Научная статья
УДК 546.86+547.53.024+547-326+548.312.4
DOI: 10.14529/chem260205

ТРИС(3-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)СУРЬМА. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

В.С. Сенчурин*✉*, В.В. Шарутин, В.В. Крошнина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
✉*senchurinvs@susu.ru*

Аннотация. Взаимодействием *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с хлоридом меди(II) в ацетоне получен с выходом 91 % дихлорид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**1**). Продуктами окисления *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы бромом или иодом в бензоле являются соответствующие дибромид (**2**) и дииодид (**3**) полученные с выходами 94 и 81 % соответственно. Окисление *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы пероксидом бензоила в бензоле и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием дибензоата (**4**) и *бис*(3,4-дифторбензоата) (**5**) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с выходами 87 и 67 %. Соединения **1**–**5** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, проведенного при 293 K на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [$C_{21}H_{12}F_9Cl_2Sb$, *M* 627,96; пространственная группа *P*–1, *a* = 9,029(4), *b* = 11,036(6), *c* = 12,530(8) Å, α = 105,52(3)°, β = 91,21(3)°, γ = 100,432(16)°, *V* = 1179,9(11) Å^3, размеры кристалла 0,65×0,33×0,13 мм, интервалы индексов отражений $-15 \le h \le 15$, $-18 \le k \le 18$, $-21 \le l \le 21$, всего отражений 78415, независимых отражений 12030, R_{int} 0,0385, *GOOF* 1,062, R_1 = 0,0533, wR_2 = 0,1515, остаточная электронная плотность 1,50/–0,99 e/Å^3], **2** [$C_{21}H_{12}F_9Br_2Sb$, *M* 716,88; пространственная группа *P*–1, *a* = 9,080(11), *b* = 11,080(11), *c* = 12,538(12) Å, α = 104,51(3)°, β = 91,81(5)°, γ = 100,28(6)°, *V* = 1198(2) Å^3, размеры кристалла 0,65×0,65×0,47 мм, интервалы индексов отражений $-14 \le h \le 14$, $-17 \le k \le 17$, $-19 \le l \le 19$, всего отражений 44442, независимых отражений 10014, R_{int} 0,0908, *GOOF* 1,052, R_1 = 0,0933, wR_2 = 0,2223, остаточная электронная плотность 1,28/–4,96 e/Å^3], **3** [$C_{21}H_{12}F_9I_2Sb$, *M* 810,86; пространственная группа $P2_1/n$, *a* = 16,933(6), *b* = 7,588(3), *c* = 19,587(7) Å, α = 90,00°, β = 98,256(13)°, γ = 90,00°, *V* = 2490,7(17) Å^3, размеры кристалла 0,65×0,53×0,3 мм, интервалы индексов отражений $-30 \le h \le 30$, $-13 \le k \le 13$, $-35 \le l \le 34$, всего отражений 89517, независимых отражений 14969, R_{int} 0,0580, *GOOF* 1,075, R_1 = 0,0725, wR_2 = 0,1448, остаточная электронная плотность 1,89/–1,86 e/Å^3], **4** [$C_{35}H_{22}O_4F_9Sb$, *M* 799,28; пространственная группа *P*-1, *a* = 10,853(7), *b* = 11,440(6), *c* = 15,627(7) Å, α = 106,315(18)°, β = 102,12(2)°, γ = 103,02(3)°, *V* = 1735(17) Å^3, размеры кристалла 0,32×0,24×0,15 мм, интервалы индексов отражений $-15 \le h \le 15$, $-16 \le k \le 16$, $-22 \le l \le 22$, всего отражений 117471, независимых отражений 10572, R_{int} 0,0367, *GOOF* 1,065, R_1 = 0,0392, wR_2 = 0,1057, остаточная электронная плотность 1,25/–1,10 e/Å^3] и **5** [$C_{70}H_{36}O_8F_{26}Sb_2$, *M* 1742,54; пространственная группа $P2_1/c$, *a* = 20,148(5), *b* = 9,182(2), *c* = 37,500(11) Å, α = 90,00°, β = 101,116(13)°, γ = 90,00°, *V* = 6807(3) Å^3, размеры кристалла 0,46×0,3×0,17 мм, интервалы индексов отражений $-24 \le h \le 25$, $-11 \le k \le 11$, $-48 \le l \le 48$, всего отражений 171846, независимых отражений 15043, R_{int} 0,0356, *GOOF* 1,145, R_1 = 0,0447, wR_2 = 0,0998, остаточная электронная плотность 1,46/–1,03 e/Å^3] атомы сурьмы в **1**–**5** имеют координацию тригональной бипирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–Hal равны 2,4576(15), 2,4741(14) Å в **1**, 2,605(2), 2,634(2) Å в **2** и 2,8477(10), 2,8709(10) Å в **3**. В кристаллах **4** и **5** атомы сурьмы координированы атомами кислорода бидентатных карбоксилатных лигандов (расстояния Sb–O и Sb···O=C составляют 2,139(2), 2,145(2) и 2,607(7), 2,666(8) Å в **4** и 2,118(2)–2,136(2), 2,607(7)–2,838(9) Å в **5**).

Ключевые слова: *трис*(3-трифторметилфенил)сурьма, галогены, пероксид бензоила, 3,4-дифторбензойная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Крошнина В.В. *Трис*(3-трифторметилфенил)сурьма. Реакции окислительного присоединения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 60–69. DOI: 10.14529/chem260205

© Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Крошнина В.В., 2026.

Original article
DOI: 10.14529/chem260205

TRIS(3-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)ANTIMONY. OXIDATIVE ADDITION REACTIONS

V.S. Senchurin*✉, *V.V. Sharutin*, *V.V. Kroshnina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
✉*senchurinvs@susu.ru*

Abstract. The reaction of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony with copper(II) chloride in acetone afforded *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony dichloride (**1**) in 91% yield. The oxidation products of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony with bromine or iodine in benzene are dibromide (**2**) and diiodide (**3**) obtained in 94% and 81% yields, respectively. Oxidation of tris(3-trifluoromethylphenyl)antimony with benzoyl peroxide in benzene and tert-butyl hydroperoxide in the presence of 3,4-difluorobenzoic acid (molar ratio 1:1:2) in ether is accompanied by the formation of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony dibenzoate (**4**) and *bis*(3,4-difluorobenzoate) (**5**) in 87% and 67% yields. Compounds **1**-**5** were identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray analysis data of obtained on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoKα-radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) at 293 K, of crystals **1** [$C_{21}H_{12}F_9Cl_2Sb$, *M* 627.96; space group *P*–1, *a* = 9.029(4), *b* = 11.036(6), *c* = 12.530(8) Å, α = 105.52(3) degrees, β = 91.21(3) degrees, γ = 100.432(16) degrees, *V* = 1179.9(11) Å^3, crystal dimensions 0.65×0.33×0.13 mm, reflection index intervals $-15 \le h \le 15$, $-18 \le k \le 18$, $-21 \le l \le 21$, total reflections 78415, independent reflections 12030, R_{int} 0.0385, GOOF 1.062, R_1 = 0.0533, wR_2 = 0.1515, residual electron density 1.50/–0.99 e/Å^3], **2** [$C_{21}H_{12}F_9Br_2Sb$, *M* 716.88; space group *P*-1, *a* = 9.080(11), *b* = 11.080(11), *c* = 12.538(12) Å, α = 104.51(3) degrees, β = 91.81(5) degrees, γ = 100.28(6) degrees, *V* = 1198(2) Å^3, crystal dimensions 0.65×0.65×0.47 mm, reflection index intervals $-14 \le h \le 14$, $-17 \le k \le 17$, $-19 \le l \le 19$, total reflections 44442, independent reflections 10014, R_{int} 0.0908, GOOF 1.052, R_1 = 0.0933, wR_2 = 0.2223, residual electron density 1.28/–4.96 e/Å^3], **3** [$C_{21}H_{12}F_9I_2Sb$, M 810.86; space group $P2_1/n$, *a* = 16.933(6), *b* = 7.588(3), *c* = 19.587(7) Å, *α* = 90.00 degrees, *β* = 98.256(13) degrees, *γ* = 90.00 degrees, *V* = 2490.7(17) Å^3, crystal dimensions 0.65×0.53×0.3 mm, reflection index intervals $-30 \le h \le 30$, $-13 \le k \le 13$, $-35 \le l \le 34$, total reflections 89517, independent reflections 14969, R_{int} 0.0580, GOOF 1.075, R_1 = 0.0725, wR_2 = 0.1448, residual electron density 1.89/–1.86 e/Å^3], **4** [$C_{35}H_{22}O_4F_9Sb$, *M* 799.28; space group *P*–1, *a* = 10.853(7), *b* = 11.440(6), *c* = 15.627(7) Å, α = 106.315(18) degrees, β = 102.12(2) degrees, γ = 103.02(3) degrees, *V* = 1735(17) Å^3, crystal dimensions 0.32×0.24×0.15 mm, reflection index intervals $-15 \le h \le 15$, $-16 \le k \le 16$, $-22 \le l \le 22$, total reflections 117471, independent reflections 10572, R_{int} 0.0367, GOOF 1.065, R_1 = 0.0392, wR_2 = 0.1057, residual electron density 1.25/–1.10 e/Å^3] and **5** [$C_{70}H_{36}O_8F_{26}Sb_2$, M 1742.54; space group $P2_1/c$, *a* = 20.148(5), *b* = 9.182(2), *c* = 37.500(11) Å, α = 90.00° degrees, β = 101.116(13) degrees, γ = 90.00 degrees, V = 6807(3) Å^3, crystal dimensions 0.46×0.3×0.17 mm, reflection index intervals $-24 \le h \le 25$, $-11 \le k \le 11$, $-48 \le l \le 48$, total reflections 171846, independent reflections 15043, R_{int} 0.0356, GOOF 1.145, R_1 = 0.0447, wR_2 = 0.0998, residual electron density 1.46/–1.03 e/Å^3] antimony atoms in **1**–**5** have a trigonal bipyramidal coordination with electronegative ligands in axial positions. The Sb–Hal bond lengths are 2.4576(15), 2.4741(14) Å in **1**, 2.605(2), 2.634(2) Å in **2** and 2.8477(10), 2.8709(10) Å in **3**. In crystals **4** and **5**, the antimony atoms are coordinated by the oxygen atoms of the bidentate carboxylate ligands (the Sb–O and Sb···O=C distances are 2.139(2), 2.145(2) and 2.607(7), 2.666(8) Å in **4** and 2.118(2)–2.136(2), 2.607(7)–2.838(9) Å in **5**).

Keywords*: tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony, halogens, benzoyl peroxide, 3,4-difluorobenzoic acid, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Senchurin V.S., Sharutin V.V., Kroshnina V.V. *Tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony. Oxidative addition reactions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem*. 2026;18(2):60–69. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260205

Введение

В литературе достаточно хорошо описаны синтез и особенности строения производных триарилсурьмы с алкильными заместителями в арильных лигандах [1, 2]. Соединения сурьмы(III), содержащие в арильных лигандах один или два трифторметильных заместителя известны в меньшей степени. Так, *трис*-(3,5-*бис*-трифторметилфенил)сурьма получена взаимодействием

3,5-*бис*(трифторметилфенил)магнийбромида [3–5] или 3,5-*бис*(трифторметилфенил)лития [6, 7] с треххлористой сурьмой. Реакция ее последующего деарилирования хлороводородной кислотой сопровождается замещением одной арильной группы хлором [8]. Смешаннолигандная триарилсурьма ($Ar_2Ar'Sb$) выделена при обработке треххлористой сурьмы смесью 2,4-*бис*(трифторметилфенил)лития и 2,6-*бис*(трифторметилфенил)лития (2:1 мольн.). Структура продукта реакции подтверждена РСА [9].

Среди соединений сурьмы с одной трифторметильной группой в арильном лиганде наиболее изучена *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьма [10, 11] и ее производные; дикарбоксилаты и дигалогениды. Так, диацетат *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы получен окислением *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы (диацетоксииодо)бензолом [12], дибензоат – окислением пероксидом бензоила [13], а *бис*(2,5-дифторбензоат) окислением *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) [14]. Применение диацетата *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы в реакциях *кросс*-сочетания по Сузуки с бороновыми реагентами позволило получить различные диарилы общей формулы 4-CF_3-C_6H_4–Ar [12]. *Трис*-(4-трифторметилфенил)сурьма окисляется сульфурилхлоридом [15], бромом [11], дибромидом или дихлоридом меди [14] до соответствующих дигалогенидов выделенных с высокими выходами (85–92 %). В результате обработки дибромида *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы избытком (4-трифторметилфенил)лития получена *пентакис*(4-трифторметилфенил)сурьма с выходом 72% [11].

Для аналогичных *мета*-производных известна *трис*(3-трифторметилфенил)сурьма, полученная с выходом 60 % в виде неокрашенной жидкости с температурой кипения 174–175°C/1 мм рт. ст. еще в 1943 году в результате взаимодействия (3-трифторметилфенил)магнийбромида с треххлористой сурьмой [16]. Целью данной работы был синтез органических соединений сурьмы, содержащих водорастворимые функциональные группы, для улучшения растворимости металлоорганических соединений сурьмы в воде и последующего потенциального применения в биологии. Однако в дальнейшем реакционная способность *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы практически не изучалась. Единственным примером может служить реакция *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1), когда вместо ожидаемого продукта – *бис*-2,4-диметилбензолсульфоната *трис*(3-трифторметилфенил) сурьмы был получен с выходом 34 % 2,4-диметилбензолсульфонат *тетракис*(3-трифторметилфенил) сурьмы [17].

В настоящей работе описаны синтез и строение нескольких производных пятивалентной сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2, содержащих трифторметильный заместитель в *мета*-положении арильного кольца: $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3SbCl_2$ (**1**), $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3SbBr_2$ (**2**), $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3SbI_2$ (**3**), $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb[OC(O)Ph]_2$ (**4**) и $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6H_3F_2\text{-}3,4]_2$ (**5**).

Экспериментальная часть

Трис(3-трифторметилфенил)сурьму синтезировали по методике, описанной в [1, 16].

Дихлорид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (1). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) **трис**-(3-трифторметилфенил)сурьмы в 15 мл ацетона приливали, при перемешивании раствор 0,24 г (1,80 ммоль) хлорида меди(II) в 100 мл ацетона. Наблюдали выпадение мелкодисперсного осадка хлорида меди(I). Через 1 час раствор декантировали и осадок промывали ацетоном. После медленного испарения растворителя получили 0,51 г (91 %) светло-желтых кристаллов соединения 1 с т. пл. 117 °C. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3073, 1600, 1479, 1425, 1329, 1317, 1277, 1171, 1126, 1099, 1084, 1063, 995, 935, 901, 797, 692, 646, 500, 428.

Дибромид трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (2). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) трис-(3-трифторметилфенил)сурьмы в 15 мл бензола приливали, при перемешивании, раствор 0,14 г (0,90 ммоль) брома в 50 мл бензола. После медленного испарения растворителя получили 0,61 г (94 %) светло-коричневых кристаллов соединения 2 с т. пл. 154 °C. ИК-спектр (ν, см–1): 3073, 1599, 1425, 1331, 1319, 1310, 1277, 1184, 1171, 1163, 1142, 1134, 1119, 1098, 1082, 1061, 993, 932, 893, 795, 691, 644, 500, 426.

По аналогичной методике получен с выходом 81 %, **дииодид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (3)**, темно-коричневые кристаллы, с т. пл. 120 °C. ИК-спектр (*ν*, $см^{-1}$): 3059, 3042, 1601, 1424, 1323, 1312, 1277, 1186, 1173, 1132, 1096, 1082, 1059, 994, 922, 889, 793, 689, 644, 500, 424.

Дибензоат *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (4). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) **трис**(3-трифторметилфенил)сурьмы в 20 мл бензола добавляли 0,22 г (0,90 ммоль) пероксида бензоила. После медленного испарения растворителя получили 0,63 г (87 %) светло-желтых кристаллов соединения **4** с т. пл. 149 °С. ИК-спектр (***ν***, см$^{-1}$): 3077, 3032, 2924, 2858, 1759, 1624, 1616, 1578, 1491, 1452, 1416, 1339, 1325, 1279, 1227, 1172, 1128, 1101, 1090, 1063, 1026, 997, 935, 852, 801, 714, 698, 689, 646, 615, 553, 503, 449, 432.

***Бис*(3,4-дифторбензоат) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (5).** Смесь **0,18** г (0,32 ммоль) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы, 0,10 г (0,64 ммоль) 3,4-дифторбензойной кислоты и 0,05 г (0,32 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 0,19 г (67 %) неокрашенных кристаллов соединения **5** с т. пл. 204 °С. ИК-спектр, (*ν*, см$^{-1}$): 3086, 2909, 2801, 1637, 1602, 1589, 1520, 1479, 1425, 1359, 1325, 1314, 1281, 1237, 1205, 1188, 1170, 1124, 1101, 1061, 997, 945, 898, 820, 773, 692, 644, 613, 588, 557, 501, 432.

ИК-спектры соединений **1**–**5** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см$^{-1}$.

РСА кристаллов **1**–**5** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo*K*α-излучение, λ = 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* [18]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**–**5** 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 (№ 2225983 (**1**), № 2224722 (**2**), № 2224948 **(3)**, 2224602 **(4),** 2331687 **(5)**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

Параметр	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Стехиометрическая формула	$C_{21}H_{12}F_9Cl_2Sb$	$C_{21}H_{12}F_9Br_2Sb$	$C_{21}H_{12}F_9I_2Sb$	$C_{35}H_{22}O_4F_9Sb$	$C_{70}H_{36}O_8F_{26}Sb_2$
M	627,96	716,88	810,86	799,28	1742,54
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	*P*-1	*P*-1	$P2_1/n$	*P*-1	$P2_1/c$
a, Å	9,029(4)	9,080(11)	16,933(6)	10,853(7)	20,148(5)
b, Å	11,036(6)	11,080(11)	7,588(3)	11,440(6)	9,182(2)
c, Å	12,530(8)	12,538(12)	19,587(7)	15,627(7)	37,500(11)
α, град.	105,52(3)	104,51(3)	90,00	106,315(18)	90,00
β, град.	91,21(3)	91,81(5)	98,256(13)	102,12(2)	101,116(13)
γ, град.	100,432(16)	100,28(6)	90,00	103,02(3)	90,00
V, Å^3	1179,9(11)	1198(2)	2490,7(17)	1735(17)	6807(3)
Z	2	2	4	2	4
$\rho_{выч}$, г/см^3	1,768	1,988	2,162	1,530	1,7002
μ, мм$^{-1}$	1,473	4,564	3,660	0,879	0,921
F(000)	608,0	680,0	1504,0	792,0	3422,0
Размер кристалла, мм	0,65×0,33×0,13	0,65×0,65×0,47	0,65×0,53×0,3	0,32×0,24×0,15	0,46×0,3×0,17
Диапазон сбора данных по 2θ, град.	5,84–74,28	5,76–68,92	5,76–79,18	5,68–61,1	5,68–54,3
Диапазон индексов	$-15 \le h \le 15$, $-18 \le k \le 18$, $-21 \le l \le 21$	$-14 \le h \le 14$, $-17 \le k \le 17$, $-19 \le l \le 19$	$-30 \le h \le 30$, $-13 \le k \le 13$, $-35 \le l \le 34$	$-15 \le h \le 15$, $-16 \le k \le 16$, $-22 \le l \le 22$	$-24 \le h \le 25$, $-11 \le k \le 11$, $-48 \le l \le 48$

Окончание табл. 1

Параметр	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Число измеренных рефлексов	78415	44442	89517	117471	171846
Чисто независимых рефлексов	12030	10014	14969	10572	15043
R_{int}	0,0385	0,0908	0,0580	0,0367	0,0356
GOOF	1,062	1,052	1,075	1,065	1,145
Число параметров	298	298	298	442	1068
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	R_1 = 0,0533, wR_2 = 0,1515	R_1 = 0,0933, wR_2 = 0,2223	R_1 = 0,0725, wR_2 = 0,1448	R_1 = 0,0392, wR_2 = 0,1057	R_1 = 0,0447, wR_2 = 0,0998
R-факторы по всем рефлексам	R_1 = 0,0787, wR_2 = 0,1701	R_1 = 0,1626, wR_2 = 0,2662	R_1 = 0,1368, wR_2 = 0,1737	R_1 = 0,0495, wR_2 = 0,1130	R_1 = 0,0578, wR_2 = 0,1092
Остаточная электронная плотность (max/min), e/A^3	1,50/–0,99	1,28/–4,96	1,89/–1,86	1,25/–1,10	1,46/–1,03

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–5

Связь	*d*, Å	Угол	*ω*, град.
		1	
Sb(1)–Cl(1)	2,4576(15)	Cl(1)Sb(1)Cl(2)	179,23(3)
Sb(1)–Cl(2)	2,4741(14)	C(1)Sb(1)C(11)	122,23(11)
Sb(1)–C(1)	2,108(3)	C(1)Sb(1)C(21)	113,81(12)
Sb(1)–C(11)	2,111(3)	C(11)Sb(1)C(21)	123,95(11)
Sb(1)–C(21)	2,116(3)	C(11)Sb(1)Cl(2)	89.58(8)
		C(21)Sb(1)Cl(1)	91.07(9)
		2	
Sb(1)–Br(2)	2,634(2)	Br(1)Sb(1)Br(2)	178,54(3)
Sb(1)–Br(1)	2,605(2)	C1(1)Sb(1)C(1)	124,6(3)
Sb(1)–C(1)	2,124(6)	C(21)Sb(1)C(1)	123,4(3)
Sb(1)–C(11)	2,117(7)	C(21)Sb(1)C(11)	111,9(3)
Sb(1)–C(21)	2,111(7)	C(21)Sb(1)Br(2)	89,20(19)
		C(21)Sb(1)Br(1)	91,46(19)
		3	
Sb(1)–I(2)	2,8477(10)	I(2)Sb(1)I(1)	178,917(17)
Sb(1)–I(1)	2,8709(10)	C(11)Sb(1)C(1)	117,77(18)
Sb(1)–C(11)	2,110(5)	C(11)Sb(1)C(21)	122,80(19)
Sb(1)–C(1)	2,115(5)	C(21)Sb(1)C(1)	119,37(19)
Sb(1)–C(21)	2,111(5)	C(1)Sb(1)I(1)	89,09(13)
		C(21)Sb(1)I(2)	91,73(14)
		4	
Sb(1)–O(1)	2,145(2)	O(3)Sb(1)O(1)	176,11(6)
Sb(1)–O(3)	2,139(2)	C(1)Sb(1)C(21)	102,28(10)
Sb(1)–C(21)	2,129(3)	C(11)Sb(1)C(21)	106,11(10)
Sb(1)–C(1)	2,128(3)	C(11)Sb(1)C(1)	151,51(10)
Sb(1)–C(11)	2,125(3)	C(21)Sb(1)O(3)	87,77(9)
Sb(1)···O(2)	2,607(7)	C(1)Sb(1)O(3)	92,31(9)
Sb(1)···O(4)	2,666(8)		
		5	
Sb(1)–O(1)	2,136(2)	O(3)Sb(1)O(1)	175,38(9)
Sb(1)–O(3)	2,118(2)	C(1)Sb(1)C(21)	107,25(14)
Sb(1)–C(21)	2,120(4)	C(11)Sb(1)C(1)	103,75(15)
Sb(1)–C(1)	2,117(3)	C(11)Sb(1)C(21)	148,93(15)
Sb(1)–C(11)	2,114(4)	C(1)Sb(1)O(3)	87,66(12)
Sb(1)···O(2)	2,762(9)	C(21)Sb(1)O(3)	91,62(12)

Окончание табл. 2

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.
Sb(1)···O(4)	2,706(9)	O(5)Sb(2)O(7)	175,38(9)
Sb(2)–O(5)	2,135(2)	C(51)Sb(2)C(61)	109,12(15)
Sb(2)–O(7)	2,131(2)	C(61)Sb(2)C(71)	105,42(14)
Sb(2)–C(51)	2,123(4)	C(51)Sb(2)C(71)	145,23(14)
Sb(2)–C(61)	2,126(3)	C(61)Sb(2)O(5)	87,40(12)
Sb(2)–C(71)	2,113(4)	C(71)Sb(2)O(7)	93,36(11)
Sb(2)···O(6)	2,838(9)		
Sb(2)···O(8)	2,735(9)		

Обсуждение результатов

Триарильные соединения сурьмы, как правило, получают взаимодействием реактива Гриньяра или ариллития с треххлористой сурьмой [1]. По аналогичной методике, исходя из (3-трифторметилфенил)магнийбромида, нами получена *трис*(3-трифторметилфенил)сурьма и изучены реакции ее окисления хлоридом меди(II), галогенами, пероксидом бензоила, а также реакция окислительного присоединения с участием 3,4-дифторбензойной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида.

В результате обработки раствора исходной триарилсурьмы раствором дихлорида меди в ацетоне был получен дихлорид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**1**) с выходом 91 %:

$$[(3\text{-}CF_3)C_6H_4]_3Sb + 2\ CuCl_2 \xrightarrow{(CH_3)_2C=O} [(3\text{-}CF_3)C_6H_4]_3SbCl_2 + 2\ CuCl$$
(**1**)

Окисление *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы эквимолярным количеством брома и иода в бензоле, сопровождалось образованием дибромида (**2**) и дииодида (**3**) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы соответственно:

$$[(3\text{-}CF_3)C_6H_4]_3Sb + Hal_2 \xrightarrow{C_6H_6} [(3\text{-}CF_3)C_6H_4]_3SbHal_2,$$
Hal = Br (**2**), I (**3**)

Последующее медленное испарение растворителя приводит к образованию целевых продуктов в виде кристаллических окрашенных веществ с высокими выходами (94 % для дибромида и 81 % для дииодида).

Важнейшим способом синтеза соединений общей формулы Ar_3SbX_2, где X – остаток ОН-кислоты, являются реакции окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы, ОН-кислоты и различных окислителей. Этот перспективный метод был предложен в 1977 году Тепе [21]. В настоящей работе описан синтез двух дикарбоксилатов *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы: дибензоата (4) – полученного в результате окисления *трис*-(**3**-трифторметилфенил)сурьмы перекисью бензоила и *бис*(3,4-дифторбензоата) (5) полученного по реакции окислительного присоединения:

$$(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb + PhC(O)O\text{–}O(O)CPh \xrightarrow{PhH} (3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb[OC(O)Ph]_2$$
(**4**)

$$(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb + 2\ HOOCC_6H_3F_2\text{-}3,4 + t\text{-}BuOOH \xrightarrow{Et_2O}$$
$$\longrightarrow (3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6H_3F_2\text{-}3,4]_2 + t\text{-}BuOH + H_2O$$
(**5**)

По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1**–**3** имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами галогенов (рис. 1–3). Аксиальные углы HalSbHal равны 179,23(3)º **(1)**, 178,54(3)º **(2)**, 178,917(17)º **(3)**. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости во всех трех соединениях равна 360°. Длины аксиальных связей Sb–Hal равны 2,458(15), 2,474(14) Å **(1),** 2,634(2), 2,605(2) Å **(2)** и 2,848(10), 2,871(10) Å **(3)** при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и хлора 2,41 Å, сурьмы и брома 2,59 Å, сурьмы и иода 2,78 Å [22]. Длины связей Sb–C находятся в узких интервалах – 2,108(3)–2,116(3) Å (**1**), (2,111(7)–2,124(6) Å) (**2**) и (2,110(5)–2,115(5) Å для (**3**) и близки к сумме ковалентных радиусов (2,12 Å) атомов-партнеров. Атомы сурьмы в соединениях **4** и **5** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с арильными заместителями в экваториальной плоскости и аксиально расположенными карбоксилатными лигандами (рис. 4, 5). Аксиальные углы OSbO равны 176,1(6)° и 175,4(17)° соответственно. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 359,5° и 360,0° соответственно. Длины связей Sb–C 2,125(3)–2,129(3) Å в **4** и 2,10(12)–2,14(8) Å в **5**, близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и sp^2-гибридного углерода 2,12 Å. В то же время длины аксиальных связей Sb–O 2,15(2) и 2,14(2) Å в **4**, 2,12(5) и 2,13(6) Å в **5** близки и превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å.

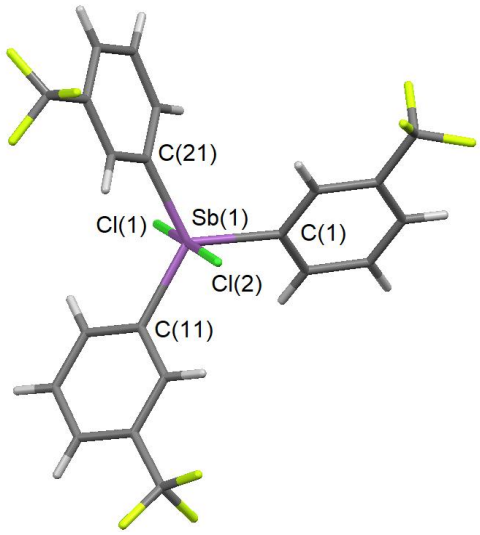

Рис. 1. Общий вид молекулы дихлорида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (1)

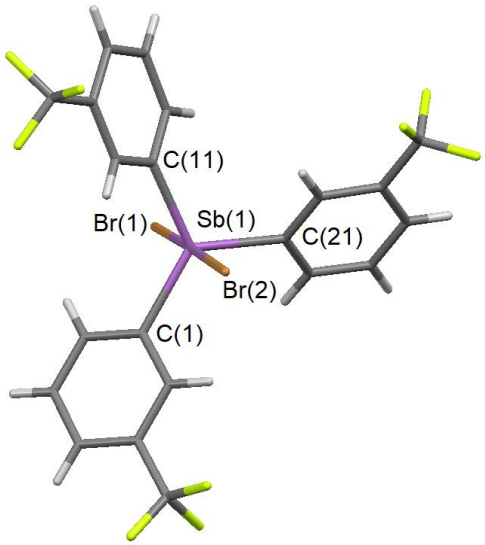

Рис. 2. Общий вид молекулы дибромида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (2)

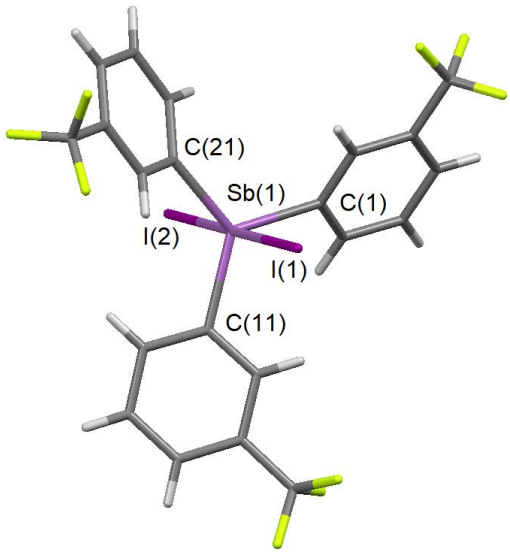

Рис. 3. Общий вид молекулы дииодида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (3)

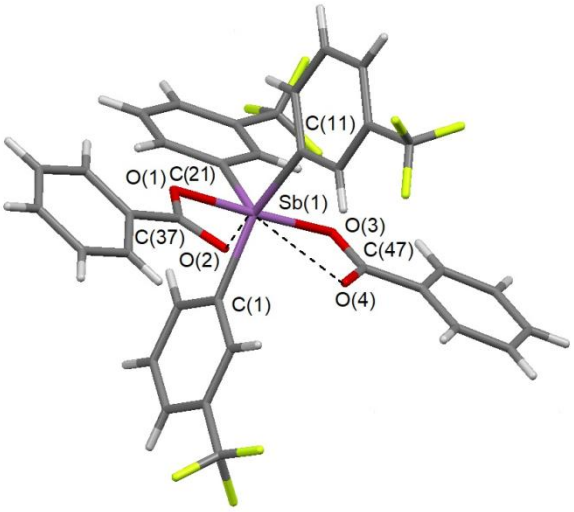

Рис. 4. Общий вид молекулы дибензоата *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (4)

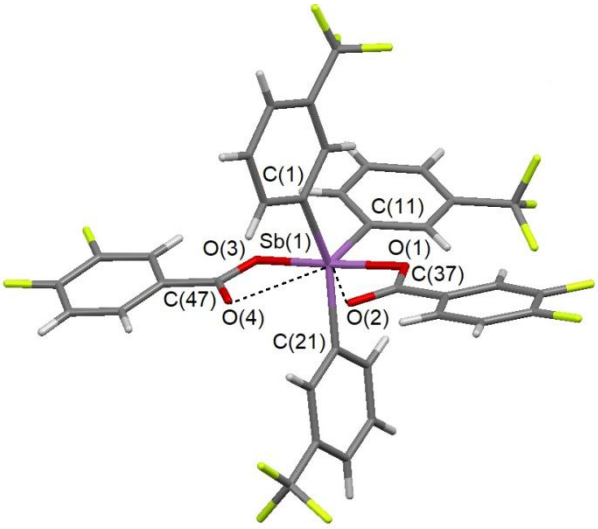

Рис. 5. Общий вид одной из двух кристаллографически независимых молекул *бис*(3,4-дифторбензоата) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (5)

Внутримолекулярные расстояния Sb···O=C 2,607, 2,666 Å в **4** и 2,800, 2,985 Å в **5** больше суммы ковалентных радиусов, но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,58 Å) [23]. Такие внутримолекулярные контакты приводят к увеличению КЧ сурьмы до 7 (5+2).

Структурная организация в кристаллах **1**, **2** обусловлена слабыми водородными связями типа C–F···H–C_{Ar} 2,51–2,67 Å (**1**) и 2,43–2,66 Å (**2**), значения которых близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и водорода (2,57 Å). Напротив, в кристаллах **3**–**5** эти расстояния – 2,59 Å (**3**), 2,60–2,64 Å (**4**) и 2,63–2,67 Å (**5**) превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Наиболее прочные межмолекулярные контакты C=O···H–C_{Ar} (2,39 и 2,45 Å) наблюдаются в кристалле соединения **5** между карбонильными атомами кислорода 3,4-дифторбензоатных лигандов одной молекулы и *мета*-атомами водорода арильных лигандов другой (рис. 6), при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода 2,62 Å.

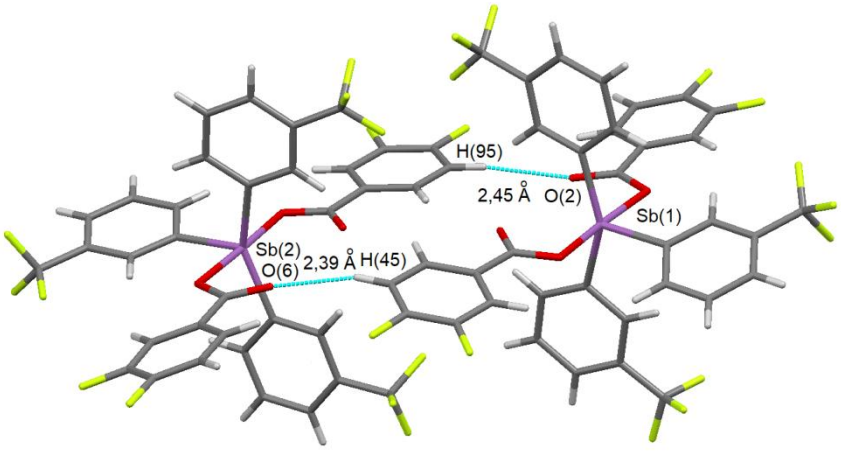

Рис. 6. Межмолекулярные контакты в кристалле ди(3,4-дифторбензоата) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы

В ИК-спектрах соединений *1*–*5* присутствуют полосы слабой и средней интенсивности 3086–3032 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей H–C(Ar). Очень сильные полосы поглощения в областях 1325–1317 $см^{-1}$ и 1173–1170 $см^{-1}$ отвечают валентным колебаниям фрагмента CF_3–Ar, а полосы в интервале 500–503 $см^{-1}$ связям Sb–C [24, 25]. Полосы поглощения карбонильных групп в 4 и 5 (1624 и 1637 $см^{-1}$ соответственно) смещены в низкочастотную область по срав-

нению с полосами поглощения карбонильных групп исходных кислот: 1686 $см^{-1}$ для бензойной и 1690 $см^{-1}$ для 3,4-дифторбензойной кислот.

Заключение

Таким образом, установлено, что реакции окисления *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы хлоридом меди(II), бромом или иодом приводят к образованию соответствующих дигалогенидов. Продуктами окисления *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы пероксидом бензоила или *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-дифторбензойной кислоты являются дибензоат и *бис*(3,4-дифторбензоат) *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы соответственно. Структура всех полученных соединений подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами галогенов или карбоксилатными лигандами. В дикарбоксилатах *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы КЧ атома сурьмы за счет внутримолекулярных контактов C=O···Sb увеличивается до 7 (5+2).

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. *Yang M., Tofan D., Chen C.-H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 13868. DOI: 10.1002/anie.201808551

4. *Renno G., Zhang Q.-X., Frontera A. et al.* // Helv. Chim. Acta. 2024. V. 107. P. e202400015. DOI: 10.1002/hlca.202400015

5. *Kuhn H., Docker A., Beer P.D.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. P. e202201838. DOI: 10.1002/chem.202201838

6. *Yasuike S., Nakata K., Qin W. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 788. P. 9. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.04.017

7. *Coughlin O., Krämer T., Benjamin S.L.* // Organometallics 2023. V. 42. P. 339. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00426

8. *Krieft J., Koch H., Neumann B. et al.* // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 16280. DOI: 10.1039/D4DT02268H

9. *Cornet S.M., Dillon K.B., Goeta A.E.* // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358(3). P. 844. DOI: 10.1016/j.ica.2004.09.041.

10. *Brill T.B., Long G.G.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 225. DOI: 10.1021/ic50108a002

11. *Schröder G., Okinaka T., Mimura Y. et al.* // Chem. – A Europ. J. 2007. V. 13. P. 2517. DOI: 10.1002/chem.200601439

12. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693(1). P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030

13. *Доценко В.В., Головин М.С.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 35. DOI: 10.14529/chem230202

14. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem230304

15. *Rahman M., Murafuji T., Ishibashi M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690(19). P. 4280. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.06.040.

16. *O'Donnell G.J.* // Iowa State College Journal of Science. 1943. V. 20. P. 34.

17. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Ращупкина А.К.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 109. DOI: 10.14529/chem250208

18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.

19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.

20. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

21. *Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N.* // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. No. 3. P. 134.

22. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J

23. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556

24. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных / пер. с англ. Б.Н. Тарасевич. М.: Бином: Мир, 2006. 439 с.

25. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

Сенчурин Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senchurinvs@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

Крошнина Валерия Вячеславовна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: flora.valeriya@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 января 2026 г.
The article was submitted 24 January 2026.