

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДИПРОПИОЛАТА ТРИС(4-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

В.В. Шарутин[✉], М.С. Шумакова

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии гидропероксида кумила (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен с выходом 90 % дипропионат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**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 $C2/c$, $a = 21,35(3)$, $b = 8,290(7)$, $c = 15,933(13)$ Å, $\beta = 128,33(3)$, $V = 2212(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,637$ г/см³, $\mu = 1,300$ мм⁻¹, $F(000) = 1072,0$, размер кристалла $0,36 \times 0,28 \times 0,13$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,52\text{--}57$, диапазон индексов $-28 \leq h \leq 28$, $-11 \leq k \leq 11$, $-21 \leq l \leq 19$, число измеренных рефлексов 27834, число независимых рефлексов 2802, $R_{\text{int}} = 0,0254$, $GOOF = 1,078$, число параметров 286, $R_1 = 0,0162$, $wR_2 = 0,0401$. По данным PCA, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных групп в аксиальных положениях. В структуре разупорядочены все лиганды. Аксиальный угол CSbO составляет $175,9(2)^\circ$. Сумма экваториальных углов CSbC равна $357,1(9)^\circ$, расстояния Sb–C_{эв} [$2,109(7)$, $2,117(5)$, $2,146(5)$ Å] значительно короче длин связей Sb–O [$2,244(4)$ Å]. Организация молекул в кристалле **1** обусловлена водородными связями F \cdots H ($2,25$ Å) и C \cdots π -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2421858; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: окисление, *трис*(4-фторфенил)сурьма, гидропероксид кумила, дипропионат *трис*(4-фторфенил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Шумакова М.С. Синтез и особенности строения дипропиолата *трис*(4-фторфенил)сурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 188–193. DOI: 10.14529/chem250320

Brief report
DOI: 10.14529/chem250320

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF TRIS(4-FLUOROPHENYL)ANTIMONY DIPROPIOLATE

V.V. Sharutin[✉], M.S. Shumakova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of *tris*(4-fluorophenyl)antimony) with propionic acid in the presence of cumene hydroperoxide (molar ratio 1:2:1) in ether gave *tris*(4-fluorophenyl)antimony dipropiolate (**1**), yielding 90%; the compound was identified by IR spectroscopy and X-ray structural analysis. The X-ray diffraction was performed on a D8 QUEST Bruker diffractometer. The crystallographic characteristics of the unit cell of the compound are as follows: monoclinic space group $C2/c$, $a = 21.35(3)$, $b = 8.290(7)$, $c = 15.933(13)$ Å, $\beta = 128.33(3)$, $V = 2212(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.637$ g/cm³, $\mu = 1.300$ mm⁻¹, $F(000) = 1072.0$, crystal size $0.36 \times 0.28 \times 0.13$ mm, data collection range for 2θ , deg: $6.52\text{--}57$, index range $-28 \leq h \leq 28$, $-11 \leq k \leq 11$, $-21 \leq l \leq 19$, number of measured reflections 27834, number of independent reflections 2802, $R_{\text{int}} = 0.0254$, $GOOF = 1.078$, number of parameters 286, $R_1 = 0.0162$, $wR_2 = 0.0401$.

According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in the compound have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate groups in axial positions. All ligands are disordered in the structure. The CSbO axial angle is 175.9(2)°. The sum of the CSbC equatorial angles is 357.1(9)°, the Sb–C_{eq} distances [2.109(7), 2.117(5), 2.146(5) Å] are significantly shorter than the Sb–O bond lengths [2.244(4) Å]. The organization of molecules in the crystal of compound **1** is due to the F⋯H hydrogen bonds (2.25 Å) and CH⋯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. 2421858; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: oxidation, tris(4-fluorophenyl)antimony, cumyl hydroperoxide, tris(4-fluorophenyl)antimony dipropiolate, synthesis, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Shumakova M.S. Synthesis and structural features of tris(4-fluorophenyl)antimony dipropiolate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 188–193 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250320

Введение

В основе одного из эффективных способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты НХ и пероксида получают арильные производные пятивалентной сурьмы Ar₃SbX₂. Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [1]. По этой схеме позднее были синтезированы некоторые другие дикарбоксилаты триарилсурьмы [2–16].

С целью продолжения изучения реакций окислительного присоединения в ряду триарильных соединений трехвалентной сурьмы нами исследовано взаимодействие трис(4-фторфенил)сурьмы с пропиоловой кислотой и кумилгидропероксидом в эфире при мольном соотношении 1:2:1.

Экспериментальная часть

Синтез дипропиолата трис(4-фторфенил)сурьмы (**1**) осуществляли по методике реакции окислительного присоединения, описанной в работе [16].

Дипропиолат трис(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₂C≡CH]₂ (1**):** бесцветные кристаллы, выход 90 %, T_{разл} = 141 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3289, 3211, 3098, 3076, 3065, 2116, 2100, 1638, 1620, 1581, 1491, 1319, 1294, 1234, 1165, 1069, 1011, 903, 822, 773, 719, 694, 669, 638, 615, 586, 508, 418. Найдено (%): С 52,45; Н 2,62. Для C₂₄H₁₄F₃O₄Sb вычислено (%): С 52,83; Н 2,57.

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

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температура плавления измерена на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

РСА кристалла **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoKα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293(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 структуры выполнены по программам SHELXL/PC [18] и OLEX2 [19]. 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 (№ 2421858; 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 ₂₄ H ₁₄ F ₃ O ₄ Sb
<i>M</i>	545,10
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>

Параметр	1
$a, \text{Å}$	21,35(3)
$b, \text{Å}$	8,290(7)
$c, \text{Å}$	15,933(13)
$\alpha, \text{град.}$	90,00
$\beta, \text{град.}$	128,33(3)
$\gamma, \text{град.}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	2212(4)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,637
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,300
$F(000)$	1072,0
Размер кристалла, мм	$0,36 \times 0,28 \times 0,13$
Диапазон сбора данных по 2θ , град.	6,52–57
Диапазон индексов	$-28 \leq h \leq 28, -11 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	27834
Число независимых рефлексов	2802
R_{int}	0,0254
$GOOF$	1,078
Число параметров	286
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0162, wR_2 = 0,0401$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0183, wR_2 = 0,0409$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,36/–0,46

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–C(21)	2,101(4)	O(1)–Sb(1)–O(3)	175,12(7)
Sb(1)–C(21 ¹)	2,101(4)	O(1)–Sb(1)–O(3 ¹)	175,12(7)
Sb(1)–O(1)	2,141(3)	C(11 ¹)–Sb(1)–C(11)	133,73(16)
Sb(1)–O(1 ¹)	2,141(3)	C(21)–Sb(1)–O(1 ¹)	146,69(11)
Sb(1)–O(3)	2,157(3)	C(21 ¹)–Sb(1)–C(1 ¹)	125,23(13)
Sb(1)–O(3 ¹)	2,157(3)	C(21)–Sb(1)–C(1)	125,23(13)
Sb(1)–C(1)	2,121(3)	C(21)–Sb(1)–O(1)	91,05(13)
Sb(1)–C(11)	2,093(3)	C(21)–Sb(1)–O(3)	38,03(11)
Sb(1)–O(2)	3,060(4)	O(1)–Sb(1)–O(3)	64,13(12)
Sb(1)···O(4)	3,060(4)	O(2)–C(7)–O(1)	124,7(3)

Операции симметрии: ¹ 1-x, +y, ½-z

Обсуждение результатов

Известно, что реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, карбоновой кислоты и пероксида позволяют синтезировать дикарбоксилаты триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [20]. В продолжение настоящей работы исследовано взаимодействие *трис*(4-фторфенил)сурьмы с пропиоловой кислотой и кумилгидропероксидом в эфире при мольном соотношении 1:2:1, единственным сурьмасодержащим продуктом которого являлся дипропионат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**1**), выделенный после его перекристаллизации (смесь бензол-гептан) из реакционной смеси с выходом 90 %.



На термограмме комплекса **1** (рис. 1) присутствует два пика, первый из которых (при 141 °С – эндотермический) соответствует температуре плавления комплекса.

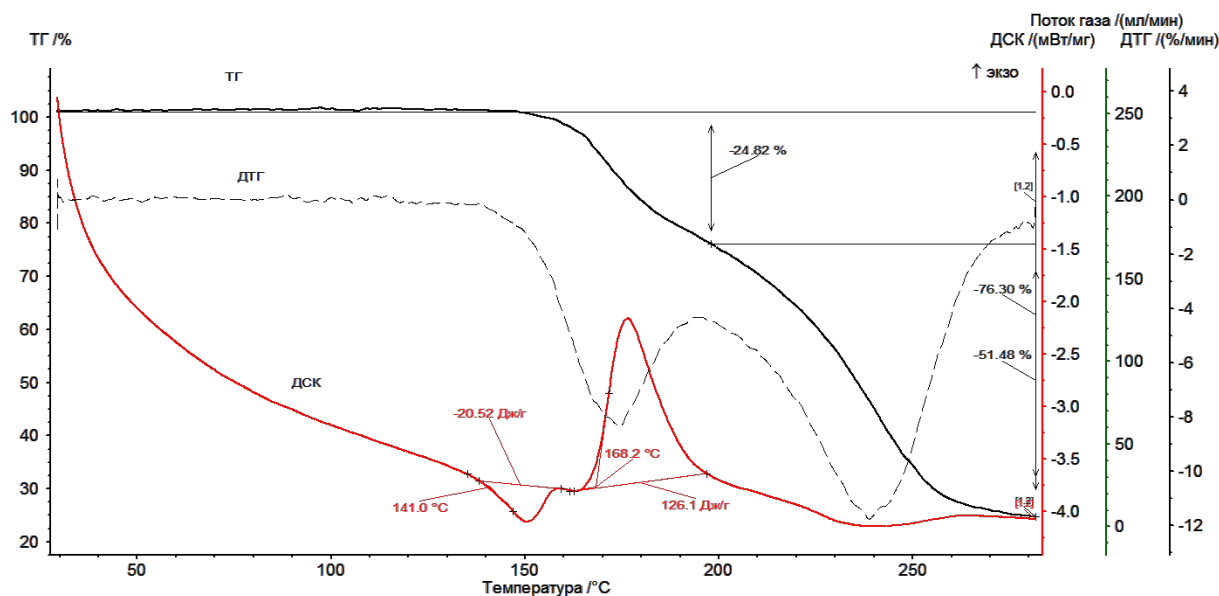
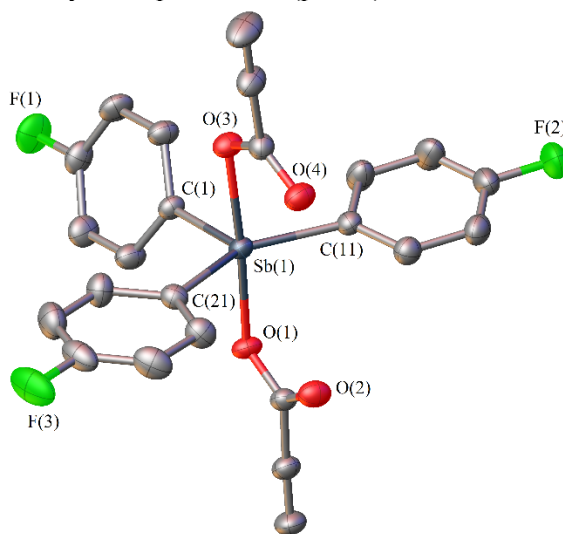


Рис. 1. Термограмма соединения 1

При температуре 168 °С наблюдается экзотермический пик, свидетельствующий о начале терморазложения комплекса **1**, значительная потеря массы которого говорит о элиминировании летучих продуктов термораспада, таких как углекислый газ, ацетилен, арены и диарил.

Наличие в ИК-спектре полученного комплекса двух дублетов интенсивных полос поглощения при 3289, 3211 см^{-1} и при 2116, 2100 см^{-1} подтверждает присутствие в нем двух типов группировок $\equiv\text{C}-\text{H}$ и двух типов тройных связей $\text{C}=\text{C}$ соответственно, что и ожидалось при наличии в исходном комплексе двух неэквивалентных карбоксилатных лигандов. Интенсивные полосы при 1638 см^{-1} и 1620 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп карбонильных групп [21]. В ИК-спектре **1** также присутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\text{Sb}-\text{C}$ при 419 см^{-1} и полосы валентных колебаний углеродного скелета арильных групп (1491 см^{-1}). Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{F}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 1011 см^{-1} ; валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3098, 3076 и 3065 см^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – интенсивные полосы при 773 и 638 см^{-1} .

С целью окончательного подтверждения строения комплекса **1** было проведено его рентгеноструктурное исследование (РСА). По данным РСА атом сурьмы в молекуле соединения **1** имеет тригонально-бипирамидальную координацию (рис. 2).

Рис. 2. Строение дипропиолата трис(4-фторфенил)сурьмы (**1**)
(атомы водорода не показаны)

В аксиальных положениях находятся атомы кислорода карбоксилатных лигандов, значение угла OSbO составляет $175,12(7)^\circ$ (табл. 2). Интервал валентных углов OSbC_{эКВ} составляет $89,44(13)–91,05(13)^\circ$, сумма углов CSbC в экваториальной плоскости равна $357,4^\circ$, при этом углы между экваториальными арильными заместителями неравноценны и составляют $106,94(13)$, $125,23(13)$, $125,23(13)^\circ$. Длины связей Sb–C [$2,093(3)$, $2,101(4)$, $2,121(3)$ Å] меньше расстояний Sb–O [$2,141(3)$ Å] и близки к подобным расстояниям в дикарбоксилатах триарилсурьмы [22, 23]. В молекуле соединения **1**, как и в многих других дикарбоксилатах триарилсурьмы, расстояние между атомом сурьмы и атомами кислорода карбонильных групп Sb...O=C [$3,060(4)$ Å] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров ($3,7$ Å [24]), что указывает на внутримолекулярные взаимодействия между ними.

Известно, что точность определения кристаллической структуры образца методом рентгеноструктурного анализа определяется несколькими факторами, а именно условиями проведения эксперимента (низкой температуре эксперимента соответствует низкое значение R-фактора), точностью монокристаллического дифрактометра, на котором определяется строение образца, и его чистота [25]. При определении строения соединения **1** (R-фактор = 1,62) необычайно высокая точность эксперимента обусловлена, как мы полагаем, именно чистотой образца.

Выводы

Таким образом, взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии кумилгидропероксида при мольном соотношении 1:2:1 соответственно в эфире с выходом 90% получен дипропионат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА атомы сурьмы в соединении **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях, при этом наличие внутримолекулярных контактов между атомом сурьмы и атомами кислорода карбонильной группы Sb...O=C [$3,060(4)$ Å] позволяет говорить об увеличении координационного числа атома сурьмы до 7.

Список источников

1. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A. et al. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. P. 134. DOI: hdl.handle.net/1811/22448
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П. и др. // Журн. неорган. химии 2008. Т. 53, № 8. С. 1335. EDN: JHKYFT
3. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К. и др. // Журн. общ. химии 2011. Т. 81, № 3. С. 397. EDN: NUXVYN
4. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии 2011. Т. 81, № 11. С. 1789. EDN: OIXLFD
5. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник Нижегородского университета. 2013. № 1-1. С. 86. EDN: PWZKAR
6. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Cryst. E. 2013. V. E69. m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674
7. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27, № 1. P. 357. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x
8. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C
9. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
13. Шарутин В.В., Потемкин В.А., Ефремов А.Н. и др. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 707. EDN: KTJZZJ

14. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC_id88696
15. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluorine Chem. 2020. V. 234. P. 109517. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109517
17. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
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. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. 427 с.
21. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
22. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
23. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.
24. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG
25. Гурский В.В., Золотарев А.А. Расшифровка кристаллических структур с помощью программного комплекса OLEX2: учеб. пособие. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2017. 79 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

Шумакова Мария Сергеевна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: melonandcabbage2004@gmail.com

Статья поступила в редакцию 6 июня 2025 г.

The article was submitted 6 June 2025.