

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИС(4-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₆H₃F₂-2,3, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, C₆H₄OMe-2, CF₂Br, CH=CHPh, CH₃, C≡CH)

В.В. Белов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дифторбензойной, 3,5-динитробензойной, 2-метоксибензойной, бромдифторуксусной, фенилакриловой, муравьиной и пропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре синтезированы дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, где R = C₆H₃F₂-2,3 (1), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (2), C₆H₄OMe-2 (3), CF₂Br (4), CH=CHPh (5), CH₃ (6), и C≡CH (7). В ИК-спектрах соединений 1–7, снятых на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹, имеются полосы поглощения карбонильных групп, которые смещены в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектрами исходных кислот. Согласно данным PCA, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения 1: пространственная группа P-1, $a = 9,034(4)$, $b = 11,351(8)$, $c = 14,814(9)$ Å, $\alpha = 70,11(3)^\circ$, $\beta = 88,60(2)^\circ$, $\gamma = 87,03(2)^\circ$, $V = 1426(15)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,679$ г/см³, $Z = 2$. Атом Sb в комплексе 1 имеет координацию тригональной бипирамиды с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Аксиальный угол OSbO составляет 176,95(6)°. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,135(2), 2,121(2) и 2,113(3)–2,116(3) Å. Расстояния Sb⋯O=C составляют 3,040(2), 2,861(3) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å). Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,038 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2051716; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: *трис*(4-фторфенил)сурьма, дикарбоксилат, реакция окислительного присоединения, ИК-спектр, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и три-*пара*-толилсурьмы, полученные по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и карбоновых кислот НХ в присутствии пероксида активно изучаются в работах [1–22]. В продолжение исследования особенностей синтеза и строения дикарбоксилатов триарилсурьмы синтезирован ряд дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ из трифенилсурьмы и *трет*-бутилгидропероксида в присутствии 2,3-дифторбензойной, 3,5-динитробензойной, 2-метоксибензойной, бромдифторуксусной, фенилакриловой, муравьиной и пропиоловой кислотами. Данный метод синтеза выделяется одностадийностью, мягкими условиями протекания реакции, высоким выходом и чистотой целевого продукта.

Экспериментальная часть

Синтез *бис*(2,3-дифторбензоато)[*трис*(4-фторфенил)сурьмы] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ (1)

Смесь 150 мг (0,368 ммоль) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, 115 мг (0,737 ммоль) 2,3-дифторидбензойной кислоты и 48 мг (0,368 ммоль) 70%-ного раствора гидропероксида третичного бутанола в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После медленного удаления растворителя получили 135 мг (78 %) бесцветных кристаллов, которые после перекристаллизации из смеси бензол–гептан (2:1) имели $t_{\text{пл}} = 128$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3167, 3099, 3068,

Химия элементоорганических соединений

3045, 2991, 2958, 2927, 2856, 1643, 1631, 1577, 1485, 1423, 1394, 1350, 1307, 1294, 1273, 1226, 1165, 1151, 1064, 1012, 954, 831, 786, 758, 721, 702, 677, 632, 584, 511, 470, 459, 418. Найдено, %: С 53,09; Н 2,57. $C_{32}H_{18}F_7O_4Sb$. Вычислено, %: С 53,14; Н 2,51.

Соединения 2–6 синтезировали по аналогичной методике.

Бис(3,5-динитробензоато)[трис(4-фторфенил)сурьма] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)₂-3,5]₂ (2), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 95 %, $t_{пл} = 199,0$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3095, 2976, 2881, 1676, 1627, 1583, 1544, 1492, 1460, 1396, 1346, 1309, 1276, 1232, 1180, 1074, 1010, 921, 833, 785, 723, 698, 586, 553, 511, 459, 418. Найдено, %: С 46,29; Н 2,25. $C_{32}H_{18}F_3N_4O_{12}Sb$. Вычислено, %: С 46,34; Н 2,19.

Бис(2-метоксибензоато)[трис(4-фторфенил)сурьма] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₄OMe-2]₂ (3), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 82 %, $t_{пл} = 120,0$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3099, 3068, 2960, 2933, 2839, 2378, 1606, 1593, 1579, 1560, 1521, 1490, 1465, 1440, 1392, 1367, 1301, 1292, 1276, 1255, 1220, 1182, 1165, 1097, 1051, 1026, 1018, 1012, 875, 837, 829, 806, 754, 704, 669, 582, 555, 513, 459, 443, 418. Найдено, %: С 57,52; Н 3,78. $C_{34}H_{26}F_3O_6Sb$. Вычислено, %: С 57,57; Н 3,70.

Бис(бромдифторацето)[трис(4-фторфенил)сурьма] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)CF₂Br]₂ (4), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 67 %, $t_{пл} = 100,0$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3074, 3057, 2964, 2929, 2860, 2794, 2657, 1716, 1583, 1494, 1398, 1332, 1309, 1234, 1153, 1130, 1072, 1008, 941, 815, 709, 605, 590, 561, 509, 435, 418. Найдено, %: С 34,81; Н 2,05. $C_{22}H_{12}F_7O_4Br_2Sb$. Вычислено, %: С 34,86; Н 1,59.

Дициннамат трис(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH=CHPh]₂ (5), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 53 %, $t_{пл} = 113,7$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3057, 3024, 2837, 2721, 2611, 2538, 2312, 1687, 1680, 1631, 1579, 1492, 1450, 1423, 1342, 1315, 1442, 1288, 1205, 1176, 1163, 1091, 1066, 985, 972, 937, 871, 825, 765, 705, 675, 592, 584, 542, 507, 480, 457, 441, 418. Найдено, %: С 61,60; Н 3,79. $C_{36}H_{26}F_3O_4Sb$. Вычислено, %: С 61,65; Н 3,74.

Бис(ацето)[трис(4-фторфенил)сурьма] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₃]₂ (6), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 93 %, $t_{пл} = 193,0$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3097, 3062, 2968, 2924, 2864, 1585, 1492, 1398, 1311, 1300, 1234, 1161, 1095, 1066, 1010, 947, 906, 871, 823, 702, 682, 617, 590, 563, 513, 509, 459, 416. Найдено, %: С 50,26; Н 3,51. $C_{22}H_{18}F_3O_4Sb$. Вычислено, %: С 50,31; Н 3,46.

Бис(пропиолато)[трис(4-фторфенил)сурьма] (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C≡CH]₂ (7), бесцветные прозрачные кристаллы, выход 65 %, $t_{пл} = 115,0$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3286, 3209, 3086, 2929, 2856, 2559, 2200, 2115, 2100, 1894, 1637, 1620, 1581, 1490, 1396, 1319, 1294, 1276, 1232, 1165, 1068, 1010, 941, 902, 840, 827, 821, 773, 715, 671, 663, 638, 613, 586, 509, 418. Найдено, %: С 52,82; Н 2,64. $C_{24}H_{14}F_3O_4Sb$. Вычислено, %: С 52,87; Н 2,59.

ИК-спектры соединений 1–7 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в табл. 1 в области 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ проведен на приборе Carlo-Erba 1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения 1 проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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 [23]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [24], OLEX2 [25]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (для 1 № 2051716; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Формула	$C_{32}H_{18}F_7O_4Sb$
M	721,21
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P-1$
$a, \text{Å}$	9,034(4)
$b, \text{Å}$	11,351(8)
$c, \text{Å}$	14,814(9)
$\alpha, \text{град.}$	70,11(3)
$\beta, \text{град.}$	88,60(2)
$\gamma, \text{град.}$	87,03(2)
$V, \text{Å}^3$	1426,7(15)
Z	2
ρ (выч.), г/см^3	1,679
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,050
$F(000)$	712,0
Размер кристалла, мм	$0,18 \times 0,14 \times 0,1$
Область сбора данных по 2θ , град.	7,05–54,28
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	34707
Независимых отражений	6288 ($R_{\text{int}} = 0,0329$)
Переменных уточнения	405
$GOOF$	1,077
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0269, wR_2 = 0,0625$
R -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,0337, wR_2 = 0,0658$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,55/–0,46

Таблица 2

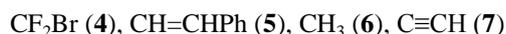
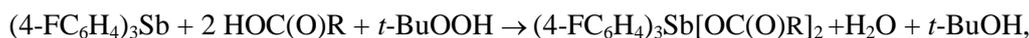
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(3)	2,135(2)	O(1)Sb(1)O(3)	176,95(6)
Sb(1)–O(1)	2,121(2)	C(21)Sb(1)O(3)	88,67(9)
Sb(1)–C(21)	2,113(3)	C(21)Sb(1)O(1)	91,45(9)
Sb(1)–C(1)	2,120(2)	C(21)Sb(1)C(1)	110,33(10)
Sb(1)–C(11)	2,116(3)	C(21)Sb(1)C(11)	143,98(9)
O(3)–C(47)	1,305(3)	C(1)Sb(1)O(3)	89,00(8)
O(4)–C(47)	1,223(3)	C(1)Sb(1)O(1)	88,10(8)
F(5)–C(4)	1,361(3)	C(11)Sb(1)O(3)	89,29(9)
O(1)–C(37)	1,276(3)	C(11)Sb(1)O(1)	92,41(9)
O(2)–C(37)	1,224(3)	C(11)Sb(1)C(1)	105,58(10)
F(1)–C(32)	1,331(4)	C(47)O(3)Sb(1)	109,96(14)
F(6)–C(14)	1,358(3)	C(37)O(1)Sb(1)	116,44(16)

Обсуждение результатов

Установлено, что реакции трис(4-фторфенил)сурьмы с такими карбоновыми кислотами, как 2,3-дифторбензойная, 3,5-динитробензойная, 2-метоксибензойная, бромдифторуксусная, фенилакриловая, муравьиная и пропиоловая в присутствии трет-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1:2:1) протекают в эфире с образованием дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы, выделяемых с выходом 40–90 %.

Химия элементоорганических соединений



Соединения **1–7** представляют собой бесцветные прозрачные кристаллы с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение комплексов подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Инфракрасная спектроскопия

В ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы **1–7**, снятых на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr присутствуют полосы поглощения при 441–459 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям Sb–O. Кроме этих полос ИК-спектры содержат сильные полосы поглощения при 509–513 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям Sb–C. В ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствуют также две полосы поглощения в области 1460–1490 cm^{-1} , характеризующие фенильные группы. Рассмотрение ИК-спектров дикарбоксилатов триарилсурьмы, снятых в интервале 400–4000 cm^{-1} , существенно помогает в ответе на вопрос – есть ли координация карбонильного атома кислорода на центральный атом сурьмы. В ИК-спектрах указанных соединений полосы валентных колебаний C=O (1606–1620 cm^{-1}) значительно смещены в низкочастотную область по сравнению с ИК-спектрами карбоновых кислот (1662–1702 cm^{-1}) [26] (табл. 3), что указывает на координацию атома сурьмы с атомом карбонильного кислорода.

Таблица 3

ИК-спектры дикарбоксилатов *трис(4-фторфенил)сурьмы* и карбоновых кислот в области валентных колебаний C=O, cm^{-1}

	R						
	C ₆ H ₃ F ₂ -2,3	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -3,5	C ₆ H ₄ OMe-2	CF ₂ Br	CH=CHPh	CH ₃	C≡CH
Ar ₃ Sb[OC(O)R] ₂	1643	1627	1606	1716	1631	1585	1637
HO(O)R	1695	1707	1688	1770	1680	1727	1710

В ИК-спектре соединения **7** присутствует полоса, характеризующая тройную связь C≡C (2100 cm^{-1}). В спектрах соединений **1, 2, 3** и **5**, содержатся соответствующие двойной связи C=C колебания, характерные для кислот типа RCH=CHCOOH (1643–1676 cm^{-1}). Кроме того, в ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний фрагмента SbC₃ в интервале 509–511 cm^{-1} соответственно и полосы валентных колебаний C–H арильных фрагментов при 2800–3100 cm^{-1} , а также целый ряд колебаний разного типа, характерных для функциональных групп и заместителей в арильных кольцах и органическом радикале R карбоновой кислоты [27, 28]. В ИК-спектре соединения **2**, например, присутствуют полосы поглощения нитрогрупп, характеризующие валентные колебания NO₂-групп (1309 и 1154 cm^{-1} соответственно). Для сравнения, в ИК-спектре кислоты соответствующие полосы находятся при 1291 и 1547 cm^{-1} .

По данным РСА, в соединении **1** атомы Sb находятся в экваториальной плоскости и имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1).

В соединении **1** аксиальный угол OSbO составляет 176,95(6)°. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,135(2), 2,121(2) и 2,113(3)–2,116(3) Å. Сумма экваториальных углов CSbC имеет значение 359,90(9)°. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,038 Å. Расстояния Sb⋯O=C составляют 3,040(2), 2,861(3) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å) [29].

Формирование кристаллической структуры соединения **1** обусловлено наличием межмолекулярных водородных связей H⋯O(=C) 2,574 Å и H⋯F 2,622 и 2,560 Å. Данные взаимодействия структурируют молекулы кристалла в слои, расположенные перпендикулярно кристаллографической оси *b* (рис. 2).

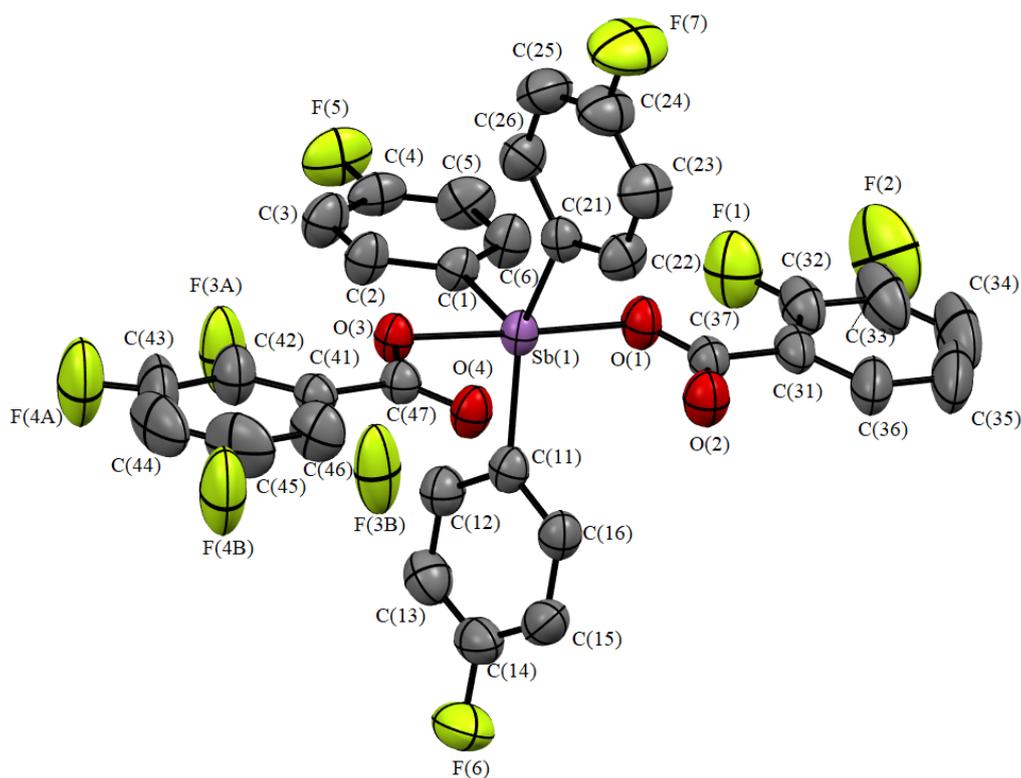


Рис. 1. Общий вид молекулы 1 (атомы водорода не показаны)

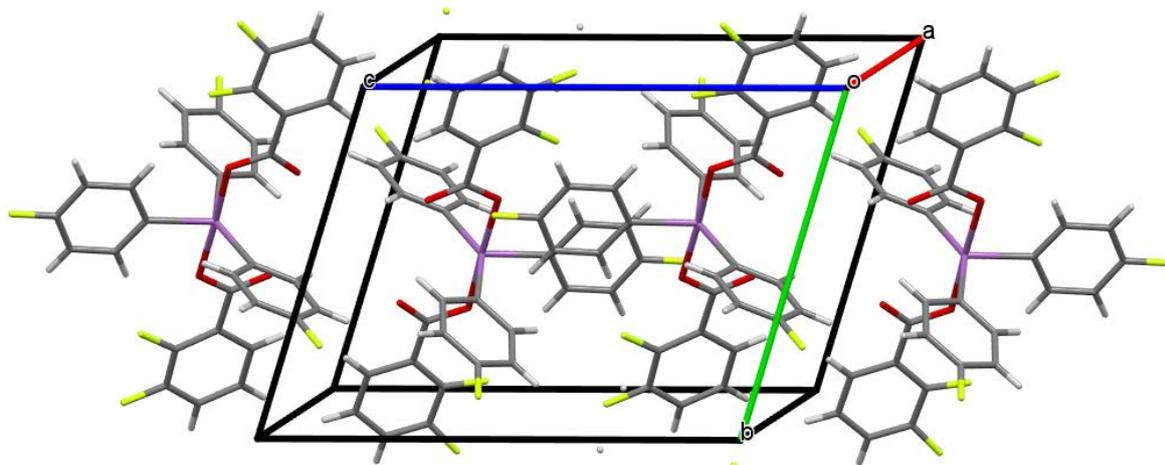


Рис. 2. Упаковка ионов комплекса 1 в кристалле (показан только один слой)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе по реакции окислительного присоединения трис(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дифторбензойной, 3,5-динитробензойной, 2-метоксибензойной, бромдифторуксусной, фенилакриловой, муравьиной и пропиоловой кислотами в присутствии трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире получены семь дикарбоксилатов триарилсурьмы типа $(Ar)_3Sb[OC(O)R]_2$. В ИК-спектрах полученных соединений наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп, которые смещены в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектрами исходных кислот, что указывает на координацию атома сурьмы с атомом карбонильного кислорода. Данные ИК-спектров соединений 1–7 подтверждают данные рентгеноструктурного анализа соединения 1, в котором атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных

положениях, причем расстояния $Sb \cdots O=C$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода (3,70 Å) и составляют 3,040(2), 2,861(3) Å.

Благодарности

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

Литература

1. Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimonyl Diacetate and Pentaphenylantimoy / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski et al. // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77, no. 3. – P. 134–135.
2. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
3. Шарутин, В.В. Синтез и строение фенилпропиолатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Котляров // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
4. Шарутин, В.В. Синтез и строение фенилацетатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 9. – С. 1200. DOI: 10.7868/S0044457X15060148
5. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенилсурьмы): $(4-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$, R = CH_2I , C_6F_5 / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4. – С. 707–710.
6. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1366–1370.
7. Synthesis and *in vitro* Antitumor of Some Triarylantimony Di(N-phenylglycinate)s / Yu L., Ma Y-Q., Wang G-C., Li J-S. // Heteroat. Chem. – 2004. – V. 15. – P. 32–36. DOI:10.1002/hc.10208
8. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Координационная химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
9. Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-оксибензоатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1182–1186. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
10. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
11. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гушин, Л.К. Прыткова, Д.В. Пашкин и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 1. – С. 95–99.
12. Experimental and Theoretical Distributijn of Electron Density and Thermopolimerization in Crystals of $Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2$ Complex / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, A.V. Arapova et al. // J. Solid State Chem. – 2017. – V. 254. – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030
13. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы $(4-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$, R = $C_{10}H_{15}$, C_3H_5 -цикло) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232
14. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы: $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$, R = $C_6H_3(NO_2)_{2-3,5}$, CH_2Br , CH_2Cl , $CH=CHPh$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2018. – Т. 44, № 5. С. 333–339. DOI: 10.1134/S0132344X18050109
15. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы: $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$ (R = CH_2Cl , Ph, $CH_2C_6H_4NO_2-4$, $C_{10}H_{15}$) / 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
16. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth $Ph_3Sb(O_2CCH=CHCH_3)_2$ and $Ph_3Bi(O_2CCH=CHCH_3)_2$ / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – V. 125, no. 1. – P. 339–349.

17. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Координационная химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
18. Синтез и строение бис[(2E)-3-(2-фурил)проп-2-еноата] трифенилсурьмы $Ph_3Sb[O_2CCH=CH(C_4H_5O)]_2$ / О. С. Калистратова, П. В. Андреев, А. В. Гушин и др. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 396–399. DOI 10.7868/S0023476116030139
19. Comparative Stability, Toxicity and Anti-Leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylate Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blai, L. Kedzierski et al. // Dalton Trans. – 2018. – V. 47, no. 3. – P. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C
20. Синтез и молекулярные структуры бис(2-метилкарборанилкарбоксилатов) трифенилсурьмы и трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, № 3. – С. 51–56.
21. Синтез и строение бис(фенилкарборанилкарбоксилата) три(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 54–58.
22. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / Li Quan, H. Yin, J. Cui, M. Hong, D. Wang // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694. – P. 3708–3717.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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
26. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
27. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
28. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Белов Василий Васильевич – студент, кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vasya.belov.00@bk.ru.

Поступила в редакцию 3 сентября 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210408

THE STRUCTURE STUDY OF TRIS(4-FLUOROPHENYL)ANTIMONY DICARBOXYLATES $(4-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$ ($R = C_6H_3F_2-2,3$, $C_6H_3(NO_2)_2-3,5$, C_6H_4OMe-2 , CF_2Br , $CH=CHPh$, CH_3 , $C\equiv CH$)

V.V. Belov, vasya.belov.00@bk.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tris(4-fluorophenyl)antimony with 2,3-difluorobenzoic acid, as well as with 3,5-dinitrobenzoic, 2-methoxybenzoic, bromodifluoroacetic, cinnamic, formic, and propionic acids in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (1:2:1 mol.) in ether at ambient temperature has given tris(4-fluorophenyl)antimony dicarboxylates $(4-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$, where $R = C_6H_3F_2-2,3$ (1), $C_6H_3(NO_2)_2-3,5$ (2), C_6H_4OMe-2 (3), CF_2Br (4), $CH=CHPh$ (5), CH_3 (6), и

$\text{C}\equiv\text{CH}$ (7). The IR spectra of compounds **1–7**, recorded on a Shimadzu IRAffinity-1S Fourier transform IR spectrometer, in a KBr pellet within the 4000–400 cm^{-1} interval, 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: space group P-1, $a = 9.034(4)$, $b = 11.351(8)$, $c = 14.814(9)$ Å, $\alpha = 70.11(3)^\circ$, $\beta = 88.60(2)^\circ$, $\gamma = 87.03(2)^\circ$, $V = 1426(15)$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.679$ g/cm³, $Z = 2$. The antimony atom in **1** has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with carboxylate ligands in axial positions. The OSbO axial angle is 176.95 (6)°. The lengths of the Sb–O and Sb–C bonds are equal to 2.135(2), 2.121(2) and 2.113(3)–2.116 (3) Å. The Sb···O=C distances are 3.040(2), 2.861 (3) Å, that is, less than the sum of the van der Waals radii of antimony and oxygen (3.70 Å). The antimony atom departs from the equatorial plane [C_3] by 0.038 Å. Complete tables of atom coordinates, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (№ 2051716; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: *tris(4-fluorophenyl)antimony, dicarboxylate, oxidative addition reaction, IR spectrum, 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. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. 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
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K. & Kotlyarov A.R. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Phenylpropiolates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 4, pp. 465–468. DOI: 10.1134/S0036023615040221
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tetra- and Triphenylantimony Phenylacetates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60. no. 9, pp. 1093–1098. DOI: 10.1134/S0036023615060145
5. 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
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, p. 1902–1906. DOI: 10.1134/S107036321608020X
7. Yu L., Ma Y-Q., Wang G-C., Li J-S. Synthesis and *in vitro* Antitumor of Some Triarylantimony Di(N-phenylglycinates). *Heteroat. Chem.*, 2004, vol. 15, pp. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates R₃Sb[OC(O)R']₂. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000003435.72816.ee
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of 4-Oxybenzoates of Tetra- and Triphenylantimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 1182–1186.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109
11. Gunchin A.V., Prytkova L.K., Shashkin D.V. et al. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Diacrylate]. *Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2010, no. 3-1, pp. 95–99. (in Russ.)
12. Fukin G.K., Samsonov M.A., Aparova A.V. et al. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolymerization in Crystals of Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ Complex. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 254, pp. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030
13. 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
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. Synthesis and Structures of *Tris*(3-Fluorophenyl)antimony Dicarboxylates: (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₆H₅[(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

15. 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

16. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Klimova M.N., Kalistratova O.V., Gushchin A.V. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ and Ph₃Bi(O₂CCH=CHCH₃)₂. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, vol. 125, no. 1, pp. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.

17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates R₃Sb[OC(O)R']₂. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 780–789. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000003435.72816.ee

18. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of *Bis*[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony Ph₃Sb[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135

19. Duffin R.N., Blai V.L., Kedzierski L., Andrews C.P. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, no. 3, pp. 971–980. DOI:10.1039/C7DT04171C

20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Glazun S.A., Bregadze V.I. Synthesis and Molecular Structures of *Bis*(2-methylcarboranyl-carboxylato)triphenylantimony and -Triphenylbismuth. *Butlerov Communications*, 2012, vol. 29, no. 3, pp. 51–56.

21. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Glazun S.A., Bregadze V.I. Synthesis and Structure of *Bis*(phenylcarboranylcarboxylato) Tri(*p*-tolyl)antimony. *Butlerov Communications*, 2011, vol. 28, no. 19, pp. 54–58.

22. Quan Li., Yin H., Cui J., Hong M., Wang D. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, pp. 3708–3717. DOI:10.1016/j.jorganchem.2009.07.040

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

24. 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.

25. 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.

26. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

27. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.

28. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.

29. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 3 September 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Белов, В.В. Исследование строения дикарбоксилатов трис(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₆H₃F₂-2,3, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, C₆H₄OMe-2, CF₂Br, CH=CHPh, CH₃, C≡CH) / В.В. Белов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 101–109. DOI: 10.14529/chem210408

FOR CITATION

Belov V.V. The Structure Study of *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₆H₃F₂-2,3, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, C₆H₄OMe-2, CF₂Br, CH=CHPh, CH₃, C≡CH). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 101–109. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210408