

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) И БИС(ДИБРОМФТОРАЦЕТАТА) ТРИС(3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

В.С. Сенчури́н, Д.М. Филимонова, В.Е. Хроменко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и дибромфторуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) получены *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**1**) и *бис*(дибромфторацетат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [C₃₄H₃₀F₂O₆S₂Sb, *M* 777,45; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 10,634(18), *b* = 11,38(2), *c* = 14,31(3) Å; $\alpha = 90,51(8)$ град., $\beta = 90,35(11)$ град., $\gamma = 112,79(5)$ град.; *V* = 1596(5) Å³; размер кристалла 0,5 × 0,48 × 0,17 мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 30473; независимых отражений 8318; *R*_{int} 0,0920; GOOF 1,894; *R*₁ = 0,1699, *wR*₂ = 0,4237; остаточная электронная плотность 6,78/-5,48 е/Å³] и **2** [C₂₂H₁₂O₄F₇SbBr₂, *M* 754,89; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 8,98(3), *b* = 10,41(2), *c* = 14,92(3) Å; $\alpha = 90,77(7)$ град., $\beta = 90,73(9)$ град., $\gamma = 113,95(10)$ град.; *V* = 1275(5) Å³; размер кристалла 0,65 × 0,32 × 0,14 мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 14$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 61066; независимых отражений 8511; *R*_{int} 0,0863; GOOF 1,983; *R*₁ = 0,1529, *wR*₂ = 0,4647; остаточная электронная плотность 4,41/-3,48 е/Å³] атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbO равны 178,2(3)° (**1**) и 174,0(4)° (**2**); сумма углов CSbC в экваториальной плоскости 360°. Длины связей Sb–O 2,108(9), 2,111(8) Å (**1**) и 2,124(12), 2,131(12) Å (**2**); интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,090(11)–2,21(3) Å и 2,090(14)–2,096(16) Å. Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми водородными связями типа O···H 2,53–2,70 Å (**1**) и 2,57–2,60 Å (**2**), F···H 2,46–2,59 Å (**1**) и Br···H 3,02 Å (**2**). В **2** также наблюдаются короткие контакты C···F между арильными лигандами соседних молекул 3,079 и 3,085 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2055553, 2055764; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: *трис*(3-фторфенил)сурьма, 2,5-диметилбензолсульфоновая кислота, дибромфторуксусная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Производные пятивалентной сурьмы общей формулы Ar₃SbX₂, где в качестве арильного лиганда чаще выступает фенильный и толильный, а X – остаток разнообразных ОН-кислот, представлены широким рядом соединений [1]. Структурные особенности таких соединений подробно рассмотрены в [2, 3].

Производные сурьмы, содержащие в арильном лиганде атом фтора, изучены в меньшей степени. К настоящему моменту структурно охарактеризован ряд дикарбоксилатов триарилсурьмы, содержащих атомы фтора в арильных лигандах в *пара*- [4–8] и *мета*- [9–12] положениях, а также диароксидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы [13, 14] и диоксиматов *трис*(3-фторфенил)- [15, 16] и *трис*(4-фторфенил)сурьмы [15]. Также по реакции обмена между *бис*(пентахлорфеноксом) *трис*(3-фторфенил)сурьмы и дихлоридом *трис*(3-фторфенил)сурьмы получен смешаннолигандный хлоро(пентахлорфеноксид) *трис*(3-фторфенил)сурьмы [17].

В настоящей работе рассматриваются синтез и особенности строения *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) и *бис*(дибромфторацетата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, полученных по реакции окислительного присоединения из *трис*(3-фторфенил)сурьмы, соответствующей кислоты и *трет*-бутилгидропероксида.

Экспериментальная часть

Синтез бис(2,5-диметилбензолсульфоната) трис(3-фторфенил)сурьмы (1). Смесь 0,217 г (0,53 ммоль) трис(3-фторфенил)сурьмы, 0,198 г (1,06 ммоль) 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты и 0,073 г (0,53 ммоль) 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида в 20 мл диэтилового эфира выдерживали в открытом стакане при температуре 20 °С 24 часа. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Получили 0,316 г (76 %) неокрашенных кристаллов соединения **1** с т. пл. 178 °С. ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 3030, 1587, 1577, 1492, 1473, 1390, 1315, 1284, 1157, 1089, 1064, 1031, 898, 866, 829, 518, 432.

По аналогичной методике, из трис(3-фторфенил)сурьмы, дибромфторуксусной кислоты и трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) получен с выходом 81 % бис(дибромфторацетат) трис(3-фторфенил)сурьмы (**2**) неокрашенные кристаллы, т. пл. 129,5 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3062, 1716, 1589, 1577, 1519, 1475, 1350, 1305, 1141, 1089, 1060, 856, 819, 561, 540, 520, 430.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экви}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₃₄ H ₃₀ F ₂ O ₆ S ₂ Sb	C ₂₂ H ₁₂ O ₄ F ₇ SbBr ₂
<i>M</i>	777,45	754,89
<i>T</i> , К	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,634(18)	8,98(3)
<i>b</i> , Å	11,38(2)	10,41(2)
<i>c</i> , Å	14,31(3)	14,92(3)
α , град.	90,51(8)	90,77(7)
β , град.	90,35(11)	90,73(9)
γ , град.	112,79(5)	113,95(10)
<i>V</i> , Å ³	1596(5)	1275(5)
<i>Z</i>	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,618	1,966
μ , мм ⁻¹	1,058	4,294
<i>F</i> (000)	784,0	720,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,5 × 0,48 × 0,17	0,65 × 0,32 × 0,14
Область сбора данных по θ , град.	5,7–64,66	4,28–65,68
Интервалы индексов отражений	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Измерено отражений	30473	61066
Независимых отражений	8318	8511
<i>R</i> _{int}	0,0920	0,0863
Переменных уточнения	419	325

Параметр	1	2
GOOF	1,894	1,983
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1699,$ $wR_2 = 0,4237$	$R_1 = 0,1529,$ $wR_2 = 0,4647$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2325,$ $wR_2 = 0,4695$	$R_1 = 0,1769,$ $wR_2 = 0,4737$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	6,78/–5,48	4,41/–3,48

Таблица 2

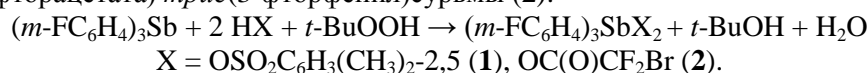
Длины связей и валентные углы в 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Sb(1)–O(1)	2,111(8)	O(1)Sb(1)O(4)	178,2(3)
Sb(1)–O(4)	2,108(9)	C(1)Sb(1)C(11)	123,0(5)
Sb(1)–C(1)	2,21(3)	C(11)Sb(1)C(21)	114,9(6)
Sb(1)–C(11)	2,153(13)	C(1)Sb(1)C(21)	122,1(5)
Sb(1)–C(21)	2,090(11)	O(1)Sb(1)C(1)	90,7(4)
Sb(1)···O(3)	3,250(10)	O(1)Sb(1)C(11)	93,0(4)
Sb(1)···O(5)	3,228(11)	O(1)Sb(1)C(21)	87,7(4)
S(1)–O(1)	1,540(8)	O(4)Sb(1)C(1)	87,5(4)
S(1)–O(2)	1,379(14)	O(4)Sb(1)C(11)	87,5(4)
S(1)–O(3)	1,455(9)	O(4)Sb(1)C(21)	93,6(4)
S(2)–O(4)	1,548(10)	Sb(1)O(1)S(1)	125,6(4)
S(2)–O(5)	1,419(11)	Sb(1)O(4)S(2)	124,3(5)
S(2)–O(6)	1,453(13)		
2			
Sb(1)–O(1)	2,124(12)	O(3)Sb(1)O(1)	174,0(4)
Sb(1)–O(3)	2,131(12)	C(1)Sb(1)C(11)	116,7(5)
Sb(1)–C(1)	2,090(14)	C(11)Sb(1)C(21)	110,9(6)
Sb(1)–C(11)	2,096(12)	C(1)Sb(1)C(21)	132,4(6)
Sb(1)–C(21)	2,096(16)	O(1)Sb(1)C(1)	94,3(6)
Sb(1)···O(2)	3,186(14)	O(1)Sb(1)C(11)	87,6(6)
Sb(1)···O(4)	3,191(12)	O(1)Sb(1)C(21)	90,1(5)
C(7)–O(1)	1,28(2)	O(3)Sb(1)C(1)	88,3(5)
C(7)–O(2)	1,23(2)	O(3)Sb(1)C(11)	86,4(6)
C(9)–O(3)	1,273(18)	O(3)Sb(1)C(21)	92,2(5)
C(9)–O(4)	1,222(19)	Sb(1)O(1)C(7)	118,5(11)
		Sb(1)O(3)C(9)	118,2(8)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2055553 (1), 2055764 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Нами изучено взаимодействие *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и бромдифторуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, а также структурно охарактеризованы продукты реакций. Реакция между указанными веществами протекала по обычной схеме с образованием *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (1) и *бис*(дибромфторацетата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (2):



По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1** и **2** имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными сульфонатными и карбоксилатными лигандами (рис. 1 и 2). Аксиальные углы OSbO равны $178,2(3)^\circ$ (**1**), $174,0(4)^\circ$ (**2**). Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют $360,02^\circ$ (**1**), $360,2^\circ$ (**2**). Длины аксиальных связей Sb–O равны 2,111(8), 2,108(9) Å (**1**) и 2,124(12), 2,131(12) Å (**2**) при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å [21]. Диапазон длин связей Sb–C в **1** (2,090(11)–2,21(3) Å) больше, чем в **2** (2,090(14)–2,096(16) Å) при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и sp^2 -гибридного углерода равной 2,12 Å [21].

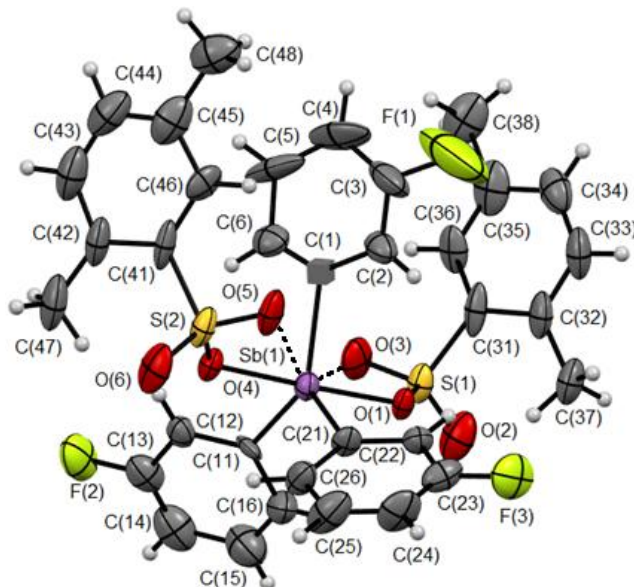


Рис. 1. Общий вид молекулы бис(2,5-диметилбензолсульфоната) трис(3-фторфенил)сурьмы (**1**)

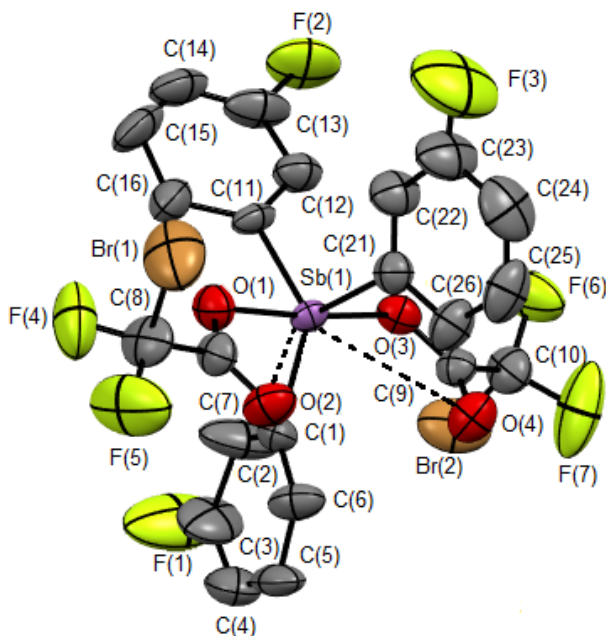


Рис. 2. Общий вид молекулы бис(дибромфторацетата) трис(3-фторфенил)сурьмы (**2**)

Внутримолекулярные расстояния $Sb \cdots O(=S)$ в молекуле соединения **1** ($Sb(1) \cdots O(5)$ 3,228(11) Å и $Sb(1) \cdots O(3)$ 3,250(10) Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,58 Å) [22], два других расстояния $Sb(1) \cdots O(2)$ 4,284(14) Å и $Sb(1) \cdots O(6)$ 4,265(16) Å в **1**

Химия элементоорганических соединений

существенно превышают эту сумму. В **2** наблюдаются аналогичные внутримолекулярные контакты центрального атома сурьмы с атомами кислорода дибромфторацетатных лигандов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C})$ 3,186(14) Å и 3,191(12) Å, что приводит к увеличению координационного числа атома сурьмы в **1** и **2** до 7 (5+2).

Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми водородными связями типа $\text{O}\cdots\text{H}$ 2,53–2,70 Å (**1**) и 2,57–2,60 Å (**2**), $\text{F}\cdots\text{H}$ 2,46–2,59 Å (**1**) и $\text{Br}\cdots\text{H}$ 3,02 Å (**2**). В **2** также наблюдаются короткие контакты $\text{C}\cdots\text{F}$ между арильными лигандами соседних молекул 3,079 и 3,085 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и углерода (3,27 Å [22]) (рис. 3).

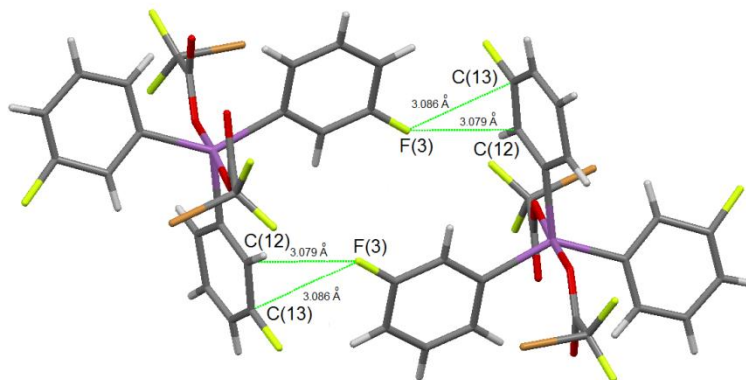


Рис. 3. Межмолекулярные контакты $\text{C}\cdots\text{F}$ в кристалле соединения **2**

Выводы

Установлено, что взаимодействие *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и бромдифторуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**1**) и *бис*(дибромфторацетата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**2**) соответственно.

Благодарности

Мы благодарим профессора В.В. Шарутина за проведение рентгеноструктурного анализа соединений **1** и **2**.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
3. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
4. Шарутин, В.В. Взаимодействие фенилантраниловой кислоты с три(4-фторфенил)сурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Бутовские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 7. – С. 151–153.
5. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = C₁₀H₁₅, C₃H₅-цикло / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232.
6. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1366–1370.
7. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенил)сурьмы: (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = CH₂I, C₆F₅ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Изв. АН. Серия хим. – 2017. – № 4. – С. 707–710.
8. Брегадзе, В.И. Дикарборанилкарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы / В.И. Брегадзе, С.А. Глазун, А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 17–25. DOI: 10.14529/chem190402.

9. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in Vitro* Cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Yu. Yang et al. // J. Coord. Chem. – 2015. – V. 68. – P. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.

10. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы: $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$, CH_2Br , CH_2Cl , $\text{CH}=\text{CHPh}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2018. – Т. 44, № 5. – С. 333–339. DOI: 10.1134/S0132344X18050109.

11. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы: $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, Ph , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.

12. Синтез и строение производных *трис*(3-фторфенил)-сурьмы: $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{-2,4})_2$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{Cl}_5\text{-2,3,4,5,6})_2$ и $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-2})]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63, № 2. – С. 164–169. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X.

13. Шарутин, В.В. Синтез и строение диароксидов *трис*(пара-толил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 9. – С. 521–528. DOI: 10.7868/S0132344X17090092.

14. Шарутин, В.В. Сольваты диароксидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OAr})_2 \cdot 1/2\text{PhH}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{-2,4}$). Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, № 11. – С. 712–716. DOI: 10.7868/S0132344X16110098.

15. Шарутин, В.В. Синтез и строение диоксиматов *трис*(пара-толил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 496–504. DOI: 10.7868/S0132344X17080072.

16. Шарутин, В.В. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{Br-2})]_2$ и $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{ON}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{PhH}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36, № 11. – С. 145–149.

17. Ефремов, А.Н. Синтез и строение хлоро-(пентахлорфеноксид) трис(3-фторфенил)сурьмы $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)$ / А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 34–41. DOI: 10.14529/chem190104.

18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

20. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

21. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

22. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Сенчурин Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

Филимонова Дарья Михайловна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rey.sammy@bk.ru

Хроменко Виктория Евгеньевна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: V.E.Hromenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 13 мая 2021 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIS(3-FLUOROPHENYL)ANTIMONY BIS(2,5-DIMETHYLBENZENESULPHONATE) AND BIS(DIBROMOFLUOROACETATE)V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ruD.M. Filimonova, rey.sammy@bk.ruV.E. Khromenko, V.E.Hromenko@yandex.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of *tris*(3-fluorophenyl)antimony with 2,5-dimethylbenzenesulfonic or dibromofluoroacetic acid in diethyl ether in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide has synthesized *tris*(3-fluorophenyl)antimony *bis*(2,5-dimethylbenzenesulfonate) (**1**) and *tris*(3-fluorophenyl)antimony *bis*(dibromofluoroacetate) (**2**). The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) for crystal **1** [C₃₄H₃₀F₂O₆S₂Sb, *M* 777.45, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 10.634(18) Å, *b* 11.38(2) Å, *c* 14.31(3) Å, $\alpha = 90.51(8)$ degrees, $\beta = 90.35(11)$ degrees, $\gamma = 112.79(5)$ degrees; *V* = 1596(5) Å³; the crystal size is 0.5×0.48×0.17 mm; intervals of reflection indexes are $-15 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$; total reflections 30473; independent reflections 8318; *R*_{int} 0.0920; GOOF 1.894; *R*₁ = 0.1699, *wR*₂ = 0.4237; residual electron density 6.78/−5.48 e/Å³] and crystal **2** [C₂₂H₁₂O₄F₇SbBr₂, *M* 754.89, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 8.98(3) Å, *b* 10.41(2) Å, *c* 14.92(3) Å, $\alpha = 90.77(7)$ degrees, $\beta = 90.73(9)$ degrees, $\gamma = 113.95(10)$ degrees; *V* = 1275(5) Å³; the crystal size is 0.65 × 0.32 × 0.14 mm; intervals of reflection indexes are $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 14$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 61066; independent reflections 8511; *R*_{int} 0.0863; GOOF 1.983; *R*₁ = 0.1529, *wR*₂ = 0.4647; residual electron density 4.41/−3.48 e/Å³] the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination. The axial OSbO angles are 178.2(3)° (**1**) and 174.0(4)° (**2**); the sum of the CSbC angles in the equatorial plane is 360°. The Sb–O and Sb–C bond lengths are 2.108(9)–2.131(12) Å and 2.090(14)–2.21(3) Å. The structural organization of crystals **1** and **2** is controlled by intermolecular bonds O⋯H 2.53–2.70 Å (**1**) and 2.57–2.60 Å (**2**), F⋯H 2.46–2.59 Å (**1**) and Br⋯H 3.02 Å (**2**). In **2** the short contacts C⋯F have been observed between the aryl ligands of neighboring molecules 3.079 and 3.085 Å. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 2055553, 2055764; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: *tris*(3-fluorophenyl)antimony, 2,5-dimethylbenzenesulfonic acid, dibromofluoroacetic acid, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my* (V). [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Poddel'sky A.I. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Interaction of Phenylanthranlyic Acid with Three (4-fluorophenyl)antimony in the Presence of *Tert*-butylhydroperoxide. *Butlerov communications*, 2014, vol. 39, no. 7, pp. 151–153. (in Russ.).
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4-FC6H4)3Sb[OC(O)R]2, R = C10H15, or cyclo- C3H5: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X.
6. 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.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(4-fluorophenylantimony) Dicarboxylates: (4-FC6H4)3Sb[OC(O)R]2, R = CH2I, C6F5. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 707–710. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6.

8. Bregadze V.I., Glazun S.A., Efremov A.N. Tris(4-Fluorophenyl)Antimony Dicarboranylcarboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 17–25. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190402.
9. Honglin Geng, Min Hong, Yuanguang Yang, Dacheng Li, Xuotong Li, Fulin Liu, Meiju Niu Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and in Vitro Cytotoxicities. *J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 68, pp. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. Synthesis and Structure of Tris(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates: (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = C₆H₃(NO₂)₂-3,5, CH₂Br, CH₂Cl, and CH=CHPh). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 10, pp. 635–641. DOI: 10.1134/S107032841810010X.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. Tris(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. Tris(3-Fluorophenyl)Antimony Derivatives (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆H₃Br₂-2,4)₂, (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆Cl₅-2,3,4,5,6)₂ and (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₄(NO₂-2)]₂: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 174–179. DOI: DOI: 10.1134/S0036023618020195.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Tris(para-tolyl)- and Tris(4-fluorophenyl)antimony Diaroxides: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 43, no. 9, pp. 565–572. DOI: 10.1134/S1070328417090081.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Benzene Solvates of Tris(4-fluorophenyl)antimony Diaryloxides (4-FC₆H₄)₃Sb(OAr)₂ · 1/2PhH (Ar = C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4, C₆H₃Br₂-2,4). Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 11, pp. 737–741. DOI: 10.1134/S1070328416110087.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. Syntheses and Structures of Tris(para-tolyl)-, Tris(3-fluorophenyl)-, and Tris(4-fluorophenyl)antimony Dioximates. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 43, no. 10, pp. 526–534. DOI: 10.1134/S1070328417080073.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Synthesis and Structure of Triarylanimony Dioximates (3-FC₆H₄)₃Sb[ON=CHC₆H₄(Br-2)]₂ и p-Tol₃Sb[ON=CHC₄H₃O]₂·PhH. *Butlerov communications*, 2013, vol. 36, no. 11, pp. 145–149. (in Russ.).
17. Efremov A.N. Synthesis and Structure of Tris(3-Fluorophenyl)antimony Chloro(pentachlorophenoxide) (3-FC₆H₄)₃SbCl(OC₆Cl₅). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 34–41. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190104.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
22. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 13 May 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчури В.С. Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) и бис(дибромфторацетата) трис(3-фторфенил)сурьмы / В.С. Сенчури, Д.М. Филимонова, В.Е. Хроменко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 14–21. DOI: 10.14529/chem210302

FOR CITATION

Senchurin V.S., Filimonova D.M., Khromenko V.E. Synthesis and Structure of Tris(3-Fluorophenyl) Antimony Bis(2,5-Dimethylbenzenesulphonate) and Bis(Dibromofluoroacetate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 14–21. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210302