

РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С ДИФТОРБРОМУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТ-БУТИЛА В ЭФИРЕ

В.В. Шарутин[✉], А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств трифенилсурьмы и дифторбромуксусной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире при комнатной температуре синтезирована *оксо*-бис(дифторбромацетатотрифенилсурьма) $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2\text{O}$ (**1**). В аналогичных условиях при мольном соотношении 1:2:1 образуется соответствующий дикарбоксилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$ (**2**). Строение комплексов **1** и **2** доказано методом РСА. Кристаллографические характеристики **1** $[\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{F}_4\text{O}_5\text{Sb}_2]$, $M = 1069,96$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,899(5) \text{ \AA}$, $b = 15,325(6) \text{ \AA}$, $c = 22,083(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 71,858(13)^\circ$, $\beta = 85,93(3)^\circ$, $\gamma = 71,405(19)^\circ$, $V = 3016(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1,5$; $\rho_{\text{выч.}} = 1,767 \text{ г/см}^3$; $\mu = 3,391 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 1554,0$; обл. сбора по 2θ $5,67\text{--}56,752^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 20$, $-29 \leq l \leq 29$; всего отражений 106273; независимых отражений 15000 ($R_{\text{int}} = 0,0556$); $\text{GOOF} = 1,019$; R -фактор = $0,0595$]; **2** $[\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{Sb}]$, $M = 700,92$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 18,118(16) \text{ \AA}$, $b = 10,305(6) \text{ \AA}$, $c = 14,431(11) \text{ \AA}$; $\beta = 108,94(6)^\circ$, $V = 2548(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 1,829 \text{ г/см}^3$; $\mu = 4,272 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 1348,0$; обл. сбора по 2θ $5,898\text{--}56,99^\circ$; $-24 \leq h \leq 24$, $-13 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 67806; независимых отражений 3215 ($R_{\text{int}} = 0,0731$); $\text{GOOF} = 1,556$; R -фактор = $0,1051$]. Из данных РСА следует, что кристалл **1** состоит из двух типов биядерных мостиковых молекул **A** и **B**, одна из которых – центросимметричная (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) имеет линейный фрагмент $\text{Sb}(1)\text{O}(1)\text{Sb}(1)$, во второй молекуле аналогичный угол $\text{Sb}(2)\text{O}(4)\text{Sb}(3)$ составляет $141,6(2)^\circ$, при этом длины связей $\text{Sb}\text{--}\text{O}_{\text{мост}}$ ($1,9368(9)\text{--}1,971(4) \text{ \AA}$) значительно короче терминальных связей $\text{Sb}\text{--}\text{O}_{\text{терм}}$ ($2,209(5)\text{--}2,233(5) \text{ \AA}$). Атомы сурьмы в **1** и **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ($\text{OSbO } 176,7(5)^\circ \text{ \AA}$ для **2**) и длинами экваториальных связей $\text{Sb}\text{--}\text{C}$ $2,079(4)\text{--}2,108(6) \text{ \AA}$. Если в линейной центросимметричной молекуле **1A** присутствуют координационные связи центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода [$\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ $3,450(9) \text{ \AA}$], то в изогнутой молекуле **1B** подобная координация наблюдается только с одной карбонильной группой [$3,302(8) \text{ \AA}$]. Атомы сурьмы в центросимметричной молекуле **2** (центр инверсии – атом сурьмы) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксигрупп в аксиальных положениях [$\text{OSbO } 176,7(5)^\circ$; $\text{Sb}\text{--}\text{O } 2,100(11) \text{ \AA}$] и экваториальными фенильными лигандами [$\text{Sb}\text{--}\text{C}$ $2,097(16), 2,110(6) \text{ \AA}$]. В связи с бидентатным характером карбоксилатных лигандов в структуре **2** имеют место внутримолекулярные контакты между атомами Sb и O карбонильных групп [$3,174(7) \text{ \AA}$]. Формирование внутримолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C})$ в **2** осуществляется внутри двух разных экваториальных углов CSbC , вследствие чего экваториальные углы CSbC незначительно отличаются между собой [$117,0(5), 121,5(2), 121,5(2)^\circ$]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2217059 и 2084130; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: трифенилсурьма, дифторбромуксусная кислота, *трет*-бутилгидропероксид, μ_2 -*оксо*-бис[(дифторбромацетато)трифенилсурьма], бис(дифторбромацетато)трифенилсурьма, синтез, особенности строения

Для цитирования: Шарутин В.В., Ефремов А.Н. Реакции трифенилсурьмы с дифторбромуксусной кислотой в присутствии гидропероксида *трет*-бутила в эфире // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 88–96. DOI: 10.14529/chem250308

REACTIONS OF TRIPHENYLANTIMONY WITH DIFLUOROBROMOACETIC
ACID IN THE PRESENCE OF *TERT*-BUTYL HYDROPEROXIDE IN ETHERV.V. Sharutin[✉], A.N. Efremov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Oxo-bis(difluorobromoacetato)triphenylantimony [Ph₃SbOC(O)CF₂Br]₂O (**1**) was synthesized by interaction of equimolar amounts of triphenylantimony and difluorobromoacetic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in ether at room temperature. Under similar conditions at the molar ratio of 1:2:1, the corresponding triphenylantimony dicarboxylate Ph₃Sb[OC(O)CF₂Br]₂ (**2**) was formed. The structure of complexes **1** and **2** is proven by X-ray diffraction. Crystallographic characteristics of **1** C₄₀H₃₀Br₂F₄O₅Sb₂, *M* = 1069.96; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.899(5) Å, *b* = 15/325(6) Å, *c* = 22.083(10) Å; α = 71.858(13)°, β = 85.93(3)°, γ = 71.405(19)°, *V* = 3016(2) Å³, *Z* = 1.5; ρ_{calc} = 1.767 g/cm³; μ = 3.391 mm⁻¹; *F*(000) = 1554.0; region collection at 2θ: 5.67–56.752°; -13 ≤ *h* ≤ 13, -20 ≤ *k* ≤ 20, -29 ≤ *l* ≤ 29; total reflections 106273; independent reflections 15000 (*R*_{int} = 0.0556); *GOOF* = 1.019; *R*-factor = 0.0595; **2** [C₂₂H₁₅Br₂F₄O₄Sb, *M* = 700.92; monoclinic syngony, space group *C*2/*c*; cell parameters: *a* = 18.118(16) Å, *b* = 10.305(6) Å, *c* = 14.431(11) Å; β = 108.94(6)°, *V* = 2548(3) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.829 g/cm³; μ = 4.272 mm⁻¹; *F*(000) = 1348.0; collection area by 2θ: 5.898–56.99°; -24 ≤ *h* ≤ 24, -13 ≤ *k* ≤ 13, -19 ≤ *l* ≤ 19; total reflections 67806; independent reflections 3215 (*R*_{int} = 0.0731); *GOOF* = 1.556; *R*-factor = 0.1051]. From the X-ray diffraction data it follows that crystal **1** consists of two types of binuclear bridging molecules A and B, one of which is centrosymmetric (the inversion center is the bridging oxygen atom) and has a linear fragment Sb(1)O(1)Sb(1), in the second molecule the analogous angle Sb(2)O(4)Sb(3) is 141.6(2)°, while the lengths of the Sb–O_{brid} bonds [1.9368(9)–1.971(4) Å] are significantly shorter than the terminal Sb–O_{term} bonds (2.209(5)–2.233(5) Å). The antimony atoms in **1** and **2** have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions [OSbO 176.7(5)° for **2**] and equatorial Sb–C bond lengths 2.079(4)–2.108(6) Å. In the linear centrosymmetric molecule **1A** there are coordination bonds of the central metal atom with the carbonyl oxygen atom [Sb...O=C 3.450(9) Å], while in the iso-curved molecule **1B** such coordination is observed only for one carbonyl group [3.302(8) Å]. The antimony atoms in the centrosymmetric molecule **2** (the inversion center is the antimony atom) have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxyl groups in the axial positions [OSbO 176.7(5)°; Sb–O 2.100(11) Å] and the equatorial phenyl ligands [Sb–C 2.097(16), 2.110(6) Å]. Due to the bidentate nature of the carboxylate ligands in structure **2**, there are intramolecular contacts between the Sb and O atoms of the carbonyl groups [3.174(7) Å]. The formation of intramolecular contacts Sb...O(=C) in **2** occurs within two CSbC equatorial angles, as a result, the CSbC equatorial angles differ slightly from each other [117.0(5)°, 121.5(2)°, 121.5(2)°]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles of compounds **1** and **2** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2217059 and 2084130; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: triphenylantimony, difluorobromoacetic acid, *tert*-butyl hydroperoxide, μ₂-oxo-bis[(difluorobromoacetato)triphenylantimony], bis(difluorobromoacetato)triphenylantimony, synthesis, structural features

For citation: Sharutin V.V., Efremov A.N. Reactions of triphenylantimony with difluorobromoacetic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in ether. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 88–96. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250308

Введение

Интерес к синтезу новых соединений сурьмы во многом определяется расширяющимся потенциалом различных областей применения в практической деятельности: в фармацевтической промышленности, в качестве биоцидов, фунгицидов, а также реагентов в тонком органическом синтезе и компонентов каталитических систем при полимеризации, антиоксидантов и др. [1].

Одними из самых изученных производных пятивалентной сурьмы являются их биядерные соединения [Ar₃SbOC(O)R]₂O [2–33], основное различие геометрии молекул которых заключает-

ся в строении фрагмента Sb–O–Sb. В большинстве случаев фрагменты имеют угловую форму и лишь иногда линейную. К другому большому классу принадлежат дикарбоксилаты триарилсурьмы [34–53]. В основе одного из эффективных способов синтеза указанных соединений пятиявентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарилсурьмы, кислоты $RC(O)OH$ и пероксида получают арильные производные пятиявентной сурьмы $[Ar_3SbOC(O)R]_2O$ и $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов. Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [34]. В качестве окислителя могут быть использованы другие пероксиды (например, широко используемый в органическом синтезе *трет*-бутилгидропероксид) [35–53].

В настоящей работе по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы и дифторбромуксусной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получены μ_2 -оксо-*бис*[(дифторбромацетато)трифенилсурьма] (**1**) и *бис*[(дифторбромацетато)трифенилсурьма] (**2**).

Экспериментальная часть

μ_2 -Оксо-*бис*(бромдифторацетатотрифенилсурьма) $[Ph_3SbOC(O)CF_2Br]_2O$ (**1**).

К смеси 141 мг (0,4 ммоль) трифенилсурьмы и 34 мг (0,4 ммоль) дифторбромуксусной кислоты в 15 мл эфира прибавляли 50 мг 70%-ного водного раствора гидропероксида третичного бутила в 30 мл диэтилового эфира и выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. Удаляли эфир, остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-октан (2:1 объемн.). Получили 207 мг (97 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. пл. 174 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 1705, 1577, 1481, 1435, 1350, 1311, 1138, 1070, 1020, 997, 945, 812, 785, 736, 707, 690, 601, 526, 459, 449, 420. Найдено (%): С 4,74; Н 2,95. Для $C_{40}H_{30}Br_2F_4O_5Sb_2$ вычислено (%): С 44,90; Н 2,83.

При мольном соотношении реагентов 1:2:1 соответственно по аналогичной реакции получали соединение **2**.

Бис(бромдифторацетат) трифенилсурьмы $Ph_3Sb[OC(O)CF_2Br]_2$ (**2**). бесцветные кристаллы, выход 90 %, $T_{пл} = 140$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 1716, 1631, 1575, 1479, 1438, 1330, 1271, 1166, 1143, 1128, 1070, 1022, 997, 943, 815, 738, 731, 713, 686, 607, 557, 459, 432. Найдено (%): С 37,10; Н 2,25. Для $C_{22}H_{15}Br_2F_4O_4Sb$ вычислено (%): С 37,70; Н 2,16.

В работе использовали дифторбромуксусную кислоту производства фирмы «Alfa Aesar» и трифенилсурьму, полученную по методике [54]. В качестве растворителя использовали эфир, бензол и октан квалификации «х. ч.».

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

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

РСА кристаллов **1** и **2** 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 [55]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [56] и OLEX2 [57]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{изо}(H) = 1,2U_{экр}(C)$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217059 для **1** и № 2084130 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	1	2
Формула	$C_{40}H_{30}Br_2F_4O_5Sb_2$	$C_{22}H_{15}Br_2F_4O_4Sb$
<i>M</i>	2139,92	700,92
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P</i> –1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>

Окончание табл. 1

Параметр	1	2
$a, \text{\AA}$	9,899(5)	18,118(16)
$b, \text{\AA}$	15,325(6)	10,305(6)
$c, \text{\AA}$	22,083(10)	14,431(11)
$\alpha, \text{град.}$	71,858(13)	90,00
$\beta, \text{град.}$	85,93(3)	108,94(6)
$\gamma, \text{град.}$	71,405(19)	90,00
$V, \text{\AA}^3$	3016(2)	2548(3)
Z	1,5	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,767	1,829
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3,391	4,272
$F(000)$	1554,0	1348,0
Размер кристалла, мм	$0,33 \times 0,29 \times 0,27$	$0,27 \times 0,20 \times 0,14$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,67–56,752	5,898–56,99
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-29 \leq l \leq 29$	$-24 \leq h \leq 24,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	106273	67806
Независимых отражений	15000	3215
R_{int}	0,0556	0,0731
Переменных уточнения	736	179
$GOOF$	1,019	1,556
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0595, wR_2 = 0,1669$	$R_1 = 0,1051, wR_2 = 0,3309$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	1,74/–2,69	1,90/–1,61

Таблица 2

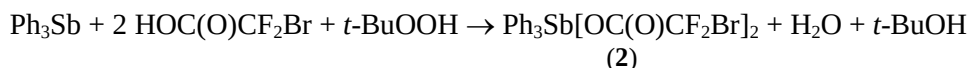
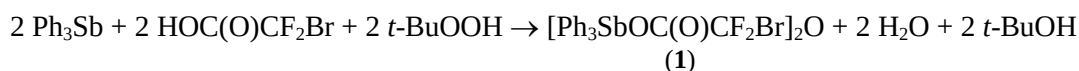
Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , град	
1			
Sb(1)–O(1)	1,9368(9)	O(1)Sb(1)O(2)	174,51(17)
Sb(1)–O(2)	2,209(5)	C(21)Sb(1)C(1)	117,8(3)
Sb(1)–C(1)	2,097(7)	C(11)Sb(1)C(1)	119,5(3)
Sb(1)–C(21)	2,093(7)	C(11)Sb(1)C(21)	121,8(3)
Sb(1)–C(11)	2,079(4)	Sb(1)O(1)Sb(1 ¹)	179,999(14)
Sb(1)···O(3)	3,450(8)	Sb(2)O(4)Sb(3)	141,6(2)
Sb(2)–O(4)	1,960(4)	O(4)Sb(2)O(5)	175,2(2)
Sb(2)–O(5)	2,233(5)	C(51)Sb(2)C(41)	114,9(3)
Sb(2)–C(51)	2,101(6)	C(51)Sb(2)C(31)	121,7(3)
Sb(2)–C(41)	2,102(6)	C(41)Sb(2)C(31)	122,0(3)
Sb(2)–C(31)	2,108(6)	O(4)Sb(3)O(7)	177,07(18)
Sb(2)···O(6)	3,983(9)	C(81)Sb(3)C(71)	118,6(3)
Sb(3)–O(4)	1,971(4)	C(61)Sb(3)C(81)	114,5(3)
Sb(3)–O(7)	2,212(5)	C(61)Sb(3)C(71)	125,5(3)
Sb(3)–C(81)	2,097(6)	C(71)Sb(3)O(7)	87,6(2)
Sb(3)–C(61)	2,097(6)	O(4)Sb(3)C(81)	98,7(2)
Sb(3)–C(71)	2,103(6)	O(4)Sb(3)C(61)	90,7(2)
Sb(3)···O(8)	3,302(7)	C(81)Sb(3)O(7)	83,6(2)
Преобразования симметрии: ¹ 2-х, 1-у, -z			
2			
Sb(1)–O(1)	2,100(11)	O(1 ¹)Sb(1)O(1)	176,7(5)
Sb(1)–O(1 ¹)	2,100(11)	C(11 ¹)Sb(1)C(11)	117,0(5)
Sb(1)–C(11 ¹)	2,110(6)	C(1)Sb(1)C(11)	121,5(2)

Связь d , Å		Угол ω , град	
Sb(1)–C(11)	2,110(6)	C(1)Sb(1)C(11 ¹)	121,5(2)
Sb(1)–C(1)	2,097(16)	O(1)C(7)O(2)	118(3)
Sb(1)···O(2)	3,174(17)	F(1)C(8)F(2)	103(3)
Преобразования симметрии: $^11-x, +y, \frac{1}{2}-z$			

Обсуждение результатов

Из анализа методов синтеза производных пентавалентной сурьмы $[\text{Ar}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{R}]_2\text{O}$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ следует, что в основе наиболее эффективного способа получения перечисленных соединений сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда в зависимости от соотношения исходных реагентов (триарилсурьма, карбоновая кислота и пероксид) образуются дикарбоксилаты триарилсурьмы, либо биядерные мостиковые соединения [1–53]. Отметим, что в качестве растворителя наиболее удобен диэтиловый эфир, а использование в качестве пероксида гидропероксида третичного бутила позволяет получать целевые продукты с высоким выходом. Действительно, нами показано, что взаимодействие трифенилсурьмы с дифторбромуксусной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила приводит к синтезу дикарбоксилатов трифенилсурьмы. Наличие в реакционной смеси, содержащей эквимольные количества трифенилсурьмы, дифторбромуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида (эфир, комнатная температура) приводит к образованию μ_2 -оксо-бис(дифторбромацетатотрифенилсурьмы) (**1**); изменение же мольного соотношения исходных реагентов на 1:2:1 сопровождается синтезом бис(дифторбромацетато)трифенилсурьмы (**2**):



В ИК-спектрах соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей Sb–C при 449, 459 (**1**) и 459 (**2**) см^{-1} . Полоса поглощения высокой интенсивности при 1705 (**1**), 1716 (**2**) см^{-1} характеризует валентные колебания карбонильной группы. ИК-спектры также содержат характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета фенильных лигандов: 1577, 1481, 1435 (**1**) и 1575, 1479, 1438 (**2**) см^{-1} . Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3059 см^{-1} в **1** и **2**, а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы в области 736–690 см^{-1} в **1** 738–686 см^{-1} в **2**. Ряд интенсивных полос при 1184–1070 см^{-1} в **1** 1166–1070 см^{-1} в **2** принадлежит валентным колебаниям связей C–F [58, 59].

По данным РСА кристалл **1** состоит из двух типов биядерных мостиковых молекул **1A** и **1B**, одна из которых – центросимметричная (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) имеет линейный фрагмент Sb(1)O(1)Sb(1), во второй молекуле аналогичный угол Sb(2)O(4)Sb(3) составляет 141,6(2)°, при этом длины связей Sb–O_{мост} (1,9368(9)–1,971(4) Å) значительно короче терминальных связей Sb–O_{терм} (2,209(5)–2,233(5) Å). Атомы сурьмы в **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях и экваториально расположенных фенильных лигандов (рис. 1). Длины экваториальных связей Sb–C составляют 2,079(4)–2,108(6) Å. Если в линейной центросимметричной молекуле **1A** присутствуют координационные связи центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода [Sb···O=C 3,450(9) Å], то в изогнутой молекуле **1B** [OSbO 141,6(2)°] подобная координация наблюдается только с одной карбонильной группой [3,302(8) Å].

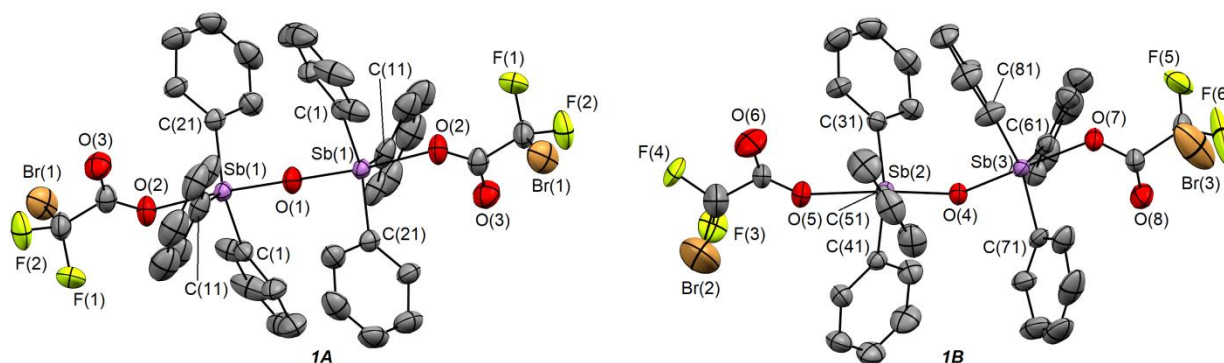


Рис. 1. Структура μ_2 -оксо-бис(бромдифторацетатотрифенилсурьмы) (1) (атомы водорода не приведены)

Атомы сурьмы в центросимметричной молекуле **2** (центр инверсии – атом сурьмы) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксигрупп в аксиальных положениях [OSbO 176,7(5)°; Sb–O 2,100(11) Å] и экваториальными фенильными лигандами [Sb–C 2,097(16), 2,110(6), 2,110(6) Å] (рис. 2).

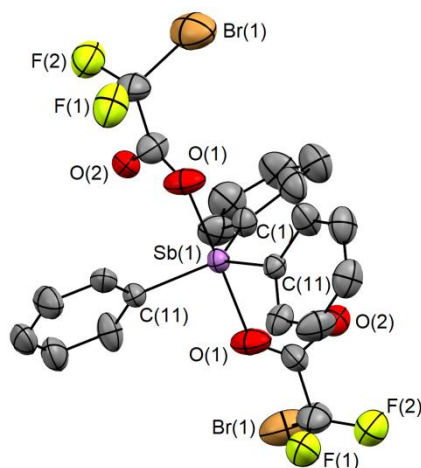


Рис. 2. Структура бис(бромдифторацетато)трифенилсурьмы (2) (атомы водорода не приведены)

В связи с бидентатным характером карбоксилатных лигандов в структуре **2** имеют место внутримолекулярные контакты между атомами Sb и O карбонильных групп [3,174(7) Å]. Формирование внутримолекулярных контактов Sb...O=C в **2** осуществляется внутри двух разных экваториальных углов CSbC, вследствие чего экваториальные углы CSbC незначительно отличаются между собой [117,0(5)°, 121,5(2)°, 121,5(2)°].

Заключение

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилсурьмы, дифторбромуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире при комнатной температуре синтезирована оксо-бис(дифторбромацетатотрифенилсурьма) [Ph₃SbOC(O)CF₂Br]₂O (**1**). В аналогичных условиях при мольном соотношении 1:2:1 образуется соответствующий дикарбоксилат трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)CF₂Br]₂ (**2**). Из данных PCA следует, что кристалл **1** состоит из двух типов биядерных мостиковых молекул **A** и **B**, одна из которых – центросимметричная (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) имеет линейный фрагмент Sb(1)O(1)Sb(1), во второй молекуле аналогичный угол Sb(2)O(4)Sb(3) составляет 141,6(2)°. Атом сурьмы в центросимметричной молекуле **2** (центр инверсии – атом сурьмы) имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксигрупп в аксиальных положениях и экваториальными фенильными лигандами. В связи с бидентатным характером карбоксилатных лигандов в структу-

ре 2 наблюдаются внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбонильных групп [3,174(7) Å].

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
2. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
3. Tiekink E.R.T. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 333, No. 2. P. 199. DOI: 10.1016/0022-328X(87)85152-5
4. Ouchi A., Sato S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61, No. 5. P. 1806. DOI: 10.1246/bcsj.61.1806
5. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA
6. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 3. С. 181. EDN: IJKFJX
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Смирнова С.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 10. С.1705. EDN: KWIUSL
8. Gibbons M.N., Blake A.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 543, No. 2. P. 217. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00208-8
9. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 506. EDN: ZATRQY
10. Balazs L., Breunig H.J., Gheshler I., Lork E. // J. Organometal. Chem. 2002. V. 648, No. 1. P. 33. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01467-X
11. Taylor M.J., Baker L.-J., Rickard C.E.F., Surman P.W.J. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 498, No. 1. P. C. 14. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05555-4
12. Bordner J., Andrews B.C., Long G.G. // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3, No. 1. P. 53.
13. Ferguson G., Ridley D.R. // Acta crystallogr. 1973. V. B29, No. 10. P. 2221. DOI: 10.1107/S0567740873006370
14. Старикова З.А., Щеголева Т.М., Трунов В.К., Покровская И.Е. // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 5. С. 969.
15. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Смирнова С.А. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 36. EDN: OWHRWH
17. Breneman G.L. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35B. P. 731. DOI: 10.1107/S0567740879004581
18. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 555, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 174. EDN: LFSWCL
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45. EDN: WXQSKQ
21. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 238. EDN: PBCRSL
22. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 89. EDN: OOFNXZ
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346. EDN: SFWPCR
24. Preut H., Ruther R., Huber F. // Acta Crystallogr. 1986. V. C42, No. 9. P. 1154. DOI: 10.1107/S010827018609306X
25. Ruther R., Huber F., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342, No. 2. P.185. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 9. С. 86. EDN: PWSSIN

27. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. EDN: PYLMFR
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 83. EDN: RVKCBX
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Шепелева О.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 52. EDN: RURAEB
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOXX
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
34. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. P. 134. DOI: hdl.handle.net/1811/22448.
35. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник Нижегородского университета. 2013. № 1. С. 86. EDN: PWZKAR
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1242. DOI: 10.1134/S0036023608080160
37. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 22. DOI: 10.1134/S0036023620010155
38. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 7. EDN: NCYMUX
39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56, No. 7. P. 1060. DOI: 10.1134/S0036023611100202
40. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 54. EDN: OWFPWL
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
42. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 46. EDN: NCYMSF
43. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No. 10. P. 1665. DOI: 10.1134/S1070363212100064
44. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. // Struct. Chem. 2016. V. 27, No. 1. P. 357. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x
45. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56, No. 7. P. 1064. DOI: 10.1134/S0036023611070254
46. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81, No. 11. P. 2242. DOI: 10.1134/S1070363211110053
47. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No. 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089
48. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84, No. 9. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199
49. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 4. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202
50. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33, No. 3. P. 168. DOI: 10.1134/S1070328407030037
51. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Cryst. E. 2013. V. E69. m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674
52. Gushchin A.V., Shashrin D.V., Pritkova L.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81, No. 3. P. 493. DOI: 10.1134/S107036321103008X
53. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C

54. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
55. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
56. 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.
57. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
58. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
59. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федюлина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

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

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2025 г.

The article was submitted 10 April 2025.