

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ПЕНТА-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ С ГЕПТАФТОРПРОПИЛ(*t*-БУТИЛ)ДИКЕТОНОМ-1,3 $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[t\text{-BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7]$

Д.М. Сопшина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Пента(*para*-толил)сурьма реагирует с гептафторпропил(*t*-бутил)дикетоном-1,3 с отщеплением толуола и образованием продукта замещения $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[t\text{-BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7]$ (**1**) с выходом 82 %. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Размер кристалла **1** $0,59 \times 0,48 \times 0,13 \text{ мм}$, $P=1$, $a = 10,47(2)$, $b = 10,94(2)$, $c = 17,04(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 73,12(6)$, $\beta = 88,94(8)$, $\gamma = 89,94(8) \text{ град.}$, $V = 1867(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 792,0$; 2θ 3,89–56,999 град., $R_1 = 0,2213$, $wR_2 = 0,5429$. По данным РСА, соединение **1** представляет собой молекулярный комплекс, в котором атомы сурьмы имеют октаэдрическую координацию с двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода в экваториальной плоскости; аксиальные положения занимают два оставшихся толильных лиганда. Аксиальный угол CSbC сильно искажен и равен $159,6(8)^\circ$. Диагональные углы CSbO в экваториальной плоскости составляют $167,1(7)$, $166,9(7)^\circ$, длины связей Sb-C составляют $2,11(2)$ и $2,19(3) \text{ \AA}$. Формирование цепочечной пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием связей между молекулами с участием атомов фтора ($\text{H}\cdots\text{F}$ $2,6\text{--}2,8 \text{ \AA}$) и углерода ($\text{C}\cdots\text{F}$ $3,005 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2067768 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: пента(*para*-толил)сурьма, β -дикетон, реакция замещения, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Сурьмаорганические производные общей формулы Ar_4SbX (где X – лиганд, связанный с атомом сурьмы через гетероатом) достаточно хорошо изучены методом рентгеноструктурного анализа [1–25]. Синтез таких производных осуществляют по реакциям деарилрования пентаарилсурьмы соединениями, содержащими подвижный атом водорода или перераспределения лигандов между пентаарилсурьмой и производным симметричного строения Ar_3SbX_2 . Получение производных пятивалентной сурьмы общей формулы Ar_4SbX более предпочтительно осуществлять непосредственно из пентаарилсурьмы и кислоты HX , так как в этом случае получение продукта происходит в одну стадию, его выделение не является трудоемким, а выход достаточно высок [26]. Поскольку β -дикетоны являются сравнительно сильными С-Н-кислотами, pK_α которых соизмеримо со значениями pK_α некоторых фенолов (например, pK_α ацетилацетона составляет 8,95, а фенола – 9,95 [27]), была изучена возможность их взаимодействия с пентафенилсурьмой [28–30], однако аналогичные реакции пента(*para*-толил)сурьмы практически не были исследованы [31].

В настоящей работе впервые по реакции замещения из пента(*para*-толил)сурьмы и β -дикетона $t\text{-BuC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ синтезирован новый β -дикетонат тетра(*para*-толил)сурьмы и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходный реагент – пента-*para*-толилсурьму – получали по методике, описанной в монографии [32].

Синтез *p*-Tol₄Sb[OC(C₃F₇)CHC(*t*-Bu)O] (1)

Раствор 0,2 г (0,4 ммоль) пента(*para*-толил)сурьмы и 0,105 г (0,4 ммоль) 98%-ного 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандиона в 20 мл бензола нагревали до полного растворения пента(*para*-толил)сурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (3:1). Получили 0,159 г (59 %) желтых кристаллов **1** с т. пл. 167,6 °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 1614, 1582, 1537, 1479, 1445, 1366, 1278, 1231, 1188, 1119, 1098, 1067, 1015, 908, 831, 797, 741, 689, 575, 532, 488.

Найдено, %: С 58,24; Н 4,89. С₃₈Н₃₈Ф₇О₂Sb. Вычислено, %: С 58,39; Н 4,86.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединения **1** проведен 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 [33]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [34], OLEX2 [35]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2067768 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
<i>M</i>	781,43
Сингония	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,47(2)
<i>b</i> , Å	10,94(2)
<i>c</i> , Å	17,04(3)
α , град.	73,12(6)
β , град.	88,36(14)
γ , град.	89,94(8)
<i>V</i> , Å ³	1867(7)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,390
μ , мм ⁻¹	0,804
<i>F</i> (000)	792,0
Размер кристалла, мм	0,59 × 0,48 × 0,13
Область сбора данных по 2 θ , град.	3,89–56,998
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	20314
Независимых отражений	8853 ($R_{\text{int}} = 0,0915$)
Переменных уточнения	456
<i>GOOF</i>	2,244
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,2213$, $wR_2 = 0,5429$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2761$, $wR_2 = 0,5669$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	4,45/–4,58

Обсуждение результатов

Известно, что наиболее эффективным способом синтеза производных тетраарилсурьмы Ar_4SbX является метод, в основе которого лежит реакция пентаарилсурьмы с кислотой HX [26]. Данный метод хорошо изучен для фенильных производных сурьмы и характеризуется мягкими условиями протекания реакций, высоким выходом и чистотой целевого продукта, однако реакции пента(пара-толил)сурьмы с β -дикетонами ранее не изучались.

Мы нашли, что взаимодействие эквимольных количеств пента-*para*-толилсурьмы с гептафторпропил(*t*-бутил)дикетоном-1,3 в бензоле приводит к образованию β -дикетоната тетра(*para*-толил)сурьмы (**1**). Для завершения реакций требовалось нагревание реакционной смеси в течение 1 ч. При медленном охлаждении раствора исходных реагентов в бензоле наблюдалось образование кристаллов. Пригодные для РСА кристаллы были получены перекристаллизацией целевого продукта из смеси ацетонитрил-изопропанол (3:1).

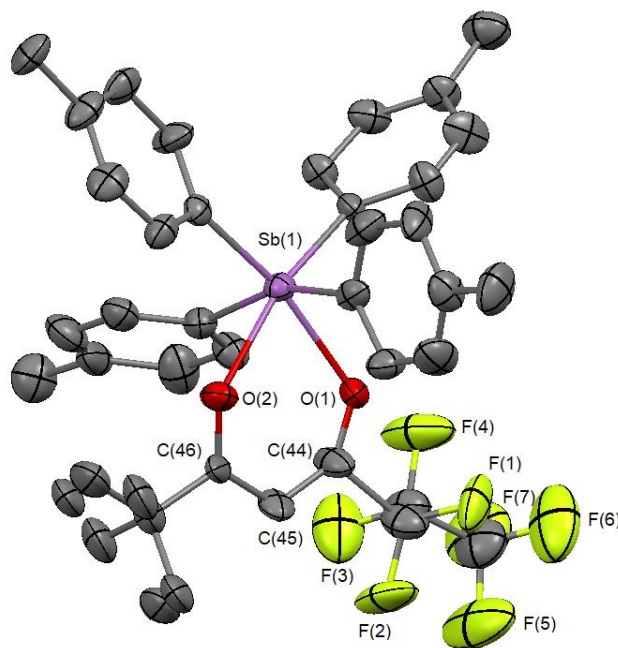
Соединение **1** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение комплекса **1** подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей $\text{Sb}-\text{C}$ при 488 см^{-1} . Полосу поглощения высокой интенсивности при 1614 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям карбонильных групп, а полосы поглощения средней интенсивности при $2968\text{--}2868\text{ см}^{-1}$ – к валентным асимметричным и симметричным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ метильных групп соответственно. ИК-спектр соединения также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1537 , 1495 , 1452 см^{-1} [31, 32].

Анализ геометрических характеристик полученных ранее β -дикетонатов тетрафенилсурьмы позволил выявить некоторые зависимости прочности связывания лиганда, распределения электронной плотности в хелатном цикле и искажения октаэдрического полиэдра центрального атома от природы заместителей при атоме сурьмы и γ -заместителя ацетилацетона [36].

Нами впервые синтезированы β -дикетонаты тетра(*para*-толил)сурьмы с различными заместителями в α -положениях дикетона, поэтому интересно было установить их строение и выявить особенности координации лиганда на атом сурьмы.

Показано, что октаэдрическая координация атома сурьмы с двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода в экваториальной плоскости сильно искажена; аксиальные положения занимают два атома углерода оставшихся толильных лигандов (см. рисунок).



Структура соединения **1**

Аксиальный угол CSbC сильно искажен и равен $159,6(8)^\circ$. Диагональные углы CSbO в экваториальной плоскости составляют $167,1(7)$, $166,9(7)^\circ$. Длины четырех связей Sb–C изменяются в интервалах $2,11(2)$ – $2,19(3)$ Å. Связи Sb–O(1,2) равны $2,312(16)$ и $2,357(16)$ Å, что свидетельствует о несимметричном связывании β-дикетонатного лиганда с атомом металла. Расстояния O(1)–C(44) и O(2)–C(46) в циклах различаются: $1,23(3)$, $1,32(3)$ Å, но связи C–C имеют одинаковое значение $1,36(4)$ Å.

Выводы

Таким образом, по реакции замещения из пента(*пара*-толил)сурьмы и гептафторпропил(*t*-бутил)дикетона-1,3 получен с выходом 59 % неизвестный ранее β-дикетонат тетрапара-толилсурьмы $p\text{-ToI}_4\text{Sb}[t\text{-BuC(O)CHC(O)C}_3\text{F}_7]$, в котором атом сурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию с хелатным циклом в экваториальном положении. Формирование цепочечной пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием связей между молекулами с участием атомов фтора ($\text{H}\cdots\text{F}$ $2,6$ – $2,8$ Å) и углерода ($\text{C}\cdots\text{F}$ $3,005$ Å).

Благодарности

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

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Журн. коорд. химии. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
3. Синтез и строение цианамида тетрафенилсурьмы / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гришка, А.А. Раханский // Журн. общей химии. – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 1176–1178.
4. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469.
5. Pan, B. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt that Activates Strong Element-Fluorine Bonds / B. Pan, F.P. Gabbai // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 27. – P. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
6. *Ortho*-metallation of a Phenyl Ring with Antimony(V) / N. Dinsdale, J.C. Jeffrey, R.J. Kilby et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – V. 360, № 1. – P. 418–420. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.091.
7. Influence of the Catalyst Structure in the Cycloaddition of Isocyanates to Oxiranes Promoted by Tetraarylstibonium Cations / M. Yang, N. Pati, G. Belanger-Chabot et al. // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 11843–11850. DOI: 10.1039/C8DT00702K.
8. Синтез, структурное и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с *N,N*-диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление конформационной изомерии / А.В. Иванов, А.П. Пакусина, М.А. Иванов и др. // Докл. акад. наук СССР. – 2005. – Т. 401, № 5. – С. 643–647.
9. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination / H. Yamamichi, S. Matsukawa, S. Kojima et al. // Heteroat. Chem. – 2011. – V. 22, № 3–4. – P. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
10. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Organoantimony Arylhydroxamates / G.-C. Wang, Y.-N. Lu, J. Xiao J. et al. // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690, № 1. – P. 151–156. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002.
11. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.-C. Wang, J. Xiao, L. Yu. et al. // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
12. Domasevitch, K.V. Organoantimony(V) Cyanoximates: Synthesis, Spectra and Crystal Structures / K.V. Domasevitch, N.N. Gerasimchuk, A. Mokhir // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39, № 6. – P. 1227–1237. DOI: 10.1021/ic9906048.

13. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S, N) Ligand / C. Ma, Q. Zhang, J. Sun et al. // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691, № 11. – P. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.

14. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi et al. // Inorg. Chim. Acta – 2004. – V. 357. – P. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.

15. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 4. – С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.

16. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с бифункциональными кислотами. строение глутарата бис(тетрафенилсурьмы), сольвата 1,4-циклогександикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с бензолом, сольвата 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с диоксаном и аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с 3-тетрафенилстибоксibenзоатом тетрафенилсурьмы и толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова и др. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 957–964. DOI: 10.1134/S0044457X19090198.

17. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата 1,2-дифенилэтандиондиоксимата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{ONSbPh}_4 \cdot 2\text{PhCH}_3$ и 1,2-дифенил(2-окси)этанонксимата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 460–467. DOI: 10.7868/S0044457X13040181.

18. 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.

19. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 494. – P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029

20. Термохимические свойства $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ / Д.В. Лякаев, А.В. Маркина, Е.В. Хабарова и др. // Журн. физ. химии. – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1384–1389. DOI: 10.1134/S0044453718090170.

21. Шарутин, В.В. Синтез и строение ароксидов тетрафенилсурьмы Ph_4SbOAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_{2-2,6})(\text{mpet-Bu-4})$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_{2-2,6})(\text{NO}_2-4)$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 290–295. DOI: 10.7868/S0044457X17030151.

22. Шарутин, В.В. Новый способ получения ароксидов хлоротрифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 34–38. DOI: 10.7868/S0132344X15120075.

23. Новые методы синтеза арокситетраарильных производных сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 6. – С. 1045–1046.

24. Синтез и строение 2,4,6-трихлорфеноксидов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 1. – С. 92–99.

25. Синтез и строение пентафтор- и пентахлорфеноксидов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 10. – С. 1330–1336. DOI: 10.7868/S0044457X17100075.

26. Арильные соединения пентавалентной сурьмы: синтез, реакции и строение / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – V. 46, № 10. – P. 579–648. DOI: 10.1134/S1070328420100012.

27. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии / Т.И. Темникова. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 948 с.

28. Синтез и строение γ -фенилацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // Химия и комп. модел. Бутлеровские сообщ. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 34–35.

29. Синтез и строение γ -хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. орг. химии. – 2000. – Т. 70, № 10. – С. 1672–1674.

30. Синтез и строение γ -алкилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Коорд. химии. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 8–12.
31. Синтез β -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β -дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. орг. химии. – 2000. – Т. 70, № 5. – С. 746–747.
32. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
33. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
34. 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.
35. 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.
36. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.

Сопшина Дарья Михайловна – магистрант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dasha.sopshina@mail.ru

Поступила в редакцию 18 октября 2021 г.

DOI: 10.14529/chem220106

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE REACTION PRODUCT OF PENTA-PARA-TOLYL ANTIMONY WITH HEPTAFLUOROPROPYL(*t*-BUTYL)DIKETONE-1,3 p -Tol₄Sb[*t*-BuC(O)CHC(O)C₃F₇]

D.M. Sopshina, dasha.sopshina@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Penta(*para*-tolyl)antimony reacts with heptafluoropropyl(*t*-butyl)diketone-1,3 with the splitting out of toluene and formation of the substitution product p -Tol₄Sb[*t*-BuC(O)CHC(O)C₃F₇] (**1**), yielding 82%. The compound was identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The X-ray analysis was performed on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystal size is $0.59 \times 0.48 \times 0.13$ mm, $P-1$, $a = 10.47(2)$, $b = 10.94(2)$, $c = 17.04(3)$ Å, $\alpha = 73.12(6)$, $\beta = 88.94(8)$, $\gamma = 89.94(8)$ deg., $V = 1867(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.39$ g/cm³, $F(000) = 792.0$, the 2θ interval is 3.89–56.999 deg., $R_1 = 0.2213$, $wR_2 = 0.5429$. According to the X-ray diffraction data, compound **1** is a molecular complex, in which the antimony atoms have an octahedral coordination with two oxygen atoms and two carbon atoms in the equatorial plane; the axial positions are occupied by the two remaining tolyl ligands. The CSbC axial angle is strongly distorted and is equal to 159.6(8)°. The CSbO diagonal angles in the equatorial plane are 167.1(7)°, 166.9(7)°. The lengths of the Sb–C bonds are 2.11(2) and 2.19(3) Å. The formation of the chain spatial structure of crystals is due to formation of bonds between the molecules involving fluorine (H \cdots F 2.64–2.83 Å) and carbon (C \cdots F 3.005 Å) atoms. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles are deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2067768 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: penta(*para*-tolyl)antimony, β -diketone, substitution reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
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. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rakhanskii A.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Cyanamide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 7, pp. 1371–1373. DOI: 10.1134/S1070363214070214.
4. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors. *Chem. – Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469.
5. Pan B., Gabbai F.P. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 27, pp. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
6. Dinsdale N., Jeffrey J.C., Kilby R.J., Mansell S.M., Presly O.C., Russell C.A. *Ortho*-metallation of a Phenyl Ring with Antimony(V). *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 1, pp. 418–420. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.091.
7. Yang M., Pati N., Belanger-Chabot G., Hirai M., Gabbai F.P. Influence of the Catalyst Structure in the Cycloaddition of Isocyanates to Oxiranes Promoted by Tetraarylstibonium Cations. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, pp. 11843–11850. DOI: 10.1039/C8DT00702K.
8. Ivanov A.V., Pakusina A.P., Ivanov M.A., Sharutin V.V., Gerasimenko A.V., Anzutkin O.N., Grobner G., Forsling W. [Synthesis, Structural and MAS NMR (^{13}C , ^{15}N) Studies of Tetraphenylantimony Complexes with N,N-Dialkyldithiocarbamate Ligands: a Phenomenon of Conformational Isomerism]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 2005, vol. 401, no. 5, pp. 643–647. (in Russ.)
9. Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S., Ando K., Yamamoto Y. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination. *Heteroat. Chem.*, 2011, vol. 22, no. 3–4, pp. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
10. Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J., Yu L., Song H.-B., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Organoantimony Arylhydroxamates. *J. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 690, no. 1, pp. 151–156. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002.
11. Wang G.-C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
12. Domasevitch K.V., Gerasimchuk N.N., Mokhir A. Organoantimony(V) Cyanoximates: Synthesis, Spectra and Crystal Structures. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 6, pp. 1227–1237. DOI: 10.1021/ic9906048.
13. Ma C., Zhang Q., Sun J., Zhang R. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S,N) Ligand. *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, no. 11, pp. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
14. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, vol. 357, pp. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Fluorine-Containing Tetraarylantimony Carboxylates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 4, pp. 502–506. DOI: 10.1134/S0036023620040178.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., El'tsov O.S. Specific Features of the Reaction between Pentaphenylantimony and Bifunctional Acids: Structures of *Bis*(tetraphenylantimony) Glutarate, Benzene Solvate of *Bis*(tetraphenylantimony) 1,4-Cyclohexanedicarboxylate, Dioxane Solvate of Triphenylantimony Hydroxybenzoate, and Triphenylantimony 3-Hydroxybenzoate Adduct with Tetraphenylantimony Tetraphenylstiboxybenzoate and Toluene. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 9, pp. 1138–1145. DOI: 10.1134/s0036023619090195
17. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Bis*(tetraphenylantimony) 1,2-Diphenylethanedione Dioximate Toluene Solvate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{ONSbPh}_4 \cdot 2\text{PhCH}_3$ and Tetra-

phenylantimony 2-Hydroxy-1,2- diphenylethanoneoximate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 400–405. DOI: 10.1134/S0036023613040177.

18. 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.

19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., Eltsov O.S. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, vol. 494, pp. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.

20. Lyakaev D.V., Markina A.V., Khabarova E.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermochemical Properties of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, no. 9, pp. 1659–1633. DOI: 10.1134/S0036024418090170.

21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tetraphenylantimony Aroxides Ph_4SbOAr (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{tert-Bu}-4)$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{NO}_2-4)$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 295–300. DOI: 10.1134/S0036023617030147.

22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. New Preparation Method of Chlorotriphenylantimony Aryloxides $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1134/S1070328415120076.

23. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Fedorenko E.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis and Structure of tetraphenylantimony γ -phenylacetylacetonate]. *Khimija i komp. model. Butlerovskie soobshh.*, 2003, vol. 4, no. 1, pp. 34–35. (in Russ.)

24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Subacheva O.V. New Method for Preparing Aroxytetraaryl Derivatives of Antimony. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 6, pp. 983–984. DOI: 10.1023/a:1012368510207.

25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Shchelokov A.O. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony 2,4,6-Trichlorophenoxides. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 1, pp. 85–91. DOI: 10.1134/S1070363216010151.

26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. Tetra- and Triarylantimony Pentafluoroand Pentachlorophenoxides: Synthesis and structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 10, pp. 1320–1326. DOI: 10.1134/S0036023617100163.

27. 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. 663–7. DOI: 10.1134/S1070328420100012.

28. Temnikova T.I., *Course of theoretical foundations of organic chemistry* [Gos. Nauch. Tekh. Izdat. Khim. Liter.]. Leningrad, 1962. 64 p.

27. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyansky N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut* [Methods of the Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow: Nauka, 1976. 483 p.

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

29. 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.

30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

31. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.

32. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedineniy* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.

33. Morohashi N, Nanbu K., Tonosaki A., Noji S., Hattori T. Comparison of Inclusion Properties Between *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene and *p*-Tert-butylthiacalix[4]arene towards Primary Alcohols in Crystals. *Cryst. Eng. Comm.*, 2015, vol. 17, no. 26, pp. 4799–4808. DOI: 10.1039/C5CE00370A.

Химия элементоорганических соединений

34. Yuan D.-Q., Wu M.-Y., Jiang F.-L., Hong M.-C. A Novel One-dimensional Coordination Polymer Capturing Hydrated Co(II) Cations. *J. Mol. Struct.*, 2008, vol. 877, no. 1–3, pp. 132–137. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.07.029.

35. Bi Y., Liao W., Zhang H. Assembly of Supramolecular Compounds with Water-Soluble Calix[4]arenes. *Cryst. Growth Des.*, 2008, vol. 8, no. 10, pp. 3630–3635. DOI: 10.1021/cg800177m.

36. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my (V)*. [The Molecular Structures of Organic Compounds Antimony (V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p.

Received 18 October 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сопшина, Д.М. Синтез и строение продукта реакции пента-*пара*-толилсурьмы с гептафторпропил(*t*-бутил)дикетоном-1,3 *p*-Tol₄Sb[*t*-BuC(O)CHC(O)C₃F₇] / Д.М. Сопшина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem220106

FOR CITATION

Sopshina D.M. Synthesis and Structure of the Reaction Product of Penta-*para*-tolyl antimony with Heptafluoropropyl(*t*-butyl)diketone-1,3 *p*-Tol₄Sb[*t*-BuC(O)CHC(O)C₃F₇]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 50–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220106