_2O_2Sb$		
вычислено, %:	51.66;	3.31.

Аналогично синтезировали соединения II, III, IV.

Соединение II. Выход 90%, бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 107^\circ C$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3068, 3026, 2991, 1961, 1888, 1822, 1691, 1577, 1481, 1436, 1379, 1327, 1273, 1226, 1209, 1161, 1138, 1116, 1066, 1020, 997, 960, 927, 848, 808, 763, 734, 717, 692, 655, 638, 613, 590, 518, 468, 459, 451, 418.

	С	Н
Найдено, %:	52.19;	3.23.
Для $C_{28}H_{20}F_7O_2Sb$		
вычислено, %:	52.26;	3.11.

Соединение III. Выход 85%, бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 152^\circ C$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3024, 2924, 2868, 1707, 1591, 1495, 1449, 1395, 1375, 1317, 1209, 1190, 1169, 1139, 1065, 1024, 845, 800, 731, 700, 581, 573, 488, 417, 405.

	С	Н
Найдено, %:	57.25;	4.40.
Для $C_{31}H_{28}F_5O_2Sb$		
вычислено, %:	57.32;	4.31.

Соединение IV. Выход 88%, бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 155^\circ C$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3022, 2924, 2870, 1913, 1705, 1591, 1493, 1449, 1395, 1377, 1325, 1269, 1225, 1209, 1190, 1159, 1117, 1067, 1040, 1015, 962, 928, 844, 799, 762, 741, 718, 700, 648, 637, 585, 577, 542, 529, 466, 407.

	С	Н
Найдено, %:	54.67;	3.94.
Для $C_{32}H_{28}F_7O_2Sb$		
вычислено, %:	54.94;	4.00.

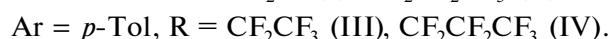
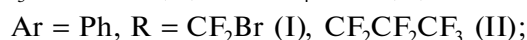
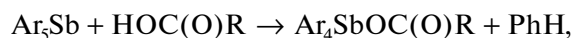
ИК-спектры соединений I–IV регистрировали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000–400 cm^{-1} (таблетки KBr).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов I–IV проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения прове-

дены по программам SMART и SAINT-Plus [15]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [16], OLEX2 [17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода определены геометрически по модели “наездника”. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1877553 (I), 1876829 (II), 1880007 (III), 1882043 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее эффективными способами синтеза карбоксилатов тетраарилсурьмы являются методы, основанные на реакциях пентаарилсурьмы с дикарбоксилатами триарилсурьмы [18] или карбоновой кислотой [19]. Преимущества данных методов синтеза – одностадийность, мягкие условия протекания реакций, высокий выход и чистота целевого продукта. Соединения I–IV, представляющие собой кристаллические соединения, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях, получали по методике, приведенной в работе [19].



По данным РСА, в соединениях I–IV атомы Sb имеют искаженную в разной степени тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными карбоксилатными лигандами в аксиальных позициях (рис. 1–4).

В кристаллах соединений III и IV присутствует по два типа кристаллографически независимых молекул (а и б). Аксиальные углы CSbO в I, II, III, IV равны $175.32(14)^\circ$, $178.87(8)^\circ$, $178.33(10)^\circ$ и $178.56(13)^\circ$, $178.16(13)^\circ$ и $179.58(15)^\circ$ соответственно. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют $355.62(17)^\circ$ (I), $355.37(10)^\circ$ (II), $355.18(13)^\circ$ (IIIa) и $353.65(13)^\circ$ (IIIб), $354.06(13)^\circ$ (IVa) и $354.85(13)^\circ$ (IVб). Атом Sb в I, II, III и IV выходит из плоскости [C₃] в сторону аксиального атома углерода на 0.257, 0.263, 0.270 и 0.310, 0.300, 0.279 \AA соответственно, однако аксиальные арильные заместители по сравнению с экваториальными лигандами более удалены от центрального атома (2.151(5), 2.154(3), 2.171(3) и 2.159(4), 2.161(4), 2.154(4) \AA). Плоские арильные кольца в структурах I–IV развернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы свести к минимуму внутри- и межмолекулярные контакты.

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

Параметр	I	II	III	IV
<i>M</i>	604.08	643.19	1298.57	1398.59
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
<i>T</i> , К	293.15	293.15	293.15	293.15
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	12.816(12)	10.088(5)	12.868(9)	10.361(4)
<i>b</i> , Å	10.986(12)	17.296(7)	12.966(6)	15.949(8)
<i>c</i> , Å	17.706(16)	15.780(7)	17.998(9)	19.633(9)
α , град	90.00	90.00	85.356(18)	80.79(3)
β , град	102.45(2)	105.361(15)	86.58(2)	79.549(17)
γ , град	90.00	90.00	89.37(2)	83.569(15)
<i>V</i> , Å ³	2434(4)	2655(2)	2988(3)	3138(2)
<i>Z</i>	4	4	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.648	1.609	1.443	1.480
μ , мм ⁻¹	2.810	1.112	0.980	0.947
<i>F</i> (000)	1184.0	1272.0	1304.0	1400.0
Размер кристалла, мм	0.33 × 0.14 × 0.1	0.56 × 0.32 × 0.24	0.61 × 0.59 × 0.35	0.39 × 0.26 × 0.21
2 θ , град	5.76–43.12	5.84–73.04	5.7–65.14	5.9–59.28
Интервалы индексов отражений	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Всего отражений	19325	85941	189242	169068
Независимых отражений	2798 (<i>R</i> _{int} = 0.0277)	12980 (<i>R</i> _{int} = 0.0405)	20883 (<i>R</i> _{int} = 0.1371)	17662 (<i>R</i> _{int} = 0.0568)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2500	8307	14186	11423
Число уточняемых параметров	289	344	712	765
<i>GOOF</i>	1.052	1.037	1.084	1.043
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0279, <i>wR</i> ₂ = 0.0656	<i>R</i> ₁ = 0.0459, <i>wR</i> ₂ = 0.1063	<i>R</i> ₁ = 0.0627, <i>wR</i> ₂ = 0.1390	<i>R</i> ₁ = 0.0580, <i>wR</i> ₂ = 0.1474
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0691	<i>R</i> ₁ = 0.0862, <i>wR</i> ₂ = 0.1236	<i>R</i> ₁ = 0.0971, <i>wR</i> ₂ = 0.1638	<i>R</i> ₁ = 0.0975, <i>wR</i> ₂ = 0.1732
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.78/–1.09	0.62/–0.63	0.69/–0.82	1.30/–0.69

Среднее значение длин экваториальных связей Sb–C в соединении I (2.120(3) Å) несколько меньше, чем в II, III, IV (2.121(3), 2.124(3), 2.123(4) Å), что можно объяснить пониженной концентрацией электроотрицательных атомов фтора в карбоксильном заместителе соединения I по сравнению с производными II–IV. Расстояние Sb–O в молекуле I (2.333(3) Å), очевидно, по этой же причине меньше наблюдаемых значений в II (2.340(2) Å),

III (2.364(4) и 2.411(3) Å), IV (2.376(3) и 2.367(3) Å). Внутримолекулярные расстояния Sb...O с карбонильным атомом кислорода в молекулах I (3.506(5) Å), II (3.517(6) Å), IIIa (3.565(6) Å), IVa (3.527(7) Å) примерно одинаковы и меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O (3.7 Å [20]), что указывает на координацию центрального атома с карбонильным атомом кислорода. Вторые карбонильные атомы кислорода в кристаллах

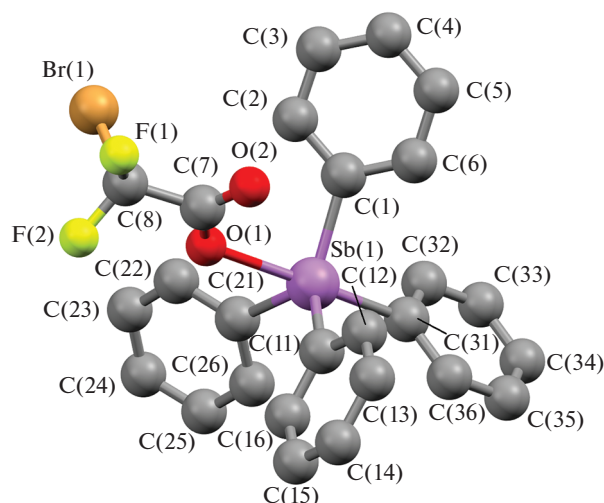


Рис. 1. Общий вид молекулы I.

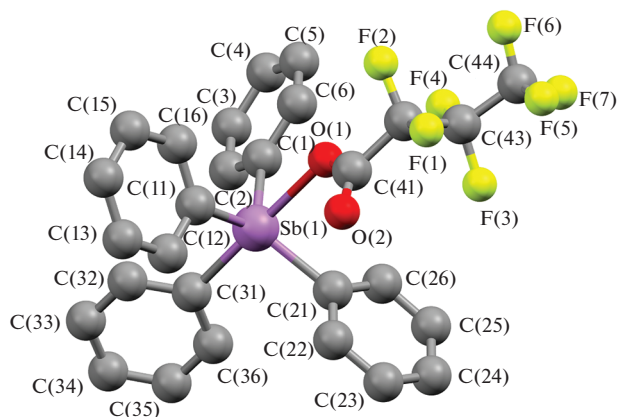


Рис. 2. Общий вид молекулы II.

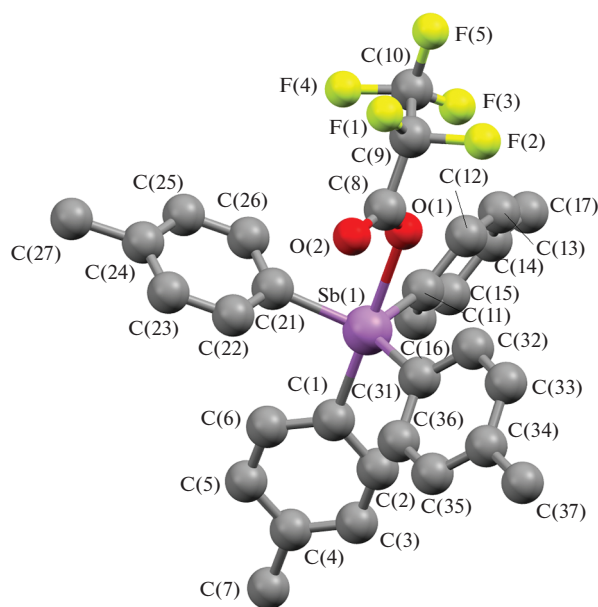


Рис. 3. Общий вид молекулы IIIа.

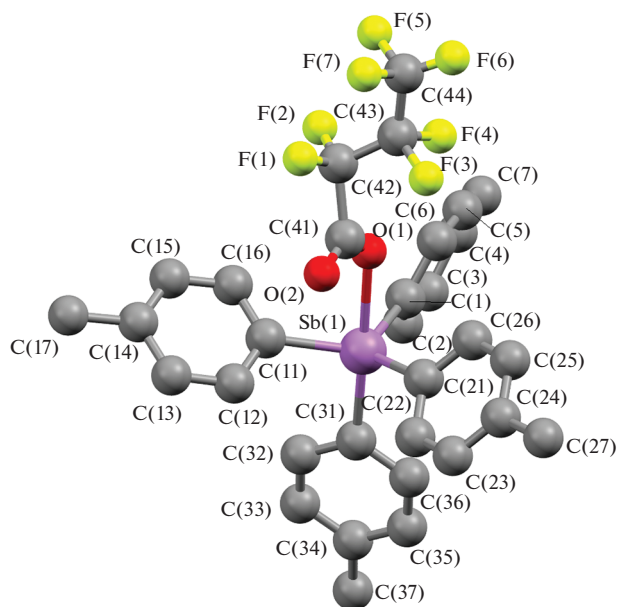
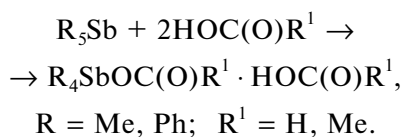


Рис. 4. Общий вид молекулы IVа.

III и IV не участвуют в координации с центральным атомом металла.

Известно, что карбоксилаты тетраарилсурьмы являются прекурсорами для синтеза другого типа комплексов с шестикординированным атомом сурьмы [19].



О выделении подобного сольвата с азотной кислотой, полученного по реакции пентафенилсурьмы с избыточным количеством кислоты, сообщалось в [21].

По данным РСА, в полученных сольватах нет свободного гидроксила, но присутствуют сильные водородные связи O...H—O [21, 22].

Предполагая получить подобные аддукты с карбоксилатами тетраарилсурьмы I–IV, исследовали реакции I–IV с перечисленными выше фторсодержащими кислотами, однако из реакционной смеси мы неизменно выделяли только исходные вещества.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 153. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.006>
2. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 16733.
<https://doi.org/10.1039/C3DT51382C>
3. *Zhang X.Y., Cui L.S., Zhang X. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. P. 742.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
4. *Гуцин А.В., Грунова Е.В., Моисеев Д.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 6. С. 1302.
5. *Quan L., Yin H.-D., Cui J.-C. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. № 23. P. 3708.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.040>
6. *Wen L., Yin H., Li W. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. № 4. P. 676.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.11.022>
7. *Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2001. V. 15. P. 639.
<https://doi.org/10.1002/aoc.200>
8. *Ma Y.-Q., Li J.-S., Xuan Z.-A. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 620. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00799-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00799-3)
9. *Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C. et al.* // *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 2919.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.065>
10. *Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 2176.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012>
11. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 7. P. 905. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 7. С. 925.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361707021X>
12. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. № 2. P. 109. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С.* // *Коорд. химия.* 2014. Т. 40. № 2. С. 108. <https://doi.org/10.7868/S0132344X14020108>] <https://doi.org/10.1134/S1070328414020109>
13. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 465. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 4. С. 525.]
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15040236>
<https://doi.org/10.1134/S0036023615040221>
14. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 9. P. 1138. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанов Ю.О.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 64. № 9. С. 957.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619090195>
15. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
16. 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.
17. *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>
18. *Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др.* // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. Вып. 10. С. 1755.
19. *Schmidbaur H., Mitschke K.H.* // *Angew. Chem.* 1971. № 83. P. 149.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19713860204>
20. *Batsanov S.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694.
21. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 7. P. 1110. [*Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 7. С. 1194.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023608070206>
22. *Bone S.P., Sowerby D.B.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1989. V. 45. P. 23.
<https://doi.org/10.1080/10426508908046072>