

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИС(4-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)СУРЬМЫ

**В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Д.И. Троценко**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**1**) с дихлоридом и дибромидом меди в ацетоне получены дихлорид (**2**) и дибромид (**3**) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**2**) с выходами 85 и 92 % соответственно. Окисление **1** *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**4**) с выходом 81 %. Соединения **1–4** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [ $C_{21}H_{12}F_9Sb$ ,  $M$  557,06; пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 10,858(13)$ ,  $b = 11,072(13)$ ,  $c = 11,432(18)$  Å,  $\alpha = 104,91(7)^\circ$ ,  $\beta = 113,61(5)^\circ$ ,  $\gamma = 106,89(5)^\circ$ ,  $V = 1090(3)$  Å<sup>3</sup>, размеры кристалла 0,34 × 0,33 × 0,3 мм, интервалы индексов отражений  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ , всего отражений 40268, независимых отражений 5862,  $R_{int}$  0,0477,  $GOOF$  1,049,  $R_1 = 0,0533$ ,  $wR_2 = 0,1427$ , остаточная электронная плотность 1,16/–1,04 е/Å<sup>3</sup>], **2** [ $C_{21}H_{12}F_9Cl_2Sb$ ,  $M$  627,98; пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 7,920(4)$ ,  $b = 14,732(7)$ ,  $c = 21,759(13)$  Å,  $\alpha = 75,31(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,12(3)^\circ$ ,  $\gamma = 76,10(2)^\circ$ ,  $V = 2384(2)$  Å<sup>3</sup>, размеры кристалла 0,65 × 0,15 × 0,11 мм, интервалы индексов отражений  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-21 \leq k \leq 22$ ,  $-32 \leq l \leq 32$ , всего отражений 138621, независимых отражений 12076,  $R_{int}$  0,0553,  $GOOF$  1,109,  $R_1 = 0,0429$ ,  $wR_2 = 0,0960$ , остаточная электронная плотность 1,28/–1,06 е/Å<sup>3</sup>], **3** [ $C_{27}H_{18}Br_2F_9Sb$ ,  $M$  794,98; пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 9,129(8)$ ,  $b = 12,120(8)$ ,  $c = 14,454(14)$  Å,  $\alpha = 76,41(3)^\circ$ ,  $\beta = 85,93(5)^\circ$ ,  $\gamma = 68,69(3)^\circ$ ,  $V = 1448(2)$  Å<sup>3</sup>, размеры кристалла 0,49 × 0,49 × 0,31 мм, интервалы индексов отражений  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ , всего отражений 64492, независимых отражений 7337,  $R_{int}$  0,0545,  $GOOF$  1,014,  $R_1 = 0,0366$ ,  $wR_2 = 0,0817$ , остаточная электронная плотность 0,68/–0,61 е/Å<sup>3</sup>] и **4** [ $C_{35}H_{18}F_{13}O_4Sb$ ,  $M$  871,27; пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 11,575(14)$ ,  $b = 12,017(17)$ ,  $c = 15,041(16)$  Å,  $\alpha = 76,33(5)^\circ$ ,  $\beta = 69,62(5)^\circ$ ,  $\gamma = 64,04(6)^\circ$ ,  $V = 1755(4)$  Å<sup>3</sup>, размеры кристалла 0,31 × 0,12 × 0,11 мм, интервалы индексов отражений  $-15 \leq h \leq 14$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ , всего отражений 44416, независимых отражений 8033,  $R_{int}$  0,0393,  $GOOF$  1,072,  $R_1 = 0,0326$ ,  $wR_2 = 0,0798$ , остаточная электронная плотность 1,03/–0,57 е/Å<sup>3</sup>] атомы сурьмы в **1** имеют координацию тригональной пирамиды, в **2–4** – тригональной бипирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C в **1** равны 2,155(5), 2,164(6) и 2,170(5) Å, валентные углы CSbC составляют 95,04(18), 95,70(17) и 97,20(18)°, что меньше значения тетраэдрического угла и объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме сурьмы. Значения длин связей C–F изменяются в интервале 1,143(12)–1,334(11) Å. Кристаллы **2** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются между собой. Соединение **3** представляет собой сольват (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> · PhH. В кристалле **4** атомы сурьмы координированы атомами кислорода бидентатных карбоксилатных лигандов (расстояния Sb–O и Sb···O=C составляют 2,120(3), 2,144(3) и 2,829(5), 2,911(6) Å соответственно).

*Ключевые слова:* *трис*(4-трифторметилфенил)сурьма, галогениды меди, 2,5-дифторбензойная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

### Введение

Триарильные соединения сурьмы представлены широким рядом соединений с различными заместителями в арильных лигандах [1, 2]. Среди них отметим *трис*(4-трифторметилфенил)сурьму, которая была синтезирована в 1972 году [3]. С помощью реакций окислительного присоединения из триарилсурьмы и кислот НХ в присутствии окислителя были получены широкие ряды производных сурьмы, в частности, дикарбоксилаты триарилсурьмы

$Ar_3Sb[OC(O)R]_2$  [4–10]. Другими достаточно хорошо изученными производными пентавалентной сурьмы являются дигалогениды триарилсурьмы [11–16], которые получали преимущественно окислением триарильных соединений сурьмы галогенами [1, 2]. Например, хлорирование *трис*(4-этилфенил)сурьмы в хлороформе протекает с образованием дихлорида *трис*(4-этилфенил)сурьмы [11]. *Трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьма окисляется дихлоридом меди в спиртово-ацетоновом растворе при комнатной температуре до дихлорида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [13]. Реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, кислоты  $HX$  и пероксида, позволяющие синтезировать производные  $Ar_3SbX_2$  с высоким выходом, хорошо известны для фенильных и толильных соединений сурьмы, однако производные пентавалентной сурьмы с трифторметильными заместителями в арильных лигандах не были известны. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей синтеза и строения неизвестных ранее дихлорида, дибромида и *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы.

### Экспериментальная часть

***Трис*(4-трифторметилфенил)сурьму (1)** синтезировали по методике описанной в [3], выход 71 %, т. пл. 120 °С.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3065, 3042, 2980, 2918, 1927, 1599, 1393, 1329, 1167, 1121, 1101, 1078, 1047, 1013, 826, 725, 679, 594, 492, 403.

Найдено, %: С 45,25; Н 2,22.  $C_{21}H_{12}F_9Sb$ . Вычислено, %: С 45,28; Н 2,17.

**Синтез дихлорида *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (2)**. К раствору 0,50 г (0,9 ммоль) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы в 10 мл ацетона прибавляли раствор 0,24 г (1,8 ммоль) хлорида меди (II) в ацетоне. Реакционную смесь фильтровали от осадка хлорида меди (I), удаляли растворитель и твердый остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Получили 0,48 г (85 %) соединения **2**, т. пл. 122 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3076, 2924, 1601, 1395, 1323, 1171, 1128, 1107, 1074, 1051, 1009, 822, 685, 590, 494, 405.

Найдено, %: С 40,10; Н 1,98.  $C_{21}H_{12}F_9Cl_2Sb$ . Вычислено, %: С 40,17; Н 1,93.

По аналогичной методике окислением *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы бромидом меди (II) получили с выходом 92 %, **солюват дибромида *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с бензолом (3)**, т. пл. 148 °С.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2924, 1599, 1395, 1323, 1175, 1128, 1105, 1072, 1051, 1007, 820, 683, 590, 492, 405.

Найдено, %: С 40,69; Н 2,31.  $C_{27}H_{18}F_9Br_2Sb$ . Вычислено, %: С 40,79; Н 2,28.

**Синтез *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (4)**. Смесь 0,50 г (0,9 ммоль) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы, 0,28 г (1,8 ммоль) 2,5-дифторбензойной кислоты и 0,116 г (0,9 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 20 мл диэтилового эфира выдерживали при температуре 20 °С 24 часа. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Получили 0,63 г (81 %) неокрашенных кристаллов соединения **4** с т. пл. 211 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3084, 2924, 1630, 1601, 1495, 1433, 1396, 1325, 1296, 1171, 1136, 1076, 1053, 1011, 824, 768, 685, 594, 494, 407.

Найдено, %: С 47,18; Н 2,15.  $C_{35}H_{18}F_{13}O_4Sb$ . Вычислено, %: С 48,25; Н 2,08.

**ИК-спектры** соединений **1–4** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400  $cm^{-1}$ .

**Элементный анализ** на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов соединений **1–4** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [17]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [18], OLEX2 [19]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> F <sub>9</sub> Sb	C <sub>42</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>18</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>9</sub> Sb	C <sub>35</sub> H <sub>18</sub> F <sub>13</sub> O <sub>4</sub> Sb
<i>M</i>	557,06	1255,96	794,98	871,27
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,858(13)	7,920(4)	9,129(8)	11,575(14)
<i>b</i> , Å	11,072(13)	14,732(7)	12,120(8)	12,017(17)
<i>c</i> , Å	11,432(18)	21,759(13)	14,454(14)	15,041(16)
$\alpha$ , град.	104,91(7)	75,31(2)	76,41(3)	76,33(5)
$\beta$ , град.	113,61(5)	86,12(3)	85,93(5)	69,62(5)
$\gamma$ , град.	106,89(5)	76,10(2)	68,69(2)	64,04(6)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1090(3)	2384(2)	1448(2)	1755(4)
<i>Z</i>	2	2	2	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,697	1,7496	1,823	1,649
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,345	1,458	3,786	0,893
<i>F</i> (000)	540,0	1215,6	764,0	855,5
Размер кристалла, мм	0,34 × 0,33 × 0,2	0,65 × 0,15 × 0,11	0,49 × 0,49 × 0,31	0,31 × 0,12 × 0,11
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град.	5,96–58,5	5,62–57	5,8–56,98	5,92–55,34
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено отражений	40268	138621	64492	44416
Независимых отражений	5862 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0477)	12076 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0553)	7337 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0545)	8033 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0393)
Переменных уточнения	280	719	341	507
<i>GOOF</i>	1,049	1,109	1,014	1,072
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0533, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1427	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0429, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0960	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0366, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0817	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0326, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0798
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0717, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1543	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0648, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1119	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0645, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0934	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0472, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0898
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	1,16/-1,04	1,28/-1,06	0,68/-0,61	1,03/-0,57

Таблица 2

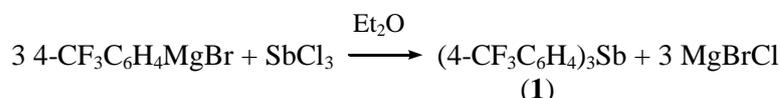
Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах 1–4

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град
<b>1</b>			
Sb(1)–C(1)	2,170(5)	C(1)Sb(1)C(11)	95,04(18)
Sb(1)–C(11)	2,155(5)	C(11)Sb(1)C(21)	95,70(17)
Sb(1)–C(21)	2,164(6)	C(21)Sb(1)C(1)	97,20(18)
C(7)–F(1)	1,260(13)	F(1)C(7)F(2)	97,5(11)
C(7)–F(2)	1,143(12)	F(1)C(7)F(3)	107,1(12)
C(7)–F(3)	1,231(14)		
<b>2</b>			
Sb(1)–Cl(2)	2,4669(14)	Cl(1)Sb(1)Cl(2)	176,46(4)
Sb(1)–Cl(1)	2,4626(14)	C(11)Sb(1)Cl(2)	91,07(11)
Sb(1)–C(11)	2,121(4)	C(21)Sb(1)C(11)	118,97(15)
Sb(1)–C(21)	2,126(4)	C(1)Sb(1)C(11)	121,03(14)
Sb(1)–C(1)	2,122(4)	C(1)Sb(1)C(21)	120,00(15)
Sb(2)–Cl(4)	2,4539(16)	Cl(3)Sb(2)Cl(4)	178,25(5)
Sb(2)–Cl(3)	2,4648(16)	C(41)Sb(2)Cl(4)	89,22(10)

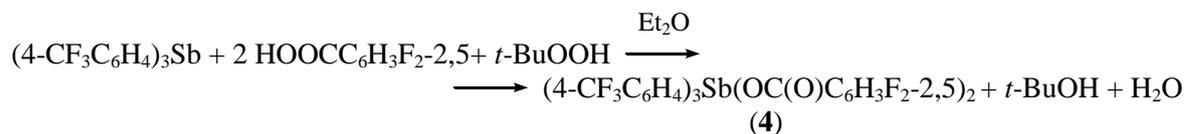
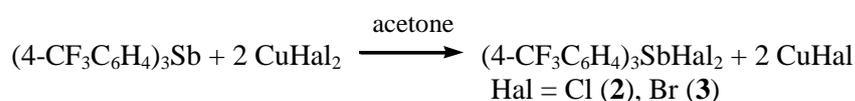
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Sb(2)–C(41)	2,118(4)	C(51)Sb(2)C(41)	125,30(15)
Sb(2)–C(51)	2,125(4)	C(31)Sb(2)C(41)	116,95(15)
Sb(2)–C(31)	2,118(4)	C(31)Sb(2)C(51)	117,74(16)
<b>3</b>			
Sb(1)–Br(2)	2,639(2)	Br(1)Sb(1)Br(2)	177,170(16)
Sb(1)–Br(1)	2,622(2)	C(11)Sb(1)Br(2)	89,25(10)
Sb(1)–C(11)	2,111(4)	C(11)Sb(1)C(1)	117,94(14)
Sb(1)–C(1)	2,114(4)	C(11)Sb(1)C(21)	122,49(13)
Sb(1)–C(21)	2,123(4)	C(1)Sb(1)C(21)	119,56(14)
F(3)–C(7)	1,316(6)	C(1)Sb(1)Br(2)	88,74(11)
F(2)–C(7)	1,305(7)	C(1)Sb(1)Br(1)	89,96(11)
<b>4</b>			
Sb(1)–O(1)	2,120(3)	O(3)Sb(1)O(1)	175,40(7)
Sb(1)–O(3)	2,144(3)	C(21)Sb(1)C(1)	107,78(11)
Sb(1)–C(1)	2,128(4)	C(11)Sb(1)C(1)	107,68(11)
Sb(1)–C(21)	2,121(4)	C(11)Sb(1)C(21)	144,53(11)
Sb(1)–C(11)	2,120(4)	C(37)O(1)Sb(1)	109,93(17)
F(7)–C(27)	1,327(5)	C(47)O(3)Sb(1)	111,64(17)
F(8)–C(27)	1,336(5)	F(11)C(35)C(34)	123,9(5)
Sb(1)⋯O(2)	2,829(7)	F(10)C(32)C(31)	120,0(3)
Sb(1)⋯O(4)	2,911(7)	F(10)C(32)C(33)	117,7(4)

## Обсуждение результатов

Нами взаимодействием 4-трифторметилфенилмагнибромид с треххлористой сурьмой в эфире получена *трис*(4-трифторметилфенил)сурьма (**1**):



Изучены реакции окисления **1** дихлоридом меди, дибромидом меди и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислотой, а также структурно охарактеризованы продукты реакций. Реакция между указанными веществами протекала по обычной схеме с образованием дихлорида (**2**), дибромид (**3**) и *бис*(2,5-дифторбензоата) (**4**) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы:



Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и РСА. Установлено, что полосы поглощения при 1329, 1167 (**1**), 1323, 1171 (**2**), 1323, 1175 (**3**) и 1325, 1171 (**4**) характеризуют валентные колебания фрагмента CF<sub>3</sub>–Ag, в соединении **4** полоса при 1630 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы [20, 21].

По данным РСА, атомы сурьмы в молекуле соединения **1** имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 1).

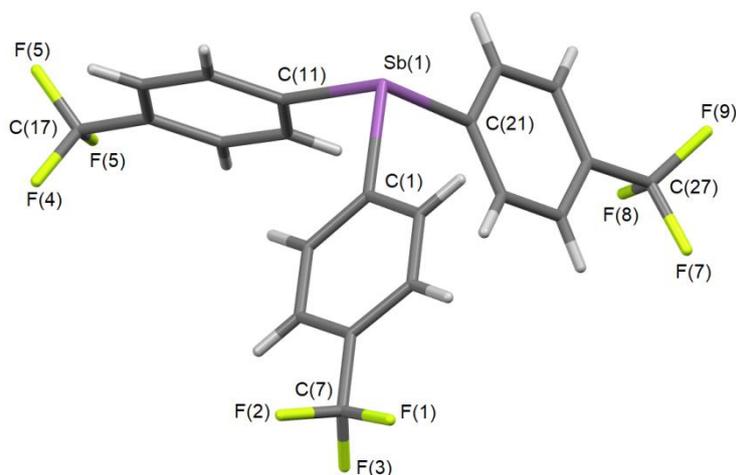


Рис. 1. Общий вид молекулы трис(4-трифторметилфенил)сурьмы (1)

Длины связей Sb–C равны 2,155(5), 2,164(5) и 2,164(6) Å, валентные углы CSbC составляют 95,04(18), 95,70(17) и 97,20(18)° (среднее значение 95,98°), что меньше значения тетраэдрического угла и объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме сурьмы. Значения длин связей C–F изменяются в интервале 1,143(12)–1,334(11) Å. Углы FCF составляют 96,4(9)–107,1(12)°.

По данным PCA, в двух типах кристаллографически независимых молекул (А и В) дихлорида трис(4-трифторметилфенил)сурьмы (2) атомы сурьмы имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами хлора в аксиальных положениях (рис. 2).

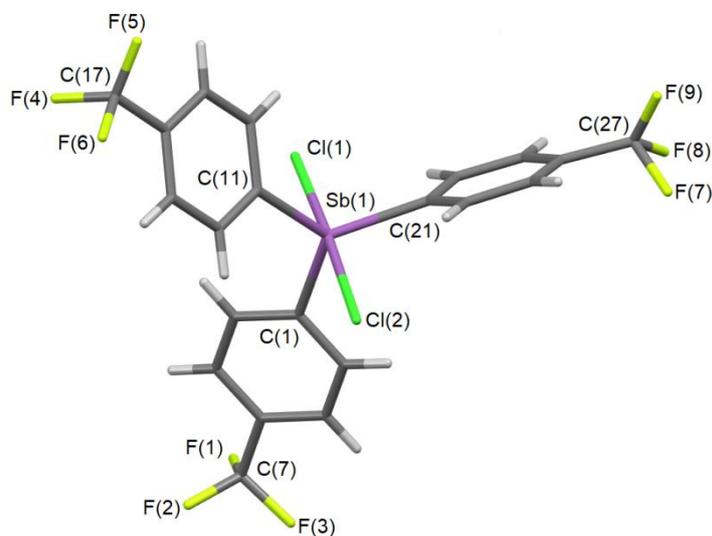


Рис. 2. Общий вид молекулы А дихлорида трис(4-трифторметилфенил)сурьмы (2)

Валентные углы при атомах сурьмы изменяются в узких интервалах значений: аксиальные углы ClSbCl составляют 176,46(4) для молекул А и 178,25(5)° для молекул В; экваториальные CSbC – 118,97(15)–121,03(14)° и 116,95(15)–125,30(15)° соответственно; углы между аксиальными и экваториальными заместителями ClSbC – 88,25(10)–91,74(11)°. Средние значения расстояний Sb–C в 2 (2,123(4) и 2,120(4) Å) несколько больше соответствующих значений для молекул дихлоридов трифенилсурьмы и три-*m*-толилсурьмы (2,097 и 2,104 Å) [22, 23]. Длины связей Sb–Cl (2,4626(14); 2,4669(14); 2,4539(16); 2,4648(16) Å) близки между собой и средними значениями аналогичных расстояний в дихлоридах трифенил- и три-*m*-толилсурьмы (2,462 и 2,476 Å соответственно), что больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и Cl (2,41 Å) [24].

## Химия элементоорганических соединений

Кристалл **3** содержит в своем составе кристаллизационный бензол (рис. 3); валентные углы в молекуле дибромида *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы близки к аналогичным углам, наблюдаемым в молекулах **2**.

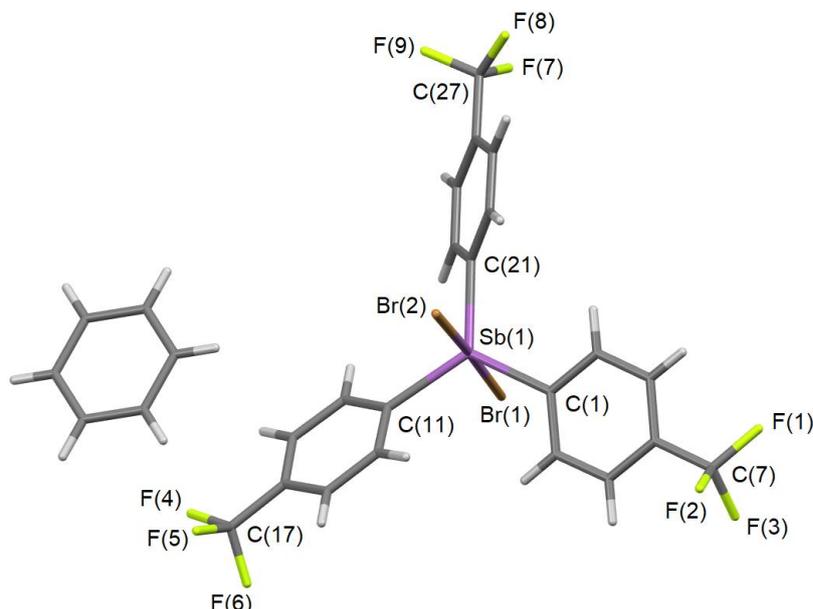


Рис. 3. Общий вид молекулы сольвата дибромида *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с бензолом (**3**)

Длины связей Sb–C равны 2,111(4), 2,114(4) и 2,123(4) Å, а валентные углы CSbC составляют 117,94(14); 119,56(14); 120,86(1)°. Значения длин связей Sb–Br равны 2,639(2) и 2,622(2) Å и превышают суммы ковалентных радиусов атомов Sb и Br (2,59 Å) [24]. Аксиальный угол BrSbBr составляет 177,170(16)°.

В кристалле **4** атом сурьмы имеет малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами (рис. 4).

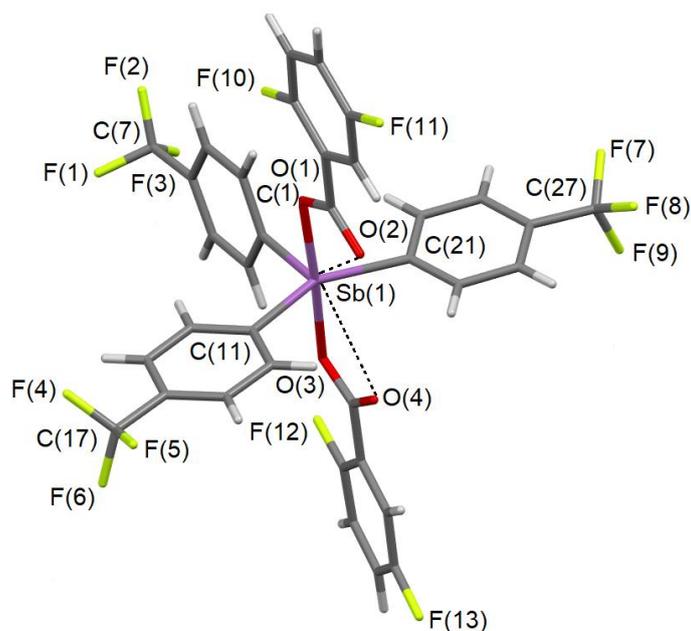


Рис. 4. Общий вид молекулы *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**4**)

Аксиальный угол OSbO равен  $175.40(7)^\circ$ . Длины связей Sb–C 2.120(4)–2.128(4) Å близки друг к другу и к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и  $sp^2$ -гибридного углерода, равной 2,12 Å. В то же время длины аксиальных связей Sb–O 2,120(3) и 2,144(3) Å неравнозначны и превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å [24]. Внутримолекулярные расстояния Sb $\cdots$ O(=C) 2,829(5), 2,911(6) Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,58 Å) [25], что приводит к увеличению координационного числа атома сурьмы в **4** до 7 (5+2).

Структурная организация в кристаллах **2** и **3** обусловлена слабыми водородными связями типа C–H $\cdots$ F–C 2,54 (**2**) и 2,52 (**3**), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и водорода (2,57 Å) [25]. В соединении **4** наблюдается наиболее прочная водородная связь C–H(22) $\cdots$ F(12)–C (2,49 Å) с участием атомов фтора 2,5-дифторбензоатных лигандов, что приводит к димеризации молекул (рис. 5):

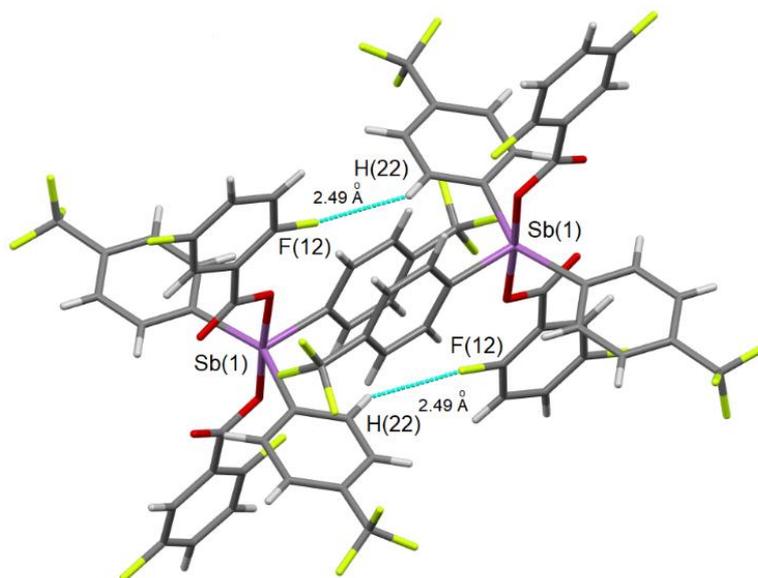


Рис. 5. Димеризация молекул *бис(2,5-дифторбензоата) трис(4-трифторметилфенил)сурьмы* (**4**)

В кристалле соединения **1** значимые межмолекулярные контакты отсутствуют.

### Выводы

Окислением *трис(4-трифторметилфенил)сурьмы* дигалогенидами меди в ацетоне и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты в эфире получены производные пятивалентной сурьмы – дихлорид, дибромид и *бис(2,5-дифторбензоат) трис(4-трифторметилфенил)сурьмы*, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.

### Список источников

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579 DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
3. Brill T.V., Long G.G. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 225. DOI: 10.1021/ic50108a002
4. Шарутин В.В., Сенчури В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782. EDN: OJHAOP.
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKCTUP.

7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 4. С. 481. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
8. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
9. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1129. EDN: NYFYNF.
10. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 11. С. 1789. EDN: OIXLFD.
11. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem170307.
12. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Акулова Е.В. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 12. С. 1999. EDN: PAIKMJ.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. V. 70, No. 8. P. 1227. EDN: LFYEOV.
14. Bricklebank N., Godfrey S.M., Lane H.P. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1759. DOI: 10.1039/DT9940001759.
15. Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 2895. DOI: 10.1039/DT9950002895.
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусова А.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 887.
17. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. 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.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
20. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
21. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
22. Begley M.J., Sowerby D.B. // Acta Crystallogr. 1993. V. 49C, No. 6. P. 1044. DOI: 10.1107/S0108270192011958.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлушкина И.И. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1308.
24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
25. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp811155623.

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru

**Сенчуринов Владислав Станиславович** – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: senchurinvs@susu.ru

**Троценко Данил Игоревич** – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: ibagar78d@gmail.com

*Поступила в редакцию 8 апреля 2023 г.*

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIS(4-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)ANTIMONY DERIVATIVES

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

D.I. Trotsenko, ibagar78d@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of *tris*(4-trifluoromethylphenyl)antimony (**1**) with copper(II) chloride and copper(II) bromide in acetone has been used to synthesize *tris*(4-trifluoromethylphenyl)antimony dichloride (**2**) and dibromide (**3**), yielding 85 % and 92 %, respectively. Oxidation of **1** by *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of 2,5-difluorobenzoic acid (mole ratio 1:1:2) in ether is accompanied by the formation of *tris*(4-trifluoromethylphenyl)antimony *bis*(2,5-difluorobenzoate) (**4**), yielding 81%. Compounds **1–4** have been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray analysis data, obtained on an automatic D8 Quest Bruker diffractometer (Mo K $\alpha$ -radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å, graphite monochromator) at 293 K, for crystals **1** [C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>Sb, *M* 557.06, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.858(13) Å, *b* = 11.072(13) Å, *c* = 11.432(18) Å,  $\alpha = 104.91(7)$  degrees,  $\beta = 113.61(5)$  degrees,  $\gamma = 106.89(5)$  degrees; *V* = 1090(3) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.34 × 0.33 × 0.3 mm; intervals of reflection indexes are  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ ; total reflections 40268; independent reflections 5862; *R*<sub>int</sub> 0.0477; GOOF 1.049; *R*<sub>1</sub> = 0.0533, *wR*<sub>2</sub> = 0.1427; residual electron density 1.16/–1.04 e/Å<sup>3</sup>, **2** [C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>Sb, *M* 627.98, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 7.920(4) Å, *b* = 14.732(7) Å, *c* = 21.759(13) Å,  $\alpha = 75.31(2)$  degrees,  $\beta = 86.12(3)$  degrees,  $\gamma = 76.10(2)$  degrees; *V* = 2384(2) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.65 × 0.15 × 0.11 mm; intervals of reflection indexes are  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-21 \leq k \leq 22$ ,  $-32 \leq l \leq 32$ ; total reflections 138621; independent reflections 12076; *R*<sub>int</sub> 0.0553; GOOF 1.109; *R*<sub>1</sub> = 0.0429, *wR*<sub>2</sub> = 0.0960; residual electron density 1.28/–1.06 e/Å<sup>3</sup>, **3** [C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>9</sub>Sb, *M* 794.98, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.129(8) Å, *b* = 12.120(8) Å, *c* = 14.454(14) Å,  $\alpha = 76.41(3)$  degrees,  $\beta = 85.93(5)$  degrees,  $\gamma = 68.69(3)$  degrees; *V* = 1448(2) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.49 × 0.49 × 0.31 mm; intervals of reflection indexes are  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ; total reflections 64492; independent reflections 7337; *R*<sub>int</sub> 0.0545; GOOF 1.014; *R*<sub>1</sub> = 0.0366, *wR*<sub>2</sub> = 0.0817; residual electron density 0.68/–0.61 e/Å<sup>3</sup>, and **4** [C<sub>35</sub>H<sub>18</sub>F<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Sb, *M* 871.27, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 11.575(14) Å, *b* = 12.017(17) Å, *c* = 15.041(16) Å,  $\alpha = 76.33(5)$  degrees,  $\beta = 69.62(5)$  degrees,  $\gamma = 64.04(6)$  degrees; *V* = 1755(4) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.31 × 0.12 × 0.11 mm; intervals of reflection indexes are  $-15 \leq h \leq 14$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ; total reflections 44416; independent reflections 8033; *R*<sub>int</sub> 0.0393; GOOF 1.072; *R*<sub>1</sub> = 0.0326, *wR*<sub>2</sub> = 0.0798; residual electron density 1.03/–0.57 e/Å<sup>3</sup>, the antimony atoms in **1** have a trigonal pyramidal coordination, in **2–4** they have a trigonal bipyramidal coordination with electronegative ligands in axial positions. The Sb–C bond lengths in **1** are 2.155(5), 2.164(6), and 2.170(5) Å, the CSbC bond angles are 95.04(18), 95.70(17), and 97.20(18) degrees, which is less than the value of the tetrahedral angle; this is explained by the presence of a lone electron pair on the antimony atom. The C–F bond lengths vary in the range of 1.143(12)–1.334(11) Å. Crystals **2** consist of two types of crystallographically independent molecules, the geometrical parameters of which differ slightly from each other. Compound **3** is (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> · PhH solvate. In crystal **4**, antimony atoms are coordinated by the oxygen atoms of bidentate carboxylate ligands (the Sb–O and Sb···O=C distances are 2.120(3), 2.144(3), and 2.829(5), 2.911(6) Å, respectively).

*Keywords:* *tris*(4-trifluoromethylphenyl)antimony, copper halides, 2,5-difluorobenzoic acid, synthesis, structure, X-ray analysis

Received 8 April 2023

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И. Синтез и строение производных трис(4-трифторметилфенил)сурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97–105. DOI: 10.14529/chem230304

### FOR CITATION

Sharutin V.V., Senchurin V.S., Trotsenko D.I. Synthesis and structure of *tris*(4-trifluoromethylphenyl)antimony derivatives. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(3):97–105. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230304