

Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение

УДК 546.865+547.53.024+547-304.6+547.56

DOI: 10.14529/chem250119

СИНТЕЗ 3-ФТОРФЕНИЛАЦЕТАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ ИЗ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ И БИС(3-ФТОРФЕНИЛАЦЕТАТО)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин

Южно-Уральский университет, г. Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьмы в бензоле получен с выходом 92 % 3-фторфенилацетат тетрафенилсурьмы (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. PCA проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические характеристики элементарной ячейки соединения следующие: пространственная группа моноклинная Cc, $a = 10,2427(6)$, $b = 17,7825(7)$, $c = 14,6472(5)$ Å, $\beta = 95,260(4)$, $V = 2656,60(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,458$ г/см³, $\mu = 1,072$ мм⁻¹, $F(000) = 1176,0$, размер кристалла $0,32 \times 0,2 \times 0,09$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,952\text{--}56,992$, диапазон индексов $-13 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 23$, $-19 \leq l \leq 19$, число измеренных рефлексов 9906, число независимых рефлексов 4334, $R_{\text{int}} = 0,0228$, $GOOF = 1,139$, число параметров 330, $R_1 = 0,0350$, $wR_2 = 0,1042$. По данным PCA, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатной группы в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbO составляет $175,9(2)^\circ$. Сумма экваториальных углов CSbC равна $357,1(9)^\circ$, расстояния Sb–C_{эkv} [$2,109(7)$, $2,117(5)$, $2,146(5)$ Å] значительно короче длин связей Sb–C_{акс} [$2,194(7)$ Å] и Sb–O [$2,244(4)$ Å]. Организация молекул в кристалле соединения **1** обусловлена водородными связями и CН $\cdots\pi$ -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2055555; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьма, 3-фторфенилацетат тетрафенилсурьмы, синтез, реакция перераспределения лигандов, строение

Для цитирования: Шарутин В.В. Синтез 3-фторфенилацетата тетрафенилсурьмы из пентафенилсурьмы и бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 191–196. DOI: 10.14529/chem250119

Brief report

DOI: 10.14529/chem250119

SYNTHESIS OF TETRAPHENYLANTIMONY 3-FLUOROPHENYLACETATE FROM PENTAPHENYLANTIMONY AND TRIPHENYLANTIMONY BIS(3-FLUOROPHENYL ACETATE)

V.V. Sharutin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of equimolar amounts of pentaphenylantimony and bis(3-fluorophenylacetato)triphenylantimony in benzene yielded 92% tetraphenylantimony 3-fluorophenylacetate (**1**), which was identified by IR spectroscopy and X-ray structural analysis. X-ray diffraction analysis was performed on a D8 QUEST diffractometer from Bruker. The crystallographic

characteristics of the unit cell of the compound are as follows: monoclinic space group Cc , $a = 10,2427(6)$, $b = 17,7825(7)$, $c = 14,6472(5)$ Å, $\beta = 95,260(4)^\circ$, $V = 2656,60(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,458$ g/cm³, $\mu = 1,072$ mm⁻¹, $F(000) = 1176,0$, crystal size 0,32×0,2×0,09 mm, data collection range for 2θ , deg: 6,952–56,992, index range $-13 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 23$, $-19 \leq l \leq 19$, number of measured reflections 9906, number of independent reflections 4334, $R_{\text{int}} = 0,0228$, $GOOF = 1,139$, number of parameters 330, $R_1 = 0,0350$, $wR_2 = 0,1042$. According to X-ray diffraction data, the antimony atoms in the compound have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atom of the carboxylate group in the axial position. The axial angle CSbO is $175,9(2)^\circ$. The sum of the equatorial angles CSbC is $357,1(9)^\circ$, the Sb–C_{eq} distances [2,109(7), 2,117(5), 2,146(5) Å] are significantly shorter than the Sb–C_{ax} [2,194(7) Å] and Sb–O [2,244(4) Å] bond lengths. The organization of molecules in the crystal of compound 1 is due to hydrogen bonds and CH $\cdots$ π -interactions of the rings of the aryl and carboxyl ligands. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2055555; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: pentaphenylantimony, bis(3-fluorophenylacetato)triphenylantimony, tetraphenylantimony 3-fluorophenylacetate, synthesis, ligand redistribution reaction, structure

For citation: Sharutin V.V. Synthesis of tetraphenylantimony 3-fluorophenylacetate from pentaphenylantimony and triphenylantimony bis(3-fluorophenyl acetate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):191–196. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250119

Введение

Начало изучения реакций перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятивалентной сурьмы относится к 1974 г., когда Фергюсон и Хавли при перекристаллизации дигидроксида трифенилсурьмы из хлороформа в атмосфере воздуха наблюдали образование карбоната бис(тетрафенилсурьмы) [1]. Очевидно, что формирование фрагмента Ph₄Sb можно объяснить только обменом фенильных заместителей между атомами сурьмы. Изучая строение производного сурьмы, полученного из дихлорида трифенилсурьмы и оксалата серебра, Соверби с Миллингоном показали, что данное соединение имеет солеобразное строение [Ph₄Sb][Ph₂Sb(Ox)₂] (Ox = O₂CCO₂) и предположили, что оно может быть получено из дихлорида трифенилсурьмы [2].

Решив исследовать взаимодействие пентаарилсурьмы с производными общей формулы Ar₃SbX₂ (X – электроотрицательный лиганд) авторы [3] полагали, что будет иметь место либо образование комплексов ионного типа, либо перераспределение органических радикалов и синтез производных несимметричного строения. Действительно обнаружено, что пентафенилсурьма реагирует с диалогенидами, дибензоатом и диороданидом трифенилсурьмы с образованием продуктов несимметричного строения – галогенида, бензоата и роданида тетрафенилсурьмы соответственно, с выходом до 99 %. С помощью этого эффективного способа синтеза производных сурьмы общей формулы Ar₄SbX (X – электроотрицательный лиганд) были получены роданиды, нитраты, карбоксилаты, сульфонаты, оксиматы и ароксиды тетраарилсурьмы [4–27]. Преимуществом данного метода синтеза соединений Ar₄SbX является высокий выход и легкость выделения целевого продукта, а также мягкие условия проведения реакции.

С целью продолжения изучения реакции перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятивалентной сурьмы изучено взаимодействие эквимольных количеств пентафенилсурьмы с бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьмой в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез 3-фторфенилацетата тетрафенилсурьмы (1) осуществляли по методике реакции перераспределения лигандов, описанной в работах [27,28].

3-Фторфенилацетат тетрафенилсурьмы (C₆H₅)₄SbOC(O)CH₂C₆H₄F-3 (1): бледно-желтые кристаллы, выход 92 %, $T_{\text{пл}} = 146$ °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3107, 3061, 2974, 2927, 1639, 1612, 1587, 1477, 1436, 1311, 1298, 1276, 1269, 1247, 1186, 1159, 1145, 1136, 1064, 1020, 997, 962, 929, 918, 875, 781, 742, 732, 721, 702, 690, 642, 578, 522, 470, 457, 445, 424. Найдено (%): C 65,75; H 4,52. Для C₃₂H₂₆FO₂Sb вычислено (%): C 65,89; H 4,50.

ИК-спектр соединения 1 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РСА кристалла **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 [29]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. 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, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2055555; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

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

Параметр	1
Стехиометрическая формула	C ₃₂ H ₂₆ FO ₂ Sb
<i>M</i>	583,28
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	Cc
<i>a</i> , Å	10,2427(4)
<i>b</i> , Å	17,7825(7)
<i>c</i> , Å	14,6472(5)
α , град.	90,00
β , град.	95,260(4)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	2656,60(17)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,458
μ , мм ⁻¹	1,072
<i>F</i> (000)	1176,0
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,2 × 0,09
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	6,952–56,992
Диапазон индексов	$-13 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 23, -19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	9906
Число независимых рефлексов	4334
<i>R</i> _{int}	0,0228
GOOF	1,139
Число параметров	330
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	<i>R</i> ₁ = 0,0350, <i>wR</i> ₂ = 0,1042
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,0374, <i>wR</i> ₂ = 0,1078
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,80/–0,91

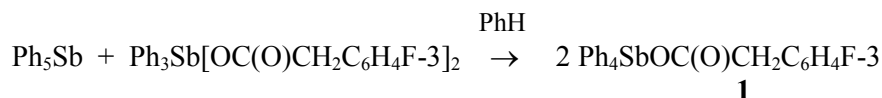
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре **1**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–O(1)	2,244(4)	C(31)–Sb(1)–O(1)	175,9(2)
Sb(1)–C(11)	2,146(5)	C(21)–Sb(1)–C(11)	121,7(3)
Sb(1)–C(31)	2,194(7)	C(1)–Sb(1)–C(11)	116,5(3)
Sb(1)–C(21)	2,117(5)	C(1)–Sb(1)–C(21)	118,9(3)
Sb(1)–C(1)	2,109(7)	C(48)–O(1)–Sb(1)	122,3(4)
O(1)–C(48)	1,280(8)	O(1)–C(48)–C(47)	113,7(6)
O(2)–C(48)	1,218(9)	O(2)–C(48)–O(1)	126,1(6)
C(48)–C(47)	1,558(10)	O(2)–C(48)–C(47)	120,2(6)
F(1)–C(43)	1,355(13)	C(41)–C(47)–C(48)	111,6(5)
Sb(1)···O(2)	3,371(11)	F(1)–C(43)–C(42)	118,3(10)

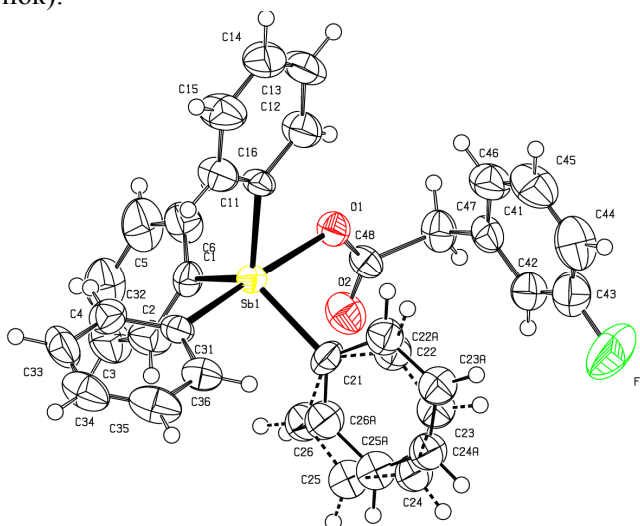
Обсуждение результатов

Известно, что реакции перераспределения лигандов с участием пентафенилсурьмы и дикарбоксилата трифенилсурьмы, независимо от соотношения исходных реагентов протекают с образованием ониевых производных сурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [3–8]. В продолжение настоящей работы исследовано взаимодействие эквимольных количеств пентафенилсурьмы и бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьмы, единственным продуктом которого являлся 3-фторфенилацетат тетрафенилсурьмы (**1**), выделенный из реакционной смеси с выходом 92 %.



Наличие в ИК-спектре полученного комплекса интенсивной полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1639 см^{-1}), свидетельствует о присутствии в нем карбонильной группы [32]. В ИК-спектре **1** также присутствуют полосы поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_4 при $457, 445 \text{ см}^{-1}$ и полосы валентных колебаний углеродного скелета арильных групп ($1477, 1436 \text{ см}^{-1}$). Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3107 и 3061 см^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – интенсивные полосы при 732 и 702 см^{-1} .

С целью подтверждения строения комплекса **1** было проведено его рентгеноструктурное исследование. По данным РСА атом сурьмы в соединении **1** имеет тригонально-бипирамидальную координацию (см. рисунок).



Строение 3-фторфенилацетата тетрафенилсурьмы (**1**)

В аксиальном положении находится атом кислорода ацилатного заместителя, угол $\text{OSbC}_{\text{акс}}$ равен $175,9(2)^\circ$ (табл. 2). Интервал валентных углов $\text{OSbC}_{\text{экв}}$ составляет $82,25(19)\text{--}87,1(2)^\circ$, атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости на $0,211 \text{ \AA}$ в сторону аксиального атома углерода. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости равна $357,1^\circ$, при этом углы между экваториальными арильными заместителями неравноценны и составляют $116,5(3), 118,9(3), 121,7(3)^\circ$. Длины связей $\text{Sb--C}_{\text{экв}}$ [$2,109(7)\text{--}2,146(5) \text{ \AA}$] меньше расстояния $\text{Sb--C}_{\text{акс}}$ [$2,194(7) \text{ \AA}$]. Расстояние Sb--O составляет $2,244(4) \text{ \AA}$ и близко к подобным расстояниям в карбоксилатах тетраарилсурьмы [33]. В молекуле соединения **1**, как и в других ацилатах тетраарилсурьмы, расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ [$3,371(9) \text{ \AA}$] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов ($3,7 \text{ \AA}$ [34]). Отметим, что в отличие от большинства карбоксилатов тетраарилсурьмы, в которых контакт центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода располагается внутри наибольшего угла CSbC [33], контакт $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ располагается внутри угла $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{C}(21)$, составляющего $118,9(3)^\circ$.

Выводы

Таким образом, взаимодействием пентафенилсурьмы с бис(3-фторфенилацетато)трифенилсурьмой в бензоле с выходом 92 % получен 3-фторфенилацетат тетрафенилсурьмы (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атомы сурьмы в соединении **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода в аксиальном положении, при этом наличие внутримолекулярного контакта между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ [3,371(9) Å] позволяет говорить об увеличении координационного числа атома сурьмы до 6.

Список источников

1. Ferguson G., Hawley D.M. // Acta Crystallog. B. 1974. V. 30. P. 103. DOI: 10.1111/j.1600-5740.1974.tb00020.x
2. Millington P.L., Sowerby D.B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992. P. 1199. DOI: 10.1039/DT9920001199
3. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531. EDN: WXQSKQ
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979. EDN: WXQSKQ
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317. EDN: RIMYCG
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27, N. 6. P. 393. DOI: 10.1023/A:1011335724711
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 6. С. 1045. EDN: ZSZHDJ
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419. EDN: VDGBNW
11. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 883. EDN: LRUXXF
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 9. С. 1465. EDN: CIXDZP
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 245. EDN: ZSZHDJ
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 13. EDN: YLIDII
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 569. EDN: OYUUIIN
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 376. EDN: OYTHVT
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 95. EDN: OOFNYJ
18. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 569. EDN: OYUUIIN
19. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
20. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Задача О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 117. EDN: HRZYJR

23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.1134/S0036023613110181
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 9. С. 1200. DOI: 10.1134/S0036023615060145
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 751. EDN: VOJFQJ
26. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
27. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 7. DOI: 10.14529/chem240401
28. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. 427 с.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
30. 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.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
32. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
33. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
34. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

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

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2024 г.

The article was submitted 5 December 2024.