

## РЕАКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИС(2-МЕТОКСИ-5-ХЛОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ С ТРИФТОРПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

О.А. Хайбуллина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействие *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с 3,3,3-трифторпропионовой кислотой в присутствии *пероксида водорода* (1:2:1 мол.) в эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием *бис*(3,3,3-трифторпропионато)*трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы [(MeO-2)(Cl-5)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2**). В ИК-спектре дикарбоксилата **2**, снятого на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения карбонильных групп, смещенные в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектром исходной кислоты. По данным РСА, проведенным на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker при 293 К, для соединения **1** кристаллографические параметры элементарной ячейки следующие: размер кристалла 0,23×0,21×0,08 мм<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>/n, *a* = 8,883(7), *b* = 21,184(15), *c* = 13,642(15) Å, β = 107,34(3)°, *V* = 2451(4) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>выч</sub> = 1,587 г/см<sup>3</sup>, *Z* = 4. Для кристалла соединения **2** размер кристалла 0,3×0,25×0,08 мм<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c, *a* = 12,00(5), *b* = 16,81(7), *c* = 16,30(9) Å, β = 108,3(3)°, *V* = 3121(25) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>выч</sub> = 1,704 г/см<sup>3</sup>, *Z* = 4. Атом сурьмы в **2** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Угол OSbO 174,2(5)°, суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 360°, аксиальные связи Sb–O 2,073(15), 2,092(15) Å и экваториальные связи Sb–C 2,05(2), 2,065(19), 2,13(2) Å близки к сумме ковалентных радиусов атомов. Внутримолекулярные расстояния Sb⋯OMe (3,035(3), 3,037(3), 2,992(4) Å (**1**), 3,03(2), 3,119(17), 3,147(19) Å (**2**)) и Sb⋯O=C для соединения **2** (3,232(19), 2,99(2) Å) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

**Ключевые слова:** *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, 3,3,3-трифторпропионочная кислота, дикарбоксилат, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

В основе одного из распространенных способов получения арильных производных пятивалентной сурьмы Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> лежит реакция окислительного присоединения с участием триарильных соединений сурьмы и НХ-кислот в присутствии окислителей, которая была впервые апробирована на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [1]. По этой же схеме синтезированы и дикарбоксилаты три(*мета*-толил)сурьмы [2], трифенилсурьмы [3–5], *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [6–8], *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [9–12]. Взаимодействие триарилсурьмы с различными карбоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию соответствующих дикарбоксилатов триарилсурьмы с высоким выходом, например, *трис*(3-фторфенил)сурьмы [13, 14] и *трис*(4-фторфенил)сурьмы [15–17].

С целью изучения арильных производных высококоординированной сурьмы(III) нами получена *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, синтез которой ранее был описан в [18], однако в настоящей работе было уточнено ее строение. Развивая дальнейшие исследования реакций окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, в арильных лигандах которой содержатся различные функциональные группы, проведена реакция *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с 3,3,3-трифторпропионовой кислотой в присутствии пероксида водорода.

### Экспериментальная часть

Соединения **1**, **2** синтезировали по описанной в [18] методике.

**Синтез *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (**1**).** Бесцветные кристаллы с т. пл. 178 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3088, 3045, 2997, 2960, 2937, 2837, 2517, 2036, 1863, 1570, 1463, 1431, 1377, 1286, 1261, 1234, 1178, 1141, 1101, 1045, 1020, 887, 812, 802, 732, 715, 692, 673, 638, 545, 528, 441. Найдено: С 49,10; Н 3,63 %. С<sub>24</sub>Н<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Sb. Вычислено: С 49,19; Н 3,59 %.

## Химия элементоорганических соединений

### Синтез бис(3,3,3-трифторпропионато)трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (2).

Бесцветные кристаллы с т. пл. 167 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3446, 3107, 3093, 3074, 3008, 2943, 2848, 2536, 2308, 2069, 2027, 1662, 1581, 1479, 1442, 1415, 1384, 1361, 1342, 1311, 1284, 1269, 1255, 1234, 1180, 1143, 1124, 1109, 1051, 1016, 939, 923, 891, 879, 854, 817, 744, 709, 680, 671, 665, 603, 534, 445. Найдено: С 40,32; Н 2,86 %. Для  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{F}_6\text{Cl}_3\text{Sb}$  вычислено: С 40,51; Н 2,77 %.

ИК-спектры соединений **1**, **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов полученных соединений был проведен с помощью автоматического четырехклучного дифрактометра D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, обработка данных и уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения были выполнены с использованием программы SMART SAINT-Plus. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC и OLEX2. Полученные структуры расшифровались прямым методом и уточнялись методом наименьших квадратов (МНК) сначала в изотропном, а после в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Кристаллы соединения **1**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Sb}$ ,  $M = 585,51 \text{ г/моль}$ ;  $a = 8,883(7)$ ,  $b = 21,184(15)$ ,  $c = 13,642(15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,34(3)^\circ$ ,  $V = 2451(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,587 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Измерено всего 20335 отражений, из них 3765 независимых отражений,  $\mu = 1,476 \text{ мм}^{-1}$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1 0,0376$  и  $wR_2 0,0547$  (по всем рефлексам),  $R_1 0,0245$  и  $wR_2 0,0505$  (по рефлексам  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ).

Кристаллы соединения **2**:  $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Cl}_3\text{Sb}$ ,  $M = 922,98 \text{ г/моль}$ ;  $a = 12,00(5)$ ,  $b = 16,81(7)$ ,  $c = 16,30(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,3(3)^\circ$ ,  $V = 3121(25) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,704 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ . Измерено всего 141483 отражений, 12853 независимых отражений,  $\mu = 0,858 \text{ мм}^{-1}$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1 0,0422$  и  $wR_2 0,0693$  (по всем рефлексам),  $R_1 0,0295$  и  $wR_2 0,0647$  (по рефлексам  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ).

Основные длины связей и валентные углы соединений **1**, **2** приведены в таблице.

Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах **1,2**

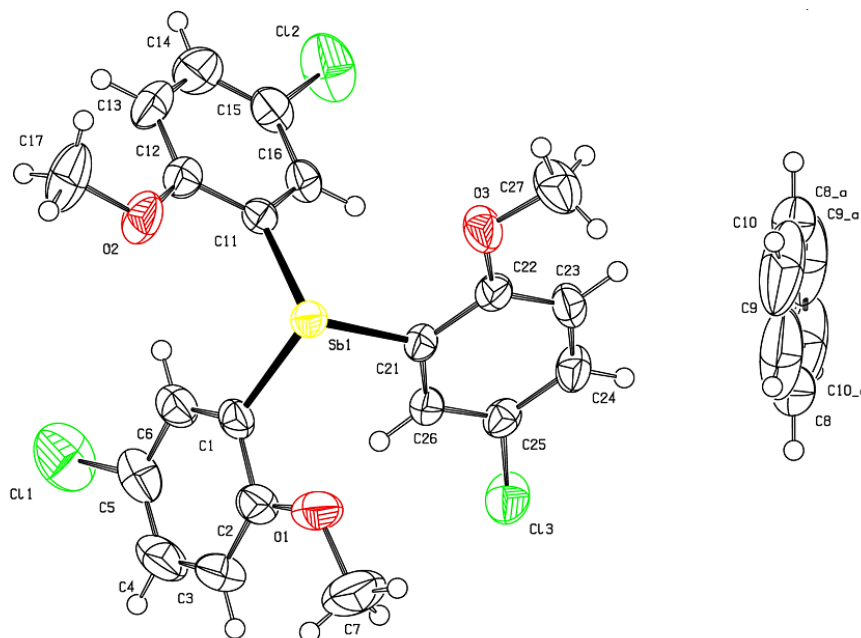
Связь	$d$ , $\text{Å}$	Угол	$\omega$ , град.
1			
Sb(1)–C(1)	2,155(4)	C(1)Sb(1)C(11)	94,70(12)
Sb(1)–C(11)	2,164(3)	C(21)Sb(1)C(1)	92,08(11)
Sb(1)–C(21)	2,160(3)	C(21)Sb(1)C(11)	94,59(12)
Cl(1)–C(5)	1,756(4)	C(2)O(1)C(7)	117,8(3)
Cl(2)–C(15)	1,746(3)	C(12)O(2)C(17)	118,6(3)
Cl(3)–C(25)	1,747(3)	C(22)O(3)C(27)	118,2(3)
O(1)–C(2)	1,373(4)	C(2)C(1)Sb(1)	115,9(2)
O(1)–C(7)	1,424(4)	C(6)C(1)Sb(1)	125,6(2)
O(2)–C(12)	1,373(4)	C(12)C(11)Sb(1)	117,4(2)
O(2)–C(17)	1,423(4)	C(16)C(11)Sb(1)	124,1(2)
O(3)–C(22)	1,367(4)	C(22)C(21)Sb(1)	116,9(2)
O(3)–C(27)	1,422(4)	C(26)C(21)Sb(1)	124,9(2)
2			
Sb(1)–O(1)	2,073(15)	O(1)Sb(1)O(3)	174,2(5)
Sb(1)–O(3)	2,092(15)	O(1)Sb(1)C(1)	86,8(6)
Sb(1)–C(1)	2,13(2)	O(3)Sb(1)C(1)	88,4(6)
Sb(1)–C(11)	2,065(19)	C(11)Sb(1)O(1)	89,6(8)
Sb(1)–C(21)	2,05(2)	C(11)Sb(1)O(3)	95,9(8)
Cl(1)–C(5)	1,69(2)	C(11)Sb(1)C(1)	125,9(8)
Cl(2)–C(15)	1,71(2)	C(21)Sb(1)O(1)	92,8(7)
Cl(3)–C(25)	1,75(2)	C(21)Sb(1)O(3)	86,4(7)
O(1)–C(8)	1,26(3)	C(21)Sb(1)C(1)	116,6(8)
O(3)–C(18)	1,30(3)	C(21)Sb(1)C(11)	117,5(8)
O(2)–C(8)	1,21(2)	C(8)O(1)Sb(1)	124,7(13)
O(4)–C(18)	1,20(2)	C(18)O(3)Sb(1)	118,6(11)

## Обсуждение результатов

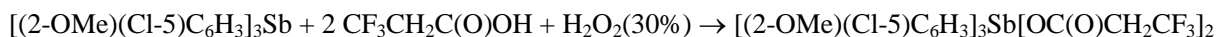
Арильные соединения сурьмы находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Известны органические соединения пятивалентной сурьмы, применяющиеся в качестве реагентов тонкого органического синтеза или катализаторов в реакциях карбоксилирования аминов, конденсации оксиранов, синтеза тиокарбоновых кислот и их производных. Также органические соединения сурьмы(V) используют для синтеза сложных эфиров, кетонов и непредельных спиртов. Известна биологическая активность соединений сурьмы, в частности их антибактериальная активность, подавление роста опухолевых клеток. Подробно изучены и структурно охарактеризованы арильные соединения сурьмы относительно простого строения, в которых координационное число центрального атома может достигать 6, 7. Однако малоизученными остаются сурьмаорганические производные, арильные заместители в которых имеют потенциальные координирующие центры. Между тем эти соединения заслуживают пристального внимания и подробного изучения.

Одним из таких соединений является *трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьма* [19], из которой получен ряд соединений, обладающих полезными свойствами [20–23] и полученная совсем недавно *трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма* [18]. Строение последнего соединения, полученного по описанной в [18] методике, было уточнено в настоящей работе.

По данным РСА (табл. 1), в кристалле соединения **1** атомы сурьмы в первом приближении имеют тригональное окружение лигандов и неподеленную электронную пару (рис. 1). Соединение **1** изоструктурно *трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьме* [24]. Длины связей Sb–C равны 2,155(4), 2,164(3) и 2,160(3) Å, а валентные углы CSbC составляют 94,70(12), 92,08(11), 94,59(12)°. С учетом координации атомов кислорода метоксигрупп к атому металла (внутримолекулярные расстояния Sb⋯ОМе 3,035(3), 3,037(3) и 2,992(4) Å) его координационное число возрастает до 6. Внутримолекулярные контакты приводят к уменьшению валентных углов в соединении **1** по сравнению с молекулами трифенил- и три(4-метилфенил)сурьмы (95,52–97,36 [25] и 97,31° [26], соответственно), в которых такие контакты отсутствуют. В молекуле *трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы* валентные углы и расстояния Sb⋯O { $\omega = 92,19(6)$ ,  $94,23(6)$ ,  $94,52(6)^\circ$ ,  $d = 2,985(1)$ ,  $3,051(1)$ ,  $3,052(1)$  Å [24]} близки к найденным для соединения **1**.

Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**

Показано, что *трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма* реагирует с 3,3,3-трифторпропионовой кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире с образованием *бис(3,3,3-трифторпропионато)трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы* (**2**) с выходом 92 %:



## Химия элементоорганических соединений

В ИК-спектре соединения **2** присутствует полоса, относящаяся к валентным колебаниям карбонильных групп –  $1662\text{ см}^{-1}$ , смещенная в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектром исходной кислоты [27].

По данным РСА, в полученном соединении **2** атом Sb находится в экваториальной плоскости и имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 2).

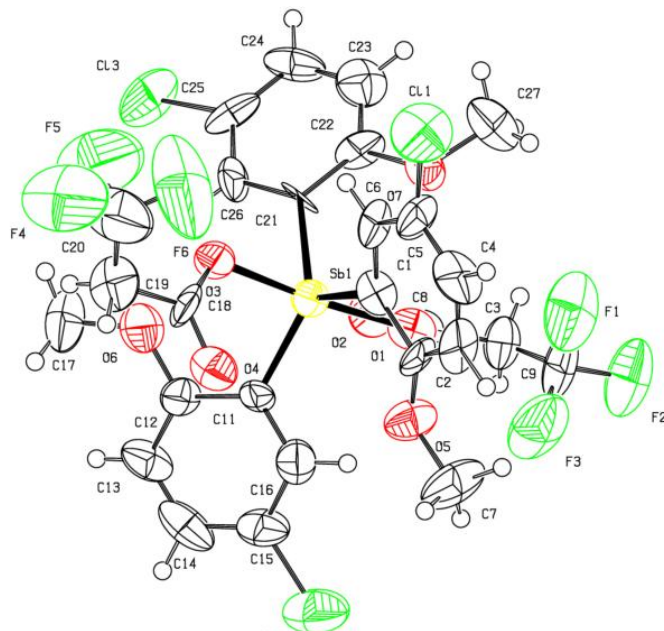


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **2**

Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости составляет  $360^\circ$ . Отклонение атома сурьмы от экваториальной плоскости составляет  $0,009\text{ \AA}$ . Плоские фенильные кольца в структуре развернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы свести к минимуму внутри- и межмолекулярные контакты. Аксиальный угол OSbO составил  $174,2(5)$ . Аксиальные связи Sb–O  $2,073(15)$ ,  $2,092(15)$  и экваториальные связи Sb–C  $2,05(2)$ ,  $2,065(19)$  и  $2,13(2)\text{ \AA}$  близки к сумме ковалентных радиусов атомов. Внутримолекулярные расстояния Sb $\cdots$ O=C ( $3,03(2)$ ,  $3,119(17)$ ,  $3,147(19)\text{ \AA}$ ) и Sb $\cdots$ OME ( $3,232(19)$ ,  $2,99(2)\text{ \AA}$ ) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

В полученном дикарбоксилате триарилсурьмы координационное число металла повышается за счет внутримолекулярных взаимодействий Sb $\cdots$ O.

### Вывод

Таким образом, из треххлористой сурьмы и 2-метокси-5-хлорфениллития синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма и исследовано ее взаимодействие с 3,3,3-трифторпропионовой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мол.) в эфире, приводящее к образованию *бис*(3,3,3-трифторпропионато)*трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (**2**) с выходом 92%. В молекулах **2** атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях, при этом координационное число атома металла повышается до десяти (5+5).

### Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

## Литература

1. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonyl Diacetate 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-адамантанкарбоксилата) три-*m*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1125–1128.
3. Синтез и строение дикротоната трифенилсурьмы / А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1. – С. 86–90.
4. Синтез и строение бис(1-адамантанкарбоксилато)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
5. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, O.S. Kalistratova et al. // Struct. Chem. – 2016. – V. 27, № 1. – P. 357–365. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x.
6. Синтез и строение дифторида, дихлорида и дибензоата трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общей химии. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 1999–2006.
7. Синтез и строение дикарбоксилатов и диароксидов трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1129–1135.
8. Синтез и строение бис(4-метилбензоата) трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общей химии. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 1789–1792.
9. Синтез и особенности строения бис(циклопропанкарбоксилата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общей химии. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 1646–1649.
10. Синтез и особенности строения бис(2-нитробензоата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
11. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(моногалогенацетатов) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Д.С. Толстогузов // Журн. общей химии. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 1516–1522.
12. Шарутин, В.В. Синтез и особенности строения дикарбоксилатов трис(5-бром,2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 481–486. DOI: 10.7868/S0044457X14040217. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
13. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенил)сурьмы: (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5, CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>Cl, CH=CHPh / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2018. – Т. 44, № 5. С. 333–339. DOI: 10.1134/S0132344X18050109.
14. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенил)сурьмы: (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>Cl, Ph, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-4, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // Журн. неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.
15. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы: (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = CH<sub>2</sub>I, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Изв. АН. Серия хим. – 2017. – № 4. – С. 707–710.
16. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты трис(4-фторфенил)сурьмы (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-цикло / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232.
17. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1366–1370.
18. Шарутин, В.В. Трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма: синтез и реакции окислительного присоединения / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 10. – С. 1577–1582. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.

19. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.

20. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.

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

22. Шарутин, В.В. Окисление *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом. Строение сольвата [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbO]<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, 12. – С. 1631–1634. DOI: 10.7868/S0044457X15120211.

23. Артемьева, Е.В. Синтез и строение комплексов Ar<sub>3</sub>Sb(ONCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2)<sub>2</sub> · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Ar<sub>3</sub>Sb(ONCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-3)<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и Ar<sub>3</sub>Sb(OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)<sub>2</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OMe-2-Br-5) / Е.В. Артемьева, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 11. – С. 1184–1190. DOI: 10.1134/S0044457X19110035.

24. Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Some Triarylantimony Di(N-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // Heteroat. Chem. – 2004. – V. 15, № 1. – P. 32–36. DOI:10.1002/hc.10208.

25. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2011. – V. 14, № 10. – P. 1616–1621. DOI:10.1016/j.inoche.2011.06.023.

26. Wen, L. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V) // L. Wen, H. Yin, C. Wang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2009. – V. 65, № 11. – P. m1442–m1442. DOI:10.1107/S160053680904358X.

27. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

**Хайбуллина Ольга Андреевна** – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: khaybullina.olga@gmail.com

Поступила в редакцию 4 декабря 2020 г.

DOI: 10.14529/chem210104

## THE OXIDATIVE ADDITION REACTION OF *TRIS*(2-METHOXY-5-CHLORINEPHENYL)ANTIMONY WITH TRIFLUOROPROPIONIC ACID

**O.A. Khaybullina**, Olga29041999@yandex.ru  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of *tris*(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony with 3,3,3-trifluoropropionic acid in the presence of hydrogen peroxide (1:2:1 mol) in ether proceeds according to the oxidative addition reaction scheme with the formation of *bis*(3,3,3-trifluoropropionyl)*tris*(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony [(MeO-2)(Cl-5)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. The IR spectra of compound **2**, recorded on a Shimadzu IRAffinity-1S Fourier transform IR spectrometer in a KBr pellet in the region of 4000–400 cm<sup>-1</sup>, contain absorption bands of carbonyl groups, which are shifted to the low-frequency vibration region in comparison with the IR spectra of the initial acids. 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: crystal size 0.23×0.21×0.08 mm<sup>3</sup>, space group

$P2_1/n$ ,  $a = 8.883(7)$ ,  $b = 21.184(15)$ ,  $c = 13.642(15)$  Å,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 107.34(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2451(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 1.587$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; crystal **2** has the following crystallographic parameters of the unit cell:  $0.3 \times 0.25 \times 0.08$  mm<sup>3</sup>,  $P2_1/c$ ,  $a = 12.00(5)$ ,  $b = 16.81(7)$ ,  $c = 16.30(9)$  Å,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 108.3(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 3121(25)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 1.704$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The antimony atom in **2** has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with carboxylate ligands in axial positions. The OSbO angles are  $174.2(5)^\circ$ , the sums of the CSbC angles in the equatorial plane are  $360^\circ$ , the axial Sb–O bonds equal  $2.073(15)$ ,  $2.092(15)$  Å, and the equatorial Sb–C bonds equal  $2.05$ – $2.13$  Å, which is close to the sum of the covalent radii of the atoms. The intramolecular Sb⋯Ome distances ( $3.035(3)$ ,  $3.037(3)$ ,  $2.992(4)$  Å (**1**),  $3.03(2)$ ,  $3.119(17)$ ,  $3.147(19)$  Å (**2**)), as well as Sb⋯Ome for compound **2** ( $3.232(19)$ ,  $2.99(2)$  Å), are much smaller than the sum of the van der Waals radii of atoms.

**Keywords:** tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony, 3,3,3-trifluoropropionic acid, dicarboxylate, preparation, structure, 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, Triphenylantimony Diacetate and Pentaphenylantimony. *Ohio J. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
2. Shaturin V.V., Shaturina O.K., Senchurin V.S., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tri-*m*-tolylantimony Bis(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, pp. 1060–1063. DOI: 10.1134/S0036023611070242.
3. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhoviykh R.A., Somov N.V., Shashkin D.V., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dicrotonate]. *Vestnik of Lobachevsky University of izhni Novgorod*, 2013, no. 1, pp. 86–90. (in Russ.)
4. 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. 8, pp. 1242–1248. DOI: 10.1134/S0036023608080160.
5. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes. *Struct. Chem.*, 2016, vol. 27, no. 1, pp. 357–365. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x.
6. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Akulova E.V. Synthesis and Structure of Tris(4-N,N-dimethylaminophenyl)antimony(V) Difluoride, Dichloride, and Dibenzoate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, vol. 78, no. 12, pp. 2344–2352. DOI: 10.1134/S1070363208120098.
7. Shaturin V.V., Senchurin V.S., Shaturina O.K., Chagarova O.V. Synthesis and Structure of Tris(4-N,N-dimethylaminophenyl) Antimony(V) Dicarboxylates and Diaroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1064–1070. DOI: 10.1134/S0036023611070254.
8. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Synthesis and Structure of Tris(4-N,N-dimethylaminophenyl)antimony Bis(4-methyl benzoate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 11, pp. 2242–2245. DOI: 10.1134/s1070363211110053.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. Synthesis and Structural Features of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony Bis (cyclopropanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 10, pp. 1665–1668. DOI: 10.1134/S1070363212100064.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Zelevets L.E. Tris(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony Bis(2-nitrobenzoate): Synthesis and Specific Features of the Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 781–784. DOI: 10.1134/S1070328411090089.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. Synthesis and Structure of Bis(monohaloacetates) of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 9, pp. 1754–1760. DOI: 10.1134/S1070363214090199.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structural Features of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony Dicarboxylates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 4, pp. 326–331. DOI: 10.1134/S0036023614040202.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of Tris(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates: (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5, CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>Cl, CH=CHPh]]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 333–339. (in Russ.). DOI: 10.1134/S0132344X18050109.

14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>Cl, Ph, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-4, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenylantimony) Dicarboxylates: (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = CH<sub>2</sub>I, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 707–710. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>, or cyclo- C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 8, pp. 1902–1906. DOI: 10.1134/s107036321608020x.
18. 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. 1577–1582. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.
19. 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. 1561–1564. DOI: 10.1134/s0036023611100196.
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. 2-Methoxy-5-bromophenyl Antimony Compounds. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 10, pp. 2102–2105. DOI: 10.1134/S1070363211100100.
21. 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.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Oxidation of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with *Tert*-butylhydroperoxide: Structure of the Solvate [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbO]<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 12, pp. 1491–1494. DOI: 10.1134/s0036023615120219.
23. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Complexes Ar<sub>3</sub>Sb(ONCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2)<sub>2</sub> · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Ar<sub>3</sub>Sb(ONCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-3)<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and Ar<sub>3</sub>Sb(OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)<sub>2</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OMe-2-Br-5): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 11, pp. 1410–1417. DOI: 10.1134/s0036023619110032.
24. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Some Triarylantimony Di(N-phenylglycinates). *Heteroat. Chem.*, 2004, vol. 15, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
25. Hong M., Yin H.-D., W.-K. Li, You X.-Y. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups. *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, vol. 14, no. 10, pp. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
26. Wen L., Yin H., Wang C. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, vol. 65, no. 11, pp. m1442–m1442. DOI: 10.1107/S160053680904358X.
27. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012. 55 p.

Received 4 December 2020

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Хайбуллина, О.А. Реакция окислительного присоединения *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с трифторпропионовой кислотой / О.А. Хайбуллина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 39–46. DOI: 10.14529/chem210104

### FOR CITATION

Khaybullina O.A. The Oxidative Addition Reaction of *Tris*(2-Methoxy-5-Chlorophenyl)Antimony With Trifluoropropionic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 1, pp. 39–46. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210104