

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,1,1,5,5,6,6,6-ОКТАФТОРГЕКСАН-2,4-ДИОНАТО-ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

Е.В. Артемьева[✉], О.К. Шарутина, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉]artemevaev@susu.ru

Аннотация. Нагревание бензольного раствора эквимольных количеств пентафенилсурьмы и 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-диона в запаянной ампуле с последующим медленным охлаждением приводило к образованию β -дикетоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**) с выходом 87 %, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллы (**1**) $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Sb}_2$ (M 1374,49 г/моль): триклинная, пр. группа $P-1$, a 11,315(5) Å, b 16,152(7) Å, c 16,823(9) Å, α 75,460(19)°, β 78,89(3)°, γ 89,639(18)°, V 2918(2) Å³, Z 2, $\mu = 1,022$ мм⁻¹, $\rho_{\text{выч}} = 1,5644$ г/см³, 147353 отражений измерено, 16829 независимых отражений (R_{int} 0,0718), число уточняемых параметров 739, $GOOF$ 0,946, R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ R_1 0,0731, wR_2 0,2172, R -факторы по всем отражениям R_1 0,1259, wR_2 0,2860. В кристалле содержится два типа кристаллографически независимых молекул **a**, **b**. Атом сурьмы в молекуле **1** гексакоординирован, в экваториальных положениях находятся атомы углерода и кислорода, в аксиальных – два атома углерода фенильных радикалов.

Ключевые слова: синтез, строение, пентафенилсурьма, 1,1-трифтор-5,5,6,6,6-пентафторгексан-2,4-дион, β -дикетонат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$

Для цитирования: Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Синтез и строение 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионато-тетрафенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 38–43. DOI: 10.14529/chem260202

Original article
DOI: 10.14529/chem260202

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 1,1,1,5,5,6,6,6-OCTAFLUOROHXANE-2,4-DIONATO-TETRAPHENYLANTIMONY

E.V. Artem'eva[✉], O.K. Sharutina, V.V. Sharutin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉]artemevaev@susu.ru

Abstract. Heating a benzene solution of equimolar amounts of pentaphenylantimony and 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluorohexane-2,4-dione in a sealed ampoule followed by slow cooling resulted in the formation of tetraphenylantimony β -diketonate $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**) with a yield of 87%, the structure of which was proven by X-ray structural analysis. X-ray diffraction analysis was performed on a D8 Quest Bruker automated four-circle diffractometer (Mo K_α radiation, $\lambda = 0,71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystals (**1**) $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Sb}_2$ (M 1374,49 g/mol): triclinic, space group $P-1$, a 11,315(5) Å, b 16,152(7) Å, c 16,823(9) Å, α 75,460(19)°, β 78,89(3)°, γ 89,639(18)°, V 2918(2) Å³, Z 2, $\mu = 1,022$ mm⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,5644$ g/cm³, 147353 reflections measured, 16829 independent reflections (R_{int} 0,0718), number of refined parameters 739, $GOOF$ 0,946, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ R_1 0,0731, wR_2 0,2172, R -factors for all reflections R_1 0,1259, wR_2 0,2860. The crystal contains two types of crystallographically independent molecules **a**, **b**. The antimony atom in molecule **1** is hexacoordinated, the equatorial positions contain carbon and oxygen atoms, and the axial positions contain two carbon atoms of phenyl radicals.

Keywords: synthesis, structure, pentaphenylantimony, 1,1-trifluoro-5,5,6,6,6-pentafluorohexane-2,4-dione, β -diketonate tetraphenylantimony $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$

For citation: Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V. Synthesis and structure of 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluorohexane-2,4-dionato-tetraphenylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):38–43. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260202

Введение

β -Дикетоны обладают высокой комплексообразующей способностью, выступая в роли эффективных *O,O*-лигандов [1]. К настоящему времени получены дикетонатные комплексы различных металлов, которые находят широкое применение в качестве катализаторов и фотолуминесцентных материалов [2–4].

Сурьма(V) благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей с низкой энергией проявляет выраженные акцепторные свойства по отношению к электронным парам донорных атомов, что позволяет получать стабильные гексакоординированные комплексы. Традиционные способы синтеза β -дикетонатов тетрафенилсурьмы, основанные на использовании галогенидов или алкоксидов сурьмы, часто являются многостадийными и создают трудности при выделении продуктов [5, 6]. Наиболее эффективным и простым в исполнении методом получения производных формулы Ar_4SbX является реакция замещения (деарилирования) пентаарилсурьмы соединениями, содержащими подвижный атом водорода [7, 8]. В таких реакциях продукт образуется в одну стадию с высоким выходом и достаточной чистотой.

Поскольку β -дикетоны в енольной форме являются сравнительно сильными Н–О-кислотами, их взаимодействие с пентафенилсурьмой протекает относительно легко с отщеплением бензола. Установлено, что введение электроотрицательных фторированных заместителей в структуру лиганда оказывает существенное влияние на геометрию молекул: лиганд координируется на металле анизобидентатно [9]. В настоящей работе осуществлена реакция пентафенилсурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионом, содержащим в β -положениях фторированные группы с различной электроотрицательностью (CF_3 и C_2F_5), что позволяет оценить их совместное влияние на структурные особенности образующегося комплекса.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дион производства фирмы Alfa Aesar, пентафенилсурьма синтезирована по известной методике.

Синтез $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**).

0,59 ммоль (0,300 г) пентафенилсурьмы, 0,59 ммоль (0,170 г) 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-диона и 3 мл бензола запаивали в ампулу и нагревали на водяной бане до полного растворения реагентов (10–15 минут). При медленном охлаждении ампулы до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель удаляли испарением, твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1 объемн.). Получили 0,708 г (87 %) желтых прозрачных кристаллов **1** с т. пл. 142 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1641 ($\text{C}=\text{O}$), 1576, 1518, 1476, 1435, 1331, 1306 ($\text{C}-\text{F}$ ст), 1200, 1144 ($\text{C}-\text{F}$ ст), 1098, 1070, 1059, 997, 795, 731, 691, 662, 579 ($\text{Sb}-\text{O}$), 534, 453 ($\text{Sb}-\text{C}$). Кристаллы $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{F}_8\text{Sb}$. Найдено, %: С 58,27; Н 3,08. Вычислено, %: С 58,38; Н 3,06.

РСА кристалла **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker ($\text{MoK}\alpha$ -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 [10]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [11] и OLEX2 [12]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** 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 (№ 1913596 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Формула	$C_{60}H_{42}O_4F_{16}Sb_2$
M	1374,49
Сингония	триклинная
Пр. группа	$P-1$
a , Å	11,315(5)
b , Å	16,152(7)
c , Å	16,823(9)
α , °	75,460(19)
β , °	78,89(3)
γ , °	89,639(18)
V , Å ³	2918(2)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,5644
μ , мм ⁻¹	1,022
$F(000)$	1358,5
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,25 \times 0,07$
Область сбора данных по 2θ , град	5,66–60,2
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	147353
Независимых отражений	16829
R_{int}	0,0718
Переменных уточнения	739
$GOOF$	0,946
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0731, wR_2 = 0,2172$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1259, wR_2 = 0,2860$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	2,33/–2,26

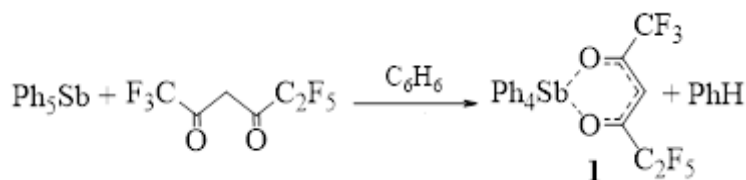
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–O(1)	2,468(5)	C(1)–Sb(1)–C(21)	151,6(3)
Sb(1)–O(2)	2,510(5)	O(1)–Sb(1)–C(31)	165,6(2)
Sb(1)–C(1)	2,140(6)	O(2)–Sb(1)–C(11)	165,2(2)
Sb(1)–C(11)	2,149(6)	O(1)–Sb(1)–O(2)	74,20(19)
Sb(1)–C(21)	2,154(7)	O(2)–Sb(1)–C(31)	91,4(2)
Sb(1)–C(31)	2,163(7)	C(11)–Sb(1)–C(31)	103,4(3)
O(1)–C(44)	1,218(10)	O(1)–Sb(1)–C(11)	90,0(2)
O(2)–C(42)	1,241(11)	C(1)–Sb(1)–C(31)	100,2(2)
C(42)–C(43)	1,394(14)	O(2)–Sb(1)–C(1)	80,4(2)
C(44)–C(43)	1,411(15)	O(1)–Sb(1)–C(1)	77,7(2)
Sb(2)–O(3)	2,527(6)	C(1)–Sb(1)–C(31)	100,2(2)
Sb(2)–O(4)	2,488(6)	O(2)–Sb(1)–C(21)	78,6(2)
Sb(2)–C(51)	2,139(6)	O(1)–Sb(1)–C(21)	78,4(2)
Sb(2)–C(61)	2,137(7)	C(21)–Sb(1)–C(31)	99,2(2)
Sb(2)–C(71)	2,148(7)	C(1)–Sb(1)–C(11)	96,9(2)
Sb(2)–C(81)	2,143(6)	C(11)–Sb(1)–C(21)	98,6(2)
O(4)–C(94)	1,254(12)	O(3)–Sb(2)–O(4)	74,5(2)
O(3)–C(92)	1,250(13)	C(51)–Sb(2)–O(3)	165,5(2)
C(92)–C(93)	1,390(19)	C(71)–Sb(2)–O(4)	166,4(2)
C(94)–C(93)	1,403(19)	C(61)–Sb(2)–C(81)	151,1(3)

Обсуждение результатов

В работе [9] сообщается о синтезе и особенностях строения β -дикетонатов тетрафенилсурьмы, в хелатных лигандах которых в α -положениях имеются алкильные и фторированные алкильные заместители. В настоящей работе изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионом, содержащем две фторированные группы с различной электроотрицательностью. Реакцию проводили в бензоле в запаянной стеклянной ампуле при непродолжительном нагревании на водяной бане. Пригодные для РСА монокристаллы получали после перекристаллизации твердого продукта из ацетонитрила с добавлением изопропилового спирта.



Установлено, что продуктом реакции является β -дикетонат тетрафенилсурьмы с выходом 87 %. Комплекс **1** представляет собой кристаллическое соединение, устойчивое к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе.

По данным РСА, атом Sb в молекуле **1** имеет искаженную октаэдрическую координацию с атомами кислорода O(1) и O(2) хелатного лиганда и двумя атомами углерода C(11) и C(31) фенильных радикалов в экваториальной плоскости (рис. 1). В аксиальных положениях расположены другие атомы углерода C(1) и C(21) двух фенильных радикалов. В кристалле содержится два типа кристаллографически независимых молекул *a*, *б*. Поскольку геометрические параметры молекул отличаются друг от друга незначительно, в тексте будет описана лишь одна из них.

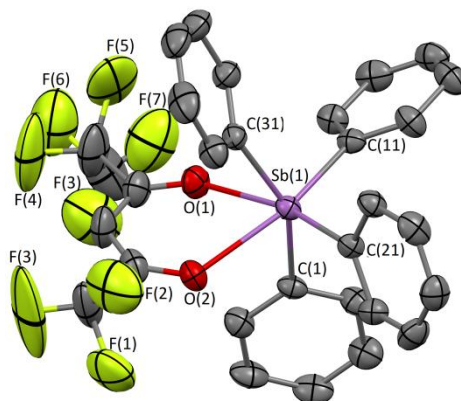


Рис. 1. Общий вид соединения **1**

Атомы углерода и кислорода выходят из средней плоскости [O(1)O(2)C(11)C(31)] на $\pm 0,003$ Å, при этом атом сурьмы лежит в этой плоскости. Металлоцикл [SbO₂C₃] имеют перегиб по диагонали O–O. Угол между плоскостями двух фрагментов цикла [SbO₂] и [C₃O₂] равен 163,09°. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360°. Однако экваториальный угол C(11)SbC(31) (103,4(2)°) значительно превышает теоретическое значение для правильного октаэдра (90°), при этом угол O(1)Sb(1)O(2) ожидаемо меньше и составляет 74,2(2)°. Углы O(1)Sb(1)C(11) и O(2)Sb(1)C(31) равны 91,0(2)° и 91,4(2)° соответственно. Диагональные углы C(31)Sb(1)O(1) и C(11)Sb(1)O(2) составляют 165,2(2)° и 165,6(2)°. Угол C(1)Sb(1)C(21) (151,6(3)°) принимает значение меньше теоретического 180°. Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2,140(6)–2,163(7) Å. При этом экваториальные связи являются и самой короткой и самой длинной (Sb(1)–C(31) и Sb(1)–C(11) соответственно).

Лиганд координируется на атом сурьмы анизобидентатно, поскольку расстояния Sb(1)–O(1) и Sb(1)–O(2) равны 2,468(5) и 2,510(5) Å. Значительное удлинение этих связей является основным отличием молекулы **1** от молекул ранее изученных нефторированных β -дикетонатов тетраа-

рилсурьмы(V) (расстояния Sb–O 2,185–2,340 Å) [13–22] и комплексов с β-дикетонами, содержащими одну фторалкильную группу (2,289(3)–2,376(3) Å) [9]. Стоит отметить, что более длинная связь Sb(1)–O(2) ближе к менее электроотрицательному заместителю (CF₃).

Связи O(1)–C(44) и O(2)–C(42) в цикле (1,218(10) и 1,241(11) Å) немного больше, чем среднее значение длины связи C=O в молекулах кетонов 1,210 Å, но меньше, чем значение длины связи C–O в молекулах спиртов 1,432 Å [23]. Связи C(42)–C(43) и C(44)–C(43) равны 1,394(14) и 1,411(15) Å.

Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах показаны на рис. 2. В кристалле **1** наблюдаются взаимодействия F⋯F I и II типов: $d(\text{F} \cdots \text{F})$ 2.87(2), 2.89(2) Å, $|\theta_1 - \theta_2| = 122(1)^\circ - 113(1)^\circ = 9(1)^\circ$, $138(1)^\circ - 97(1)^\circ = 42(1)^\circ$. Критерии определения типов таких взаимодействий сформулированы в статье [24].

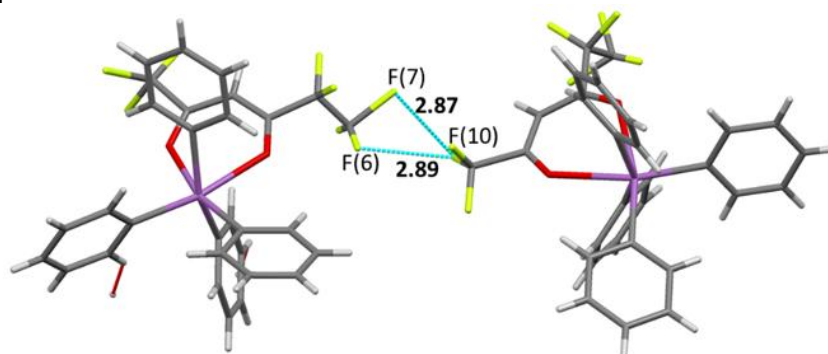


Рис. 2. Взаимодействия F⋯F в кристалле **1**

Данные ИК-спектроскопии подтверждают данные PCA. Так, в ИК-спектре **1** наблюдаются полосы при 453 см⁻¹, обусловленная колебаниями связи Sb–C_{Ar}, и полосы при 579 см⁻¹, характерные для колебаний Sb–O. Кроме того, спектры содержат характеристические полосы при 1144, 1306 см⁻¹ (C–F). Колебания связей C=C хелатного цикла проявляются в виде двух полос после полосы, отвечающей колебаниям группы C=O при 1518, 1576 см⁻¹, что соответствует литературным данным [25,26]. Полоса поглощения, вызванная колебаниями группы C=O, в спектре **1** (1641 см⁻¹) смещается в более низкочастотную область, по сравнению с полосой в спектре исходного β-дикетона (1650 см⁻¹) [27].

Выводы

Нагревание эквимольных количеств пентафенилсурьмы и 1,1,1,5,5,6,6-октафторгексан-2,4-диона в растворе бензола приводит к образованию β-дикетоната тетрафенилсурьмы Ph₄Sb[CF₃CF₂C(O)CHC(O)CF₃] с выходом 87 %, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа. По данным PCA, атомы Sb в **1** имеют искаженную октаэдрическую координацию с атомами O хелатного цикла и атомами C фенильных радикалов в экваториальной плоскости. Наличие электроотрицательных групп в α-положениях кетона влияет на прочность связывания лиганда с атомом металла, что выражается в удлинении расстояний Sb–O по сравнению с известными нефторированными β-дикетонатами тетраарилсурьмы.

Список источников

1. Aromí G., Gamez P., Reedijk J. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252 P. 964. DOI: 10.1016/J.CCR.2007.07.008
2. Wang D., Luo Z., Liu Z., et al. // *Dyes Pigm.* 2016. V. 132 P. 398. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2016.05.026
3. Ilmi R., Haque A., Al-Busaidi I. J. et al. // *Dyes Pigm.* 2019. V. 162 P. 59. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2018.10.011
4. Bouyahyi M., Roisnel T., Carpentier J.F. // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 491. DOI: 10.1021/om9009312
5. Matsumura Y., Okawara R. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1968. V. 4. P. 521. DOI: 10.1016/0020-1650(68)80024-8

6. Singhal K., Aggarwal A.K., Raj P. // Indian J. Chem. 1992. V. 31. P. 797. DOI: nopr.niscair.res.in/handle/123456789/46215
7. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 259. DOI: 10.1134/s1070328408040040
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 1. P. 5. EDN: TFLVXP
9. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Artem'eva E.V. et al. // J. Fluor. Chem. 2019. V. 228. P. 109393. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109393
10. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
11. 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.
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
13. Cambridge Crystallographic Data Center, 2023.
14. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
17. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 34. ROI: jbc-01/3-1-1-34
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.118. EDN: TAMHFV
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.132. EDN: TAMHHJ
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Муковоз П.П. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.122. EDN: TAMHGF
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.136. EDN: TAMHNT
22. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
23. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1987. No. 12. P. 1. DOI: 10.1039/P2987000005S1
24. Tothadi S., Joseph S., Desiraju G.R. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13, No. 7. P. 3242. DOI: 10.1021/cg400405t
25. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. // М.: ИЛ. 1963. 593 с.
26. Yoshimura T., Miyake C., Imoto S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46, No. 7. P. 2096. DOI: 10.1246/bcsj.46.2096
27. Online Spectral Database: <https://spectrabase.com/>.

Артемяева Екатерина Владимировна – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: artemevaev@susu.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

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 6 марта 2026 г.

The article was submitted 6 March 2026.