

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доцент, к.х.н.
/С.Г. Ницкая /
«__» _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, профессор, д.х.н.
/ О.К. Шарутина /
«__» _____ 20__ г.

Дикарбоксилаты галогенфенильных производных сурьмы. Синтез и
строение

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2018. 133-563. ВКР

Руководитель, д.х.н., проф.
_____/ В.В. Шарутин /
«__» _____ 2018 г.

Автор
студент группы ЕТ – 431
_____/ Р.В. Решетникова /
«__» _____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент, к.х.н.
_____/ Н.М. Тарасова /
«__» _____ 2018 г.

Челябинск 2018

РЕФЕРАТ

Решетникова Р.В. Дикарбоксилаты галогенфенильных производных сурьмы. Синтез и строение – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2018. 35 с., 32 схемы, 6 рис., 3 табл., библиогр. список – 40 наим., 1 прил.

Триарилсурьма, *трис*(3-фторфенил)сурьма, карбоновые кислоты, *трет*-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, дикарбоксилаты триарилсурьмы, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

Целью данной работы является синтез и изучение строения дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- 1) провести реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии гидропероксида третичного бутила;
- 2) идентифицировать полученные соединения: определить температуру плавления, снять ИК-спектры;
- 3) используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить структуру полученных соединений.

Актуальность выбранной темы заключается в том, что дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют интерес благодаря проявляемой ими биологической активности, а новизна – в том, что арильные соединения, когда в ароматических кольцах имеются различные заместители, например, галогены, являются малоизученными. Так, дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы описаны на нескольких примерах, а сведения о дикарбоксилатах *трис*(3-фторфенил)сурьмы в литературе отсутствуют.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Строение органических производных соединений сурьмы.....	9
1.1.1 Строение органических соединений сурьмы (III).....	9
1.1.2 Строение органических соединений сурьмы (V).....	10
1.1.3 Строение дикарбоксилатов триарилсурьмы.....	11
1.2. Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы.....	11
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	21
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	28
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	29
ABSTRACT.....	32
ПРИЛОЖЕНИЯ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур дикарбоксилатов <i>трис</i> (3-фторфенил)сурьмы	33

ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения сурьмы находят применение в разнообразных отраслях деятельности человека, таких как фармацевтика, сельское хозяйство и промышленность. Они могут проявлять биологическую активность и применяться в качестве лекарственных препаратов, антиоксидантов, добавок к косметическим препаратам, также возможно применение органических производных сурьмы как фунгицидов и биоцидов. Сурьмаорганические соединения являются высокоэффективными катализаторами в реакциях тонкого органического синтеза и применяются как компоненты катализаторов полимеризации. Рассматривая конкретные примеры, следует отметить такие соединения как: дикарбоксилаты и диоксиматы трифенилсурьмы, обладающих противоопухолевым действием, а также галогениды тетрафенилсурьмы, являющиеся катализаторами в реакциях конденсации гетероциклических соединений.

Большое внимание уделяется органическим соединениям сурьмы (V) общей формулы Ar_3SbX_2 . Молекулы таких соединений в большинстве случаев обладают тригонально-бипирамидальной координацией. В некоторых соединениях, однако, наблюдается более сложное строение координационного полиэдра, изменения в геометрию молекулы могут вносить заместители в арильных кольцах сурьмаорганических соединений.

Такие производные обычно получают методом окислительного присоединения, так как он является одностадийным и обеспечивает высокий выход и чистоту продукта реакции, в отличие от метода, основанного на реакциях замещения, который является многостадийным, требующим наличия прекурсоров, а также последующей очистки продуктов реакции. Помимо прочего, метод окислительного присоединения не требует жестких условий проведения реакции.

Таким образом для получения сурьмаорганических соединений общей формулы Ar_3SbX_2 предпочтительным методом является метод окислительного присоединения.

Целью данной работы является синтез и изучение строения дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- 1) провести реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии гидропероксида третичного бутила;
- 2) идентифицировать полученные соединения: определить температуру плавления, снять ИК-спектры;
- 3) используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить структуру полученных соединений.

Актуальность выбранной темы заключается в том, что дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют интерес благодаря проявляемой ими биологической активности, а новизна – в том, что арильные соединения, когда в ароматических кольцах имеются различные заместители, например, галогены, являются малоизученными. Так, дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы описаны на

нескольких примерах, а сведения о дикарбоксилатах *трис*(3-фторфенил)сурьмы в литературе отсутствуют.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и библиографического списка.

Во введении обосновываются актуальность и новизна выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

Литературный обзор посвящен анализу структурного разнообразия соединений сурьмы.

В экспериментальной части приводятся подробные методики синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы, их характеристики.

Обсуждение результатов включает в себя анализ результатов рентгеноструктурных исследований и ИК-спектроскопии, обсуждение синтеза соединений, сравнительную характеристику основных параметров полученных структур.

Материалы дипломной работы опубликованы в научной статье:

Шарутин, В. В. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}, \text{C}_{10}\text{H}_{15}$): синтез и строение /В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова, Е.В. Лобанова, А.Н. Ефремов // Журнал неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457-1463.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Строение органических производных соединений сурьмы

Сурьма находится в 15 группе и 5 периоде Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и формула внешнего электронного слоя атома $5s^25p^3$. Такой атом имеет пять валентных электронов и характерными координационными числами для атома сурьмы будут 3 и 5. Исходя из строения валентной оболочки, атом сурьмы может иметь координационные числа 3, 4, 5 или 6. Также известны соединения с КЧ 7 и 9 [1].

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что структуры органических производных сурьмы (V) очень разнообразны. Помимо координации тригональной бипирамиды, атом сурьмы в таких производных может иметь тетраэдрическую, квадратно-бипирамидальную, октаэдрическую и пентагонально-бипирамидальную конфигурации [1].

Согласно модели ОЭПВО координация ковалентных связей вокруг атома зависит от полного числа электронных пар в валентной оболочке атома, включая также неподеленные пары. Их координация определяется максимальным взаимным удалением друг от друга (по принципу минимальной энергии) [2].

1.1.1 Строение органических соединений сурьмы (III)

Соединения, с атомом сурьмы в основном состоянии обладают тетраэдрической координацией, их молекула принимает форму тригональной пирамиды. Это происходит вследствие наличия трех неспаренных электронов на p-орбитали и одной неподеленной электронной пары на s-орбитали атома сурьмы. Такие соединения можно описать с помощью модели Гиллеспи как AX_3E_1 , где А – атом сурьмы, X – атом, образующий связь с центральным атомом сурьмы, а E – неподеленная электронная пара [3,4].

При отсутствии неподеленной электронной пары прослеживается уменьшение валентных углов, это происходит, так как наблюдается большая диффузность электронных облаков в Sb^{+3} , таким образом энергия разрыва связей сурьма - лиганд достаточно высока и соединения трехвалентной сурьмы имеют некую устойчивость к температурному влиянию и гидролизу. Прослеживается уменьшение и в величине валентных углов при увеличении электроотрицательности лигандов, это происходит вследствие сильного сжатия электронного облака связывающей пары [3,4].

Наиболее широко изучены триалкильные и триарильные производные R_3Sb , обладающие строением тригональной пирамиды. Оба типа производных достаточно устойчивы в водных растворах и обладают σ -донорными и π -акцепторными свойствами, за счет чего могут служить лигандами в комплексах переходных металлов. Отличие триалкильных производных заключается в том, что при стандартных условиях они являются чувствительными к кислороду

воздуха жидкостями, в отличие от триарильных, которые в большинстве при стандартных условиях являются твердыми веществами [5,6].

1.1.2 Строение органических соединений сурьмы (V)

Следует учесть, что в структуры органических производных сурьмы (V) очень разнообразны. Помимо координации тригональной бипирамиды, атом сурьмы в таких производных может иметь тетраэдрическую, квадратно-бипирамидальную, октаэдрическую и пентагонально-бипирамидальную конфигурации [1].

Для органических соединений сурьмы (V) общей формулы R_3SbX_2 характерна координация тригональной бипирамиды, что согласуется с теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки. Но даже в таком случае наблюдаются отклонения от идеальных значений валентных углов, которые составляют 90° , 120° и 180° для аксиально-экваториального, экваториально-экваториального и аксиально-аксиального углов соответственно [1,3].

Экваториальные и аксиальные положения в тригональной бипирамиде, скоординированной атомом пентивалентной сурьмы, неэквивалентны друг другу. Это происходит из-за того, что в экваториальной плоскости такой пирамиды находятся только по два ближайших соседа, расположенных под углами 90° и 120° соответственно, в то время как у аксиальных вершин имеются три ближайших соседа. Таким образом, в аксиальном положении имеется меньше свободного пространства, нежели в экваториальном, поэтому длина аксиальных связей больше. Это происходит за счет удаления лиганда от центрального атома сурьмы, которое происходит из-за приведения молекулы в состояние, при котором перекрывание соседних электронных пар будет минимальным [3].

Для органических производных сурьмы (V) будет наблюдаться тригонально-бипирамидальная координация центрального атома, которая будет искажаться при введении в соединение лигандов с различной электроотрицательностью. При этом лиганды менее электроотрицательные будут находиться в экваториальной плоскости, а более электроотрицательные разместятся в аксиальных положениях [7,8].

Следует учитывать, что соединения сурьмы (V) с пятью ковалентными связями также могут иметь и координацию тетрагональной пирамиды. Яркой иллюстрацией такого соединения является молекула пентафенилсурьмы, как представитель пентаарильных производных. Но даже в таком случае при идентичных лигандах наблюдается искажение в сторону тригональной бипирамиды. Поэтому можно сделать вывод о близости энергий между такими структурами. Искажение в координации центрального атома может быть обусловлено электронными эффектами самого центрального атома, а также влиянием окружения [9,10].

Геометрию тригональной бипирамиды имеет множество дипроизводных сурьмаорганических соединений, наиболее распространенные из них это дигалогениды, диароксиды, диалкоксиды и дикарбоксилаты триарилсурьмы.

1.1.3 Структура дикарбоксилатов триарилсурьмы

Дикарбоксилаты триорганилсурьмы в настоящее время подлежат интенсивному изучению, дикарбоксилаты трифенилсурьмы уже достаточно широко изучены, мало изученными являются дикарбоксилаты триарилсурьмы. Интересно то, что в таких соединениях сурьма может приобретать КЧ, равное 6 благодаря бидентатным свойствам карбоксилатных лигандов. Примером такого соединения может служить молекула ферроценилкарбоксилата тетрафенилсурьмы. Но зачастую отличие от тригональной бипирамиды заключается лишь в отклонении валентных углов, причем можно проследить зависимость в искажении тригональной бипирамиде центрального атома в зависимости от природы кислотного остатка.

1.2 Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы

При изучении литературных источников было выяснено, что дикарбоксилаты триарилсурьмы могут быть получены различными способами. Наиболее распространенными способами являются синтезы с использованием реакций замещения и реакций окислительного присоединения.

Известны синтезы дикарбоксилатов триарилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$, где R – C_6F_5 , Ar, Me, R' – фенильная, замещенная фенильная, метильная или замещенная метильная группы по реакции замещения [11].

Изначально синтезировали дикарбоксилаты триарилсурьмы путем реакции между дигалогенидами триорганилсурьмы с солями карбоновых кислот в растворе бензола в присутствии краун-эфира (схема 1.1):

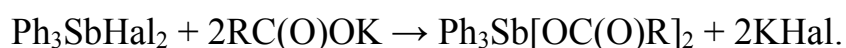


Схема 1.1

Позже было показано, что дигалогениды триорганилсурьмы вступают в реакции с карбоновыми кислотами при кипячении в растворе бензола в присутствии триэтиламин (схема 1.2):

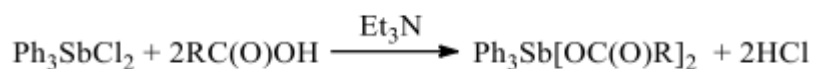
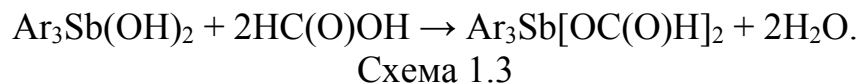


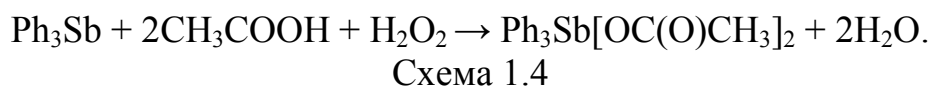
Схема 1.2

При сравнении этих двух методов следует отметить, что выходы дикарбоксилатов триорганилсурьмы в реакциях с карбоновыми кислотами, были значительно выше, чем те, которые были получены реакцией с солями карбоновых кислот [11].

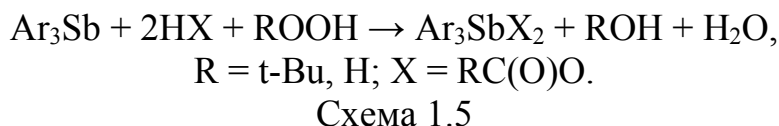
Также было установлено, что дигидроксиды триорганилсурьмы могут вступать в реакции с карбоновыми кислотами, что было показано на примере муравьиной кислоты, когда с высоким выходом образуются дикарбоксилаты триорганилсурьмы (V), при этом происходит отщепление молекул воды (схема 1.3):



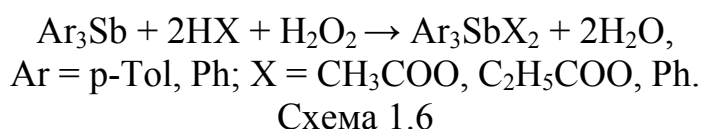
Наряду с синтезом по реакциям замещения, известны синтезы по реакции окислительного присоединения. Оригинальный метод синтеза диацетата трифенилсурьмы с выходом до 85 %, заключающийся в нагревании раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода, был предложен Тепе с сотрудниками (схема 1.4) [12]:



Окисление триарилсурьмы может проходить либо пероксидом водорода, либо третбутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот общей формулы $\text{RC}(\text{O})\text{OH}$, которые не содержат в радикале R потенциальных координирующих центров. В результате такой реакции образуются дикарбоксилаты триорганилсурьмы с высоким выходом (схема 1.5) [13]:



Следует отметить, что взаимодействие триорганилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии окислителя, при различных мольных соотношениях, приводит к различным продуктам реакции. Например, при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 продуктом реакции является Ar_3SbX_2 , причем увеличение объема остатка кислоты сопровождается понижением выхода целевого продукта (схема 1.6) [13,14]:



Авторы предполагают [14], что реакция идет в две стадии. На первой стадии образуется дигидроксид триарилсурьмы (схема 1.7). На второй стадии происходит замещение гидроксильных групп на кислотный остаток (схема 1.8):

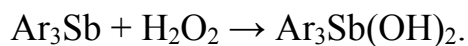


Схема 1.7

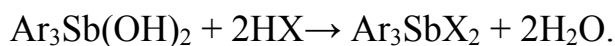


Схема 1.8

Как полагают авторы [15], при взаимодействии с триарилсурьмой карбоновые кислоты, содержащие один или более атомов галогена в α -положении, сами могут выступать в роли окислителей, при этом раствор исходных реагентов в толуоле нагревали до 100°C (схема 1.9):

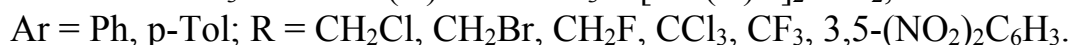
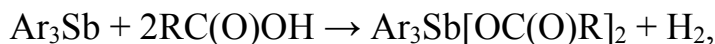


Схема 1.9

Также известно, что в реакциях триарилсурьмы с ангидридами кислот в присутствии азотной кислоты могут образовываться дикарбоксилаты соответствующих кислот трифенилсурьмы при 0 °С. Такая реакция была проведена с уксусным ангидридом [16]. Авторы считают, что сначала трифенилсурьма окисляется азотной кислотой до оксида, который затем при взаимодействии с ангидридом превращается в диацетат трифенилсурьмы.

Для синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы также могут быть использованы ангидриды карбоновых кислот. Однако в этом случае реакция протекает с меньшей скоростью, как это наблюдается при синтезе дикарбоксилатов триарилсурьмы с 2-нитробензойной и 2-метоксибензойной кислотами (схема 1.10) [17]:

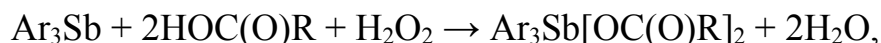


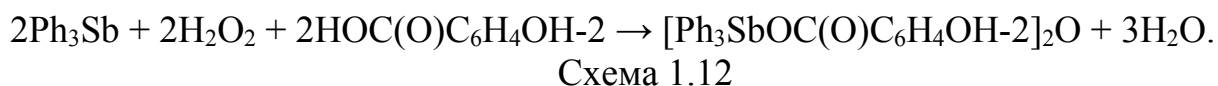
Схема 1.10

Использование тетраацетата свинца в качестве окислителя в реакциях окислительного синтеза также приводит к образованию дикарбоксилатов триорганилсурьмы (схема 1.11) [18]:



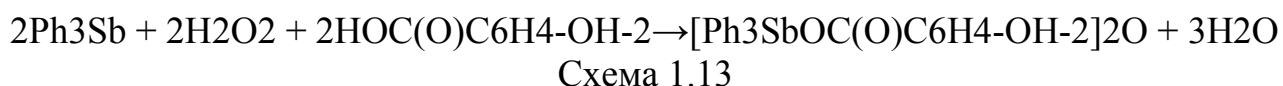
Схема 1.11

При мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1 имеет место образование мостикового сурьмаорганического продукта $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. Данная реакция протекает, например с участием салициловой кислоты с образованием μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы] (схема 1.12) [19]:



Вместо карбоновых кислот в реакциях окислительного присоединения могут выступать неорганические Н-кислоты (HBr, HCl и другие). Установлено, что кислород воздуха также может выступать в роли окислителя. Растворителями служат преимущественно диэтиловый эфир, бензол и толуол. Взаимодействие триарилсурьмы с кислотами в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит к образованию продукта Ar_3SbX_2 , независимо от природы кислоты, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях X, а также функциональных групп.

В реакции триарилсурьмы с пероксидом водорода и карбоновой кислоты может иметь место образование соединений мостикового типа по причине наличия пространственных затруднений, которые создаются, например для μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы], заместителем бензольного кольца карбонильной группы в *орто*-положении, при этом между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы образуется водородная связь (схема 1.13) [20].



По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), особенностью строения пероксидов сурьмы является присутствие двух пероксидных мостиков, соединяющих две пары атомов Sb. Четыре атома Sb, находятся практически в одной плоскости и имеют октаэдрическую координацию. Молекулы центрально симметричны с центром симметрии на середине расстояний O-O (схема 1.14) [9,10].

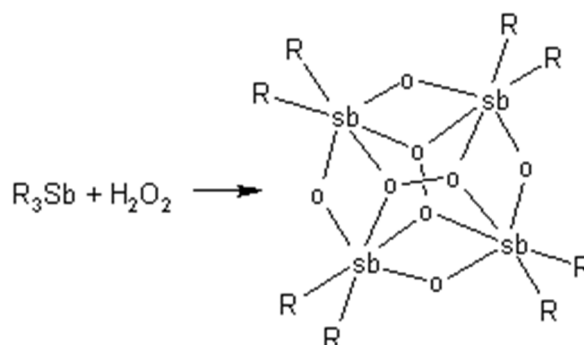
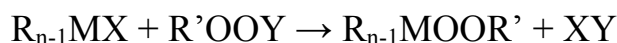


Схема 1.14

Реакция окислительного присоединения проходит с образованием оксида трифенилсурьмы. Рассмотрим этот процесс более подробно. Данная реакция

является реакцией нуклеофильного замещения и проходит с сохранением связи О-О. (схема 1.15)



M – металл; R – алкил; R' – металл, водород, алкил; X – OH, NH₂, NR₂, алкил, арил; Y – металл, водород.

Схема 1.15

Можно предположить, что реакция протекает по схеме 1.16:

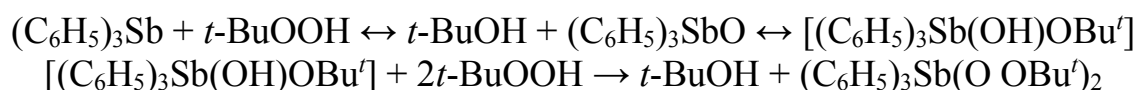


Схема 1.16

Первая стадия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся переходом центрального атома в высшую валентность и восстановлением гидроперекиси до соответствующего спирта. Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке металлоорганическим соединением перекисного кислорода с промежуточным образованием ионной пары (схема 1.17).

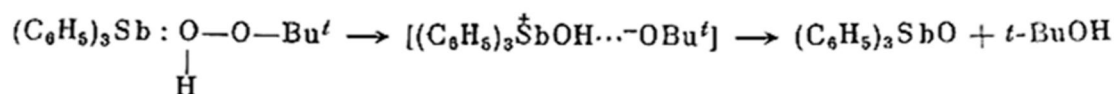


Схема 1.17

Депротонирование ониевого катиона в ионной паре приводит к образованию триалкоксида (C₆H₅)₃SbO, находящегося в равновесии со своей гидратированной формой. Вторая стадия представляет собой реакцию гидратированной формы оксида трифенилсурьмы с гидроперекисью *трет*-бутила с образованием соединения (I). Можно полагать, что одновременно с образованием соединения (I) образуется и побочный продукт реакции – оксабис(ди-трет-бутилперокситрифенилсурьма) (II): (C₆H₅)₃(t-BuOO)Sb-O-Sb(t-BuOO)(C₆H₅)₃. Образование этого пероксида связано с тем, что по мере накопления в реакционной массе соединения (I) трифенилсурьма нуклеофильно атакует перекисный кислород дипероксида (I), причем депротонирование ониевого катиона не происходит, а образуется новая связь Sb-O-Sb (схема 1.18) [21].

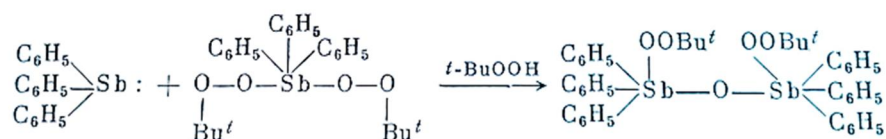
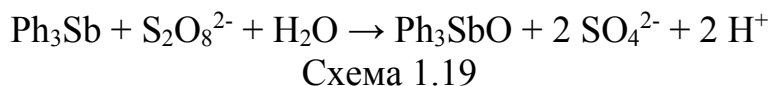


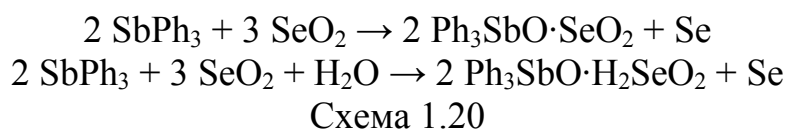
Схема 1.18

Ранее рядом авторов были изучены окислительные реакции триарилсурьмы, которые приводят к образованию соединений Sb(V). Рядом авторов показано, что данные реакции зависят от присутствия влаги и подвержены влиянию извне [22].

Трифенилсурьма подвержена окислению под действием неорганических соединений, таких как пероксодисульфат калия, в ходе реакции образуется оксид пятивалентной сурьмы. Реакция интересна тем, что протекает в водном растворе ацетонитрила (схема 1.19) [23]:



На примере реакции 1.19 изучалось влияние влаги на продукты реакции, так, при её проведении в растворе кипящего бензола или спирта продуктами являются $\text{Ph}_3\text{SbO} \cdot \text{SeO}_2$ и элементарный селен, но в присутствии влаги наблюдается образование другого аддукта $\text{Ph}_3\text{SbO} \cdot \text{H}_2\text{SeO}_2$ (схема 1.20) [24].



Пероксид водорода также часто выступает окислителем в этих процессах, окисляя триарилсурьму до оксида Ar_3SbO или дигидоксида $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, причем образование конечного продукта зависит от объема органического радикала у атома сурьмы [25,26].

Металлорганические соединения также окисляют соединения трехвалентной сурьмы до пятивалентной. Например, при окислении триарилсурьмы π -комплексом молибдена, в котором присутствует пероксидная группа, образуется оксид триарилсурьмы (схема 1.21) [27]:

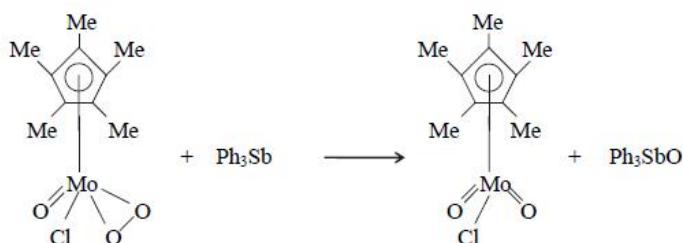


Схема 1.21

Органические вещества также способны к реакциям окисления: хиноны являются эффективными окислителями триарилсурьмы. Исследования показали, что трифенилсурьма реагирует с 1,4-бензохиноном, п-толуолохиноном, 1,4-нафтохиноном и 2,5-дифенил-1,4-бензохиноном в присутствии эфира и при дальнейшей обработке получившейся смеси соляной кислотой образуется

дихлорид триарилсурьмы, соответствующий гидрохинон и небольшое количество 2-фенилгидрохинона (схема 1.22) [28]:

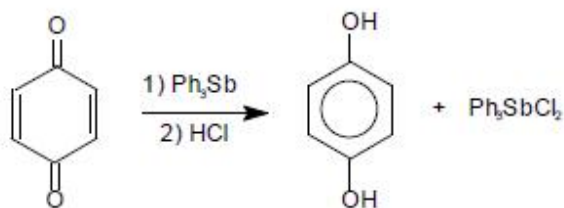


Схема 1.22

Орто-бензохионы окисляют триарилсурьму до катехолатов трифенилсурьмы с 99%-ным выходом (схема 1.23) [29]:

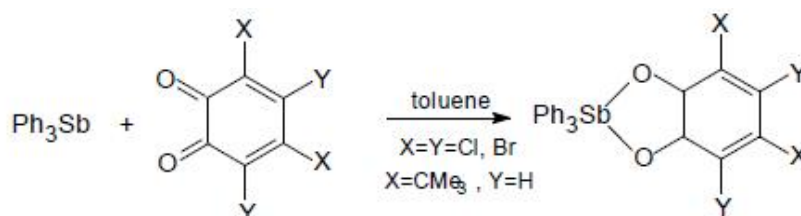


Схема 1.23

Реакция проходит при комнатной температуре.

Дибензоат трифенилсурьмы был синтезирован из трифенилсурьмы и дибензоилпероксида при 60–80°C (схема 1.24) [29]:



Схема 1.24

Наиболее популярным окислителем в реакциях с триарилсурьмой является трет-бутилгидропероксид, взятый в стехиометрическом количестве, а продуктом реакции – оксид триарилсурьмы, который олиго- и полимеризуется [1921]. В избытке окислителя образуются устойчивые дипероксиды - $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOBu-}t)_2$ и $(\text{Ph}_3\text{SbOOBu-}t)_2\text{O}$ [21].

Было определено, что окислителем в реакциях триарилсурьмы с кислотами может выступать кислород воздуха. Так были получены бис(метилбензоаты) триарилсурьмы (толуол, 90 °С, 100 часов), однако вследствие медленной диффузии кислорода выход продуктов не превышал 40% (схема 1.25) [30]:

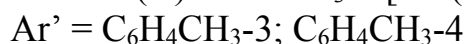
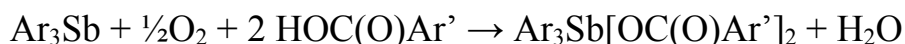
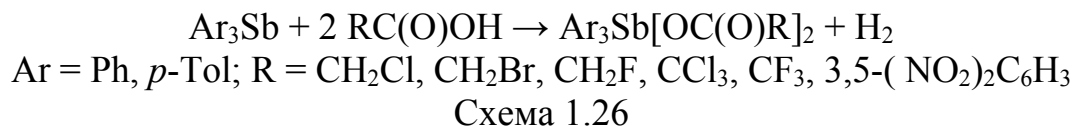


Схема 1.25

Вместо карбоновых кислот в реакциях окислительного присоединения триарилсурьмы могут быть использованы другие органические ОН-кислоты.

Также предполагается, что в реакции триарилсурьмы с карбоновыми кислотами, которые содержат один или более атомов галогена в α -положении, могут сами выступать в роли окислителей (схема 1.26) [15]:

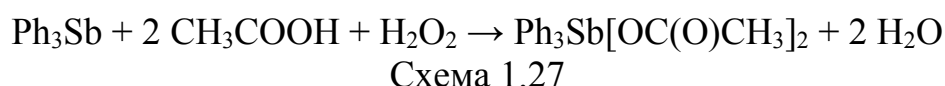


Реакция протекает при 100 °С в толуоле.

Реакции окислительного присоединения достаточно хорошо изучены для трифенилсурьмы, где окислителем выступает водный раствор пероксида водорода [36]. Растворителями служат преимущественно диэтиловый эфир, бензол, толуол. Для получения соединений типа Ar₃SbX₂ мольное соотношение компонентов реакции должно быть 1:2:1 (Ar₃Sb : 2HX : ROOH, где ROOH – окислитель). Однако даже при соблюдении такого мольного соотношения иногда наблюдается образование соединений с мостиковым атомом кислорода общей формулы (Ar₃SbX)₂O, что, чаще всего, объясняется большим размером лиганда X или гидролитической неустойчивостью производных Ar₃SbX₂ [14].

До этого дикарбоксилаты триарилсурьмы получали либо по реакциям замещения из дигалогенидов триарилсурьмы [13,32], либо по реакциям окислительного присоединения из триарилстибина и карбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода [12,33].

Оригинальный метод синтеза диацетата трифенилсурьмы с выходом 85 %, который заключается в нагревании раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода, был предложен Тепе с сотрудниками (схема 1.27) [26]:



Метод, предложенный авторами [13], получил развитие в работах В.А. Додонова и А.В. Гущина. По реакции окислительного присоединения были синтезированы другие дикарбоксилаты трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)R]₂ (R= CH₃, C₂H₅, Ph, CH=CH₂) [33]. В качестве окислителей были использованы *трет*-бутилгидропероксид или пероксид водорода. Реакции протекали в диэтиловом эфире с высоким выходом продукта (76–90 %) даже при комнатной температуре.

Исследование реакций триарилсурьмы с карбоновыми кислотами различного строения было продолжено другими авторами. Установлено, что взаимодействие трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы с кислотами, содержащими гетероатомы в органическом радикале [13], а также имеющие органические радикалы большого объема [34,35], в присутствии водного раствора пероксида водорода протекает

гладко в эфире и сопровождается образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы с практически количественными выходами. Подобным образом протекают реакции триарилсурьмы с производными бензойной кислоты, содержащими как электронодонорные метильные заместители, так и электроноакцепторные атомы фтора или хлора [10,36,37].

Окислительный метод синтеза соединений Sb(V) позволяет получать сурьмаорганические производные диоксибензолов, строение которых определяется положением гидрокси-групп в ароматическом кольце (схема 1.28) [17,38]:

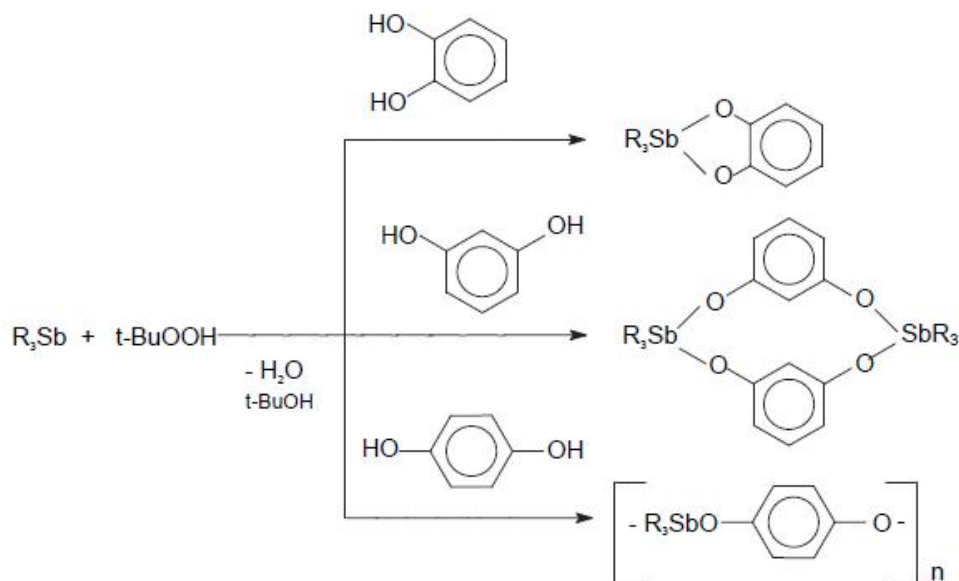


Схема 1.28

Было установлено, что строение продукта взаимодействия трифенилсурьмы с фенолами в присутствии пероксида водорода зависит от природы заместителей в нем. Так реакция с фенолом или 4-нитрофенолом приводят к образованию соответствующего диароксида трифенилсурьмы с выходом до 96% (схема 1.29) [21]:

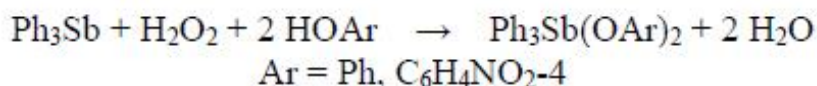


Схема 1.29

На выбор окислителя в этой реакции повлияло, в первую очередь, более сильная окислительная способность трет-бутилгидропероксида, нежели пероксида водорода и кислорода воздуха.

Также известно, что при использовании водного раствора пероксида водорода в качестве окислителя возможен гидролиз целевого продукта до соединения общей формулы (Ar₃SbX)₂O. Для того, чтобы избежать этого, нами был выбран

органический окислитель – трет-бутилгидропероксид, который обладает еще одним преимуществом – хорошей растворимостью в органических растворителях.

Было выявлено, что при соотношении трифенилсурьма: гидропероксид 1:3, получают ди(трет-бутилперокси)трифенилсурьму с 70%-ным выходом по реакции (2) и оксид бис-(трет-бутил-пероксифенил)сурьму с 30%-ным выходом по реакции (3). В избытке гидропероксида при молярном соотношении 1:5 протекает процесс (2).

Если реакционная смесь содержит трифенилсурьму, гидропероксид и карбоновую кислоту, то с высоким процентным выходом протекает синтез дикарбоксилата трифенилсурьмы по схеме 1.30 [40]

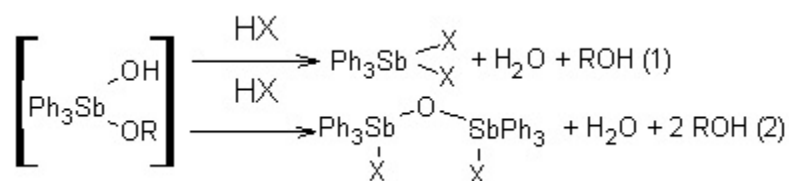


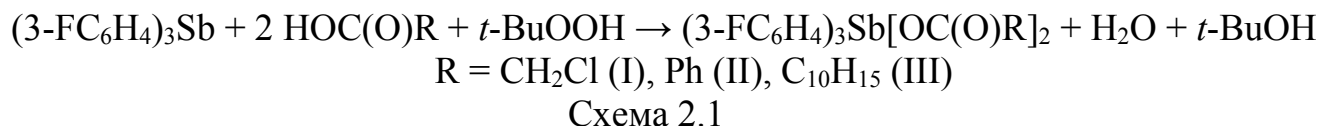
Схема 1.30

Дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют интерес благодаря проявляемой ими биологической активности, которая была обнаружена рядом авторов.

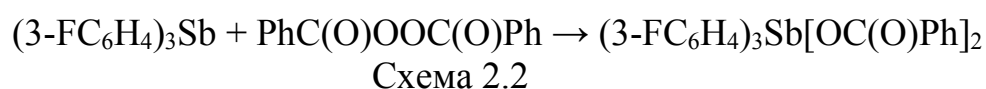
Из всех синтезированных и структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триорганилсурьмы наибольшим числом представлены фенильные производные. Значительно менее изученными являются арильные соединения, когда в ароматических кольцах имеются различные заместители, например, галогены. Так, синтез дикарбоксилатов *трис*(4-фторфенил)сурьмы описаны на нескольких примерах. Сведения о дикарбоксилатах *трис*(3-фторфенил)сурьмы в литературе отсутствуют.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы I–III получены нами по реакции окислительного присоединения из *трис*(3-фторфенил)сурьмы и карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в растворе диэтилового эфира с выходом до 95% (схема 2.1).



Соединение II было также синтезировано из *трис*(3-фторфенил)сурьмы и пероксида бензоила в растворе бензола с выходом 95 % (схема 2.2).



Нами были синтезированы монокристаллы для следующих дикарбоксилатов триарилсурьмы:

(3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O) CH₂Cl]₂ – бис-(хлорацетата)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (I)

(3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O) Ph]₂ – бис-(бензоат)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (II)

(3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O) C₁₀H₁₅]₂ – бис-(1-адамантанкарбоксилат)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (III)

Были рассмотрены ИК-спектры синтезированных дикарбоксилатов триарилсурьмы для идентификации полученных продуктов. В спектрах исследуемых соединений наблюдаются полосы поглощения в интервале 1585 – 1670 см⁻¹, также присутствует интенсивная полоса поглощения в области 505 – 523 см⁻¹, которая может быть отнесена к колебаниям Sb–C. Полосы поглощения при 438 – 440 см⁻¹ для данных соединений обычно характеризуют колебания связей Sb–O. В таблице 2.1 представлены ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связей C=O, Sb–C и Sb–O.

Таблица 2.1 – ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связей C=O, Sb–C и Sb–O

№	Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Sb}-\text{C})$	$\nu(\text{Sb}-\text{O})$
1	(3-FC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O) CH ₂ Cl] ₂	1670	505	440
2	(3-FC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O) Ph] ₂	1586	521	438
3	(3-FC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O) C ₁₀ H ₁₅] ₂	1585	523	438

Далее приведены ИК-спектры полученных дикарбоксилатов триарилсурьмы (рисунки 2.1–2.3).

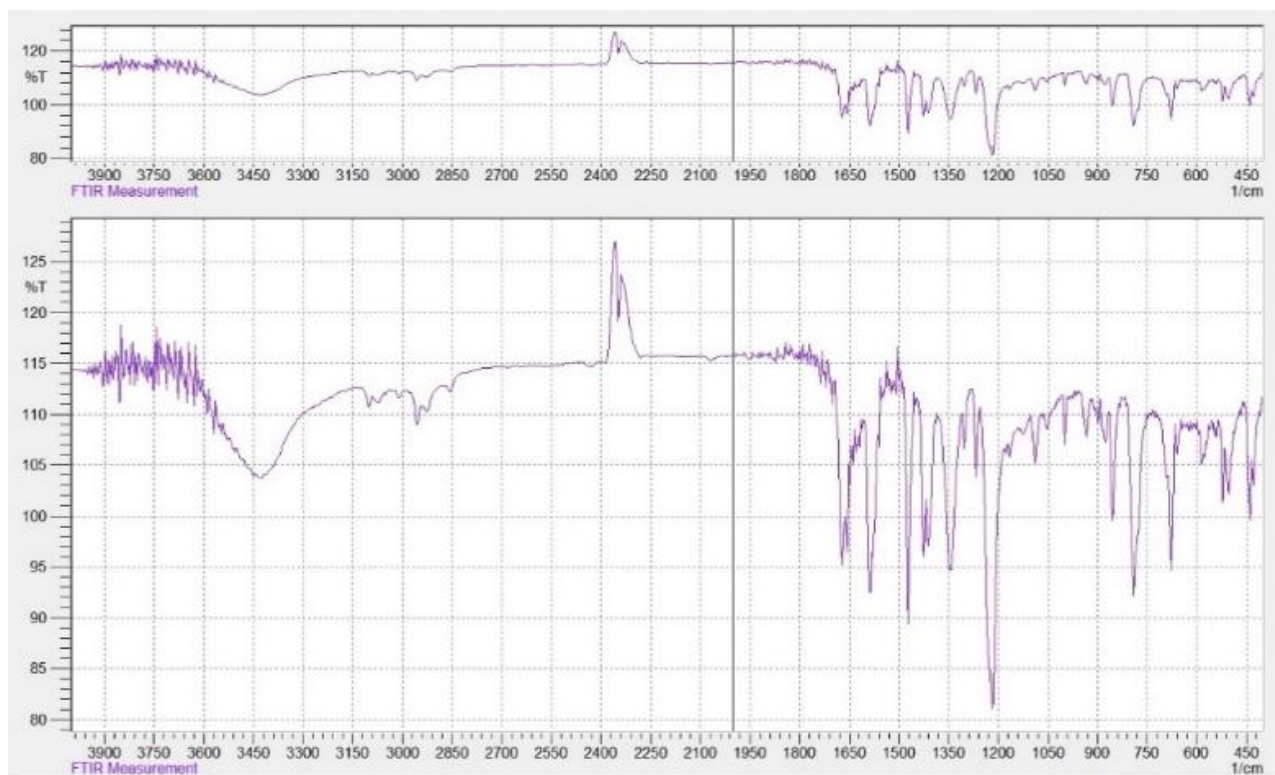


Рисунок 2.1 – ИК-спектр соединения I

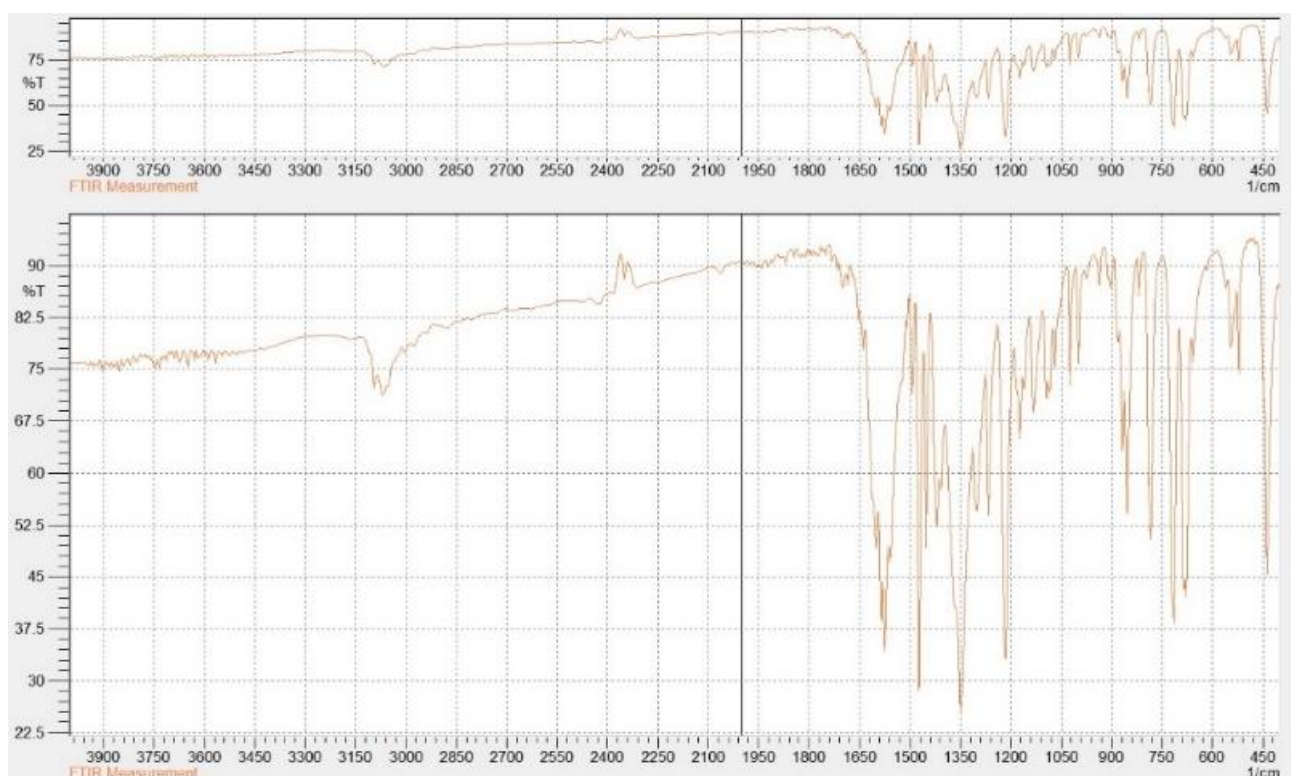


Рисунок 2.2 – ИК-спектр соединения II

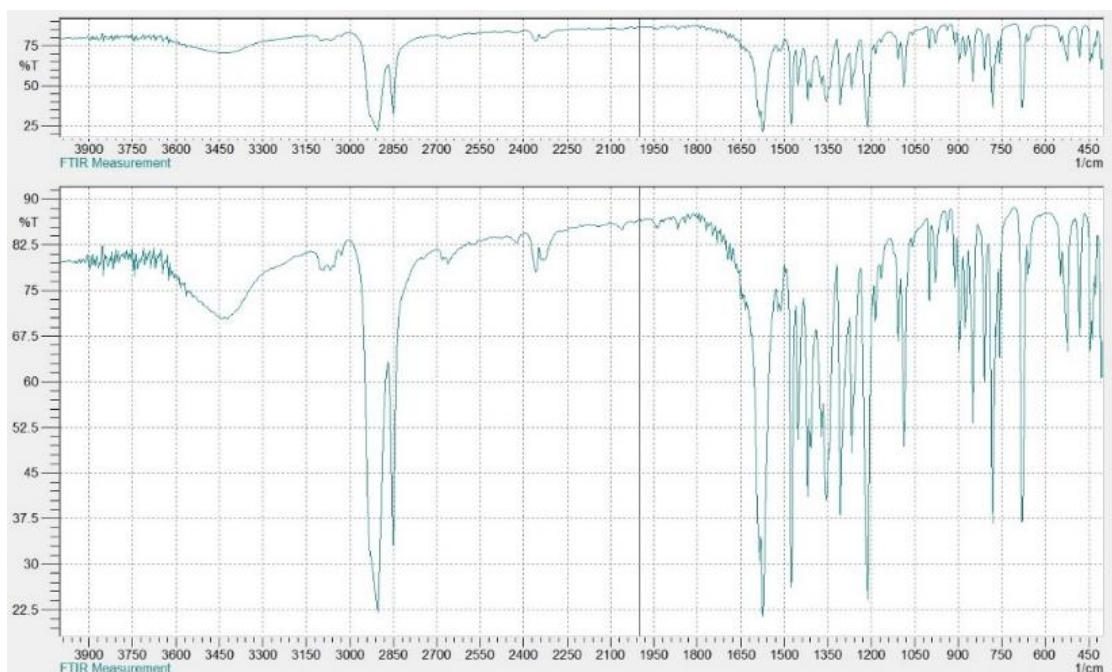


Рисунок 2.3 – ИК-спектр соединения III

По данным РСА, в молекулах I–III атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рисунки 2.4–2.6). В кристаллической ячейке соединения II два типа кристаллографически независимых молекул.

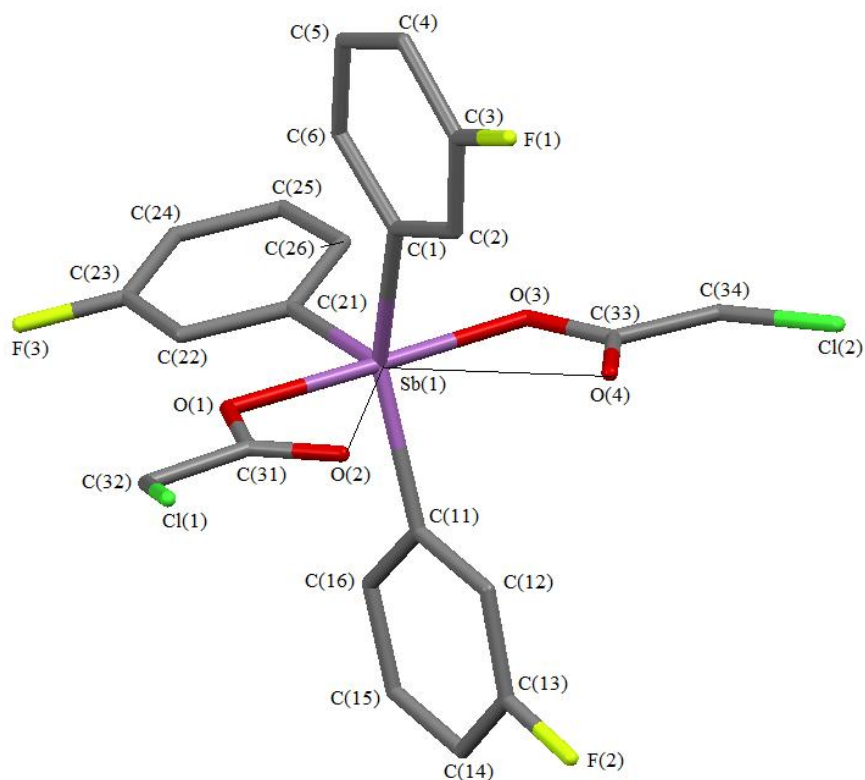


Рисунок 2.4 – Строение молекулы I

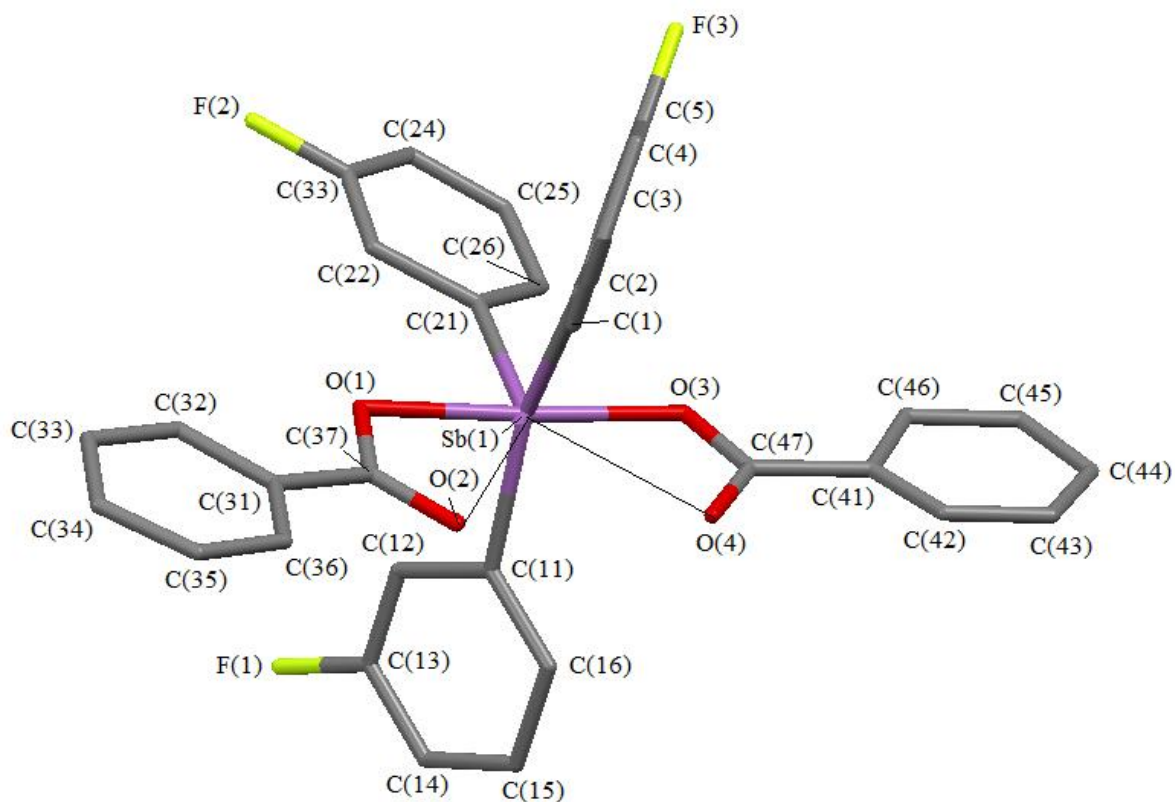


Рисунок 2.5 – Строение молекулы IIa

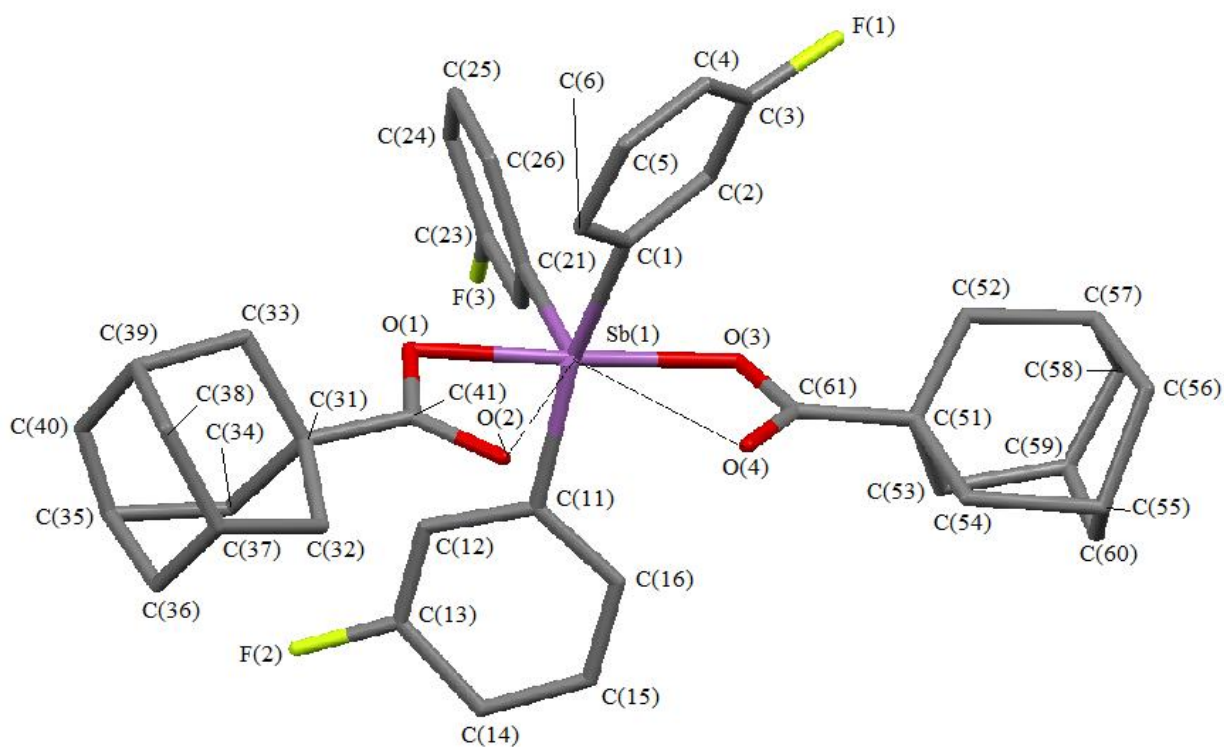


Рисунок 2.6 – Строение молекулы III

Конформация арильных колец в молекуле I отличается тем, что плоскости двух арильных заместителей ([C(1)–C(6)] и [C(11)–C(16)]) практически совпадают с экваториальной плоскостью. Двугранные углы между плоскостями этими плоскостями и плоскостью [C(1)C(11)C(21)] равны 8.07°. Аналогичный угол с плоскостью [C(21)–C(26)] (76.13°) приближается к 90°.

В молекулах II–III арильные кольца имеют обычную «пропеллерную» конформацию, которая считается наиболее энергетически выгодной. Двугранные углы между экваториальной плоскостью и плоскостями арильных колец составляют: в IIa 26.98° [C(1)–C(6)], 32.93° [C(11)–C(16)], 76.86° [C(21)–C(26)], IIб 28.03° [C(71)–C(76)], 31.98° [C(61)–C(66)], 79.10° [C(51)–C(66)], в III 24.95° [C(21)–C(26)], 59.00° [C(1)–C(6)], 64.36° [C(11)–C(16)].

Суммы углов в экваториальной плоскости равны 359.99° (I), 359.90° (IIa,б), 359.88° (III), при этом характерно значительное отклонение индивидуальных углов CSbC от теоретической величины (107.32(18)°, 108.70(17)°, 143.97(16)° в I, 100.8(3)°, 102.9(3)°, 156.2(3)° в IIa, 100.8(3)°, 102.0(3)°, 157.1(3)° в IIб, 98.4(2)°, 102.2(2)°, 159.28(9)° в III). Аксиальные углы OSbO равны 176.61(11)° (I), 177.4(3)° (IIa), 175.9(3)° (IIб), 177.84(14)° (III). Искажение аксиальных углов вызвано, как правило, отклонением связей Sb–O в сторону арильного кольца, плоскость которого составляет с экваториальной плоскостью максимальный угол.

Среднее значение длины связей Sb–C (2.111(5) Å) в I меньше, чем в II–III (2.123(5) Å в IIa, 2.120(9) Å в IIб, 2.124(5) Å в III). Минимальное среднее значение связей Sb–O наблюдается в III (2.089(7) Å). В других молекулах эти значения равны 2.121(3) Å (I), 2.131(8) Å (IIa), 2.139(8) Å (IIб), 2.143(5) Å (III).

Карбоксилатные лиганды в I–III проявляют анизобидентатные свойства, при этом степень асимметрии координации лигандов, которую можно выразить отношением расстояний Sb···O=C (средние значения 2.863(4), 2.644(6), 2.645(6), 2.987(9), 2.589(9) Å в I–III соответственно) к длинам связей Sb–O, различна и составляет 1.350 (I), 1.241 (IIa), 1.237 (IIб), 1.208 (III). В I–III лиганды находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу, как и в большинстве дикарбоксилатов триорганилсурьмы [8], что вызывает значительное увеличение экваториального угла CSbC со стороны внутримолекулярных контактов.

Сравнительный анализ геометрических параметров молекул соответствующих дикарбоксилатов трифенил- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы позволяет констатировать отсутствие каких-либо устойчивых закономерностей в их изменении при введении атомов фтора в арильные кольца при атоме сурьмы. Так, длины связей Sb–C в молекулах дибензоата (V) [13] и *бис*(адамтанкарбоксилата) трифенилсурьмы (VII) [34] короче, чем в молекулах соответствующих 3-фторфенильных производных II и III, при этом связи Sb–O в VII (2.154 Å) длиннее, чем в III соответственно, а в молекулах II и V (2.132 Å) равны в пределах погрешности эксперимента. Внутримолекулярные взаимодействия Sb···O=C в VII (2.570 Å) немного прочнее, чем в III, в то время как в V (2.756 Å) они менее прочные, чем в II.

Структурная организация в кристаллах I–III обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями $\text{H}\cdots\text{F}$ (2.48–2.64 Å) и $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ (2.55–2.71 Å).

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе впервые синтезированы дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы и установлены особенности строения полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Синтез бис-(хлорацетата)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ (I).

Смесь 150 мг (0.37 ммоль) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, 70 мг (0.74 ммоль) хлоруксусной кислоты и 40 мг 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида (0.35 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С 24 ч. После медленного удаления растворителя получили 141 мг (84%) бесцветных кристаллов I с $T_{\text{пл}}$ 138 °С. Найдено, %: С 44.29, Н 2.75. C₂₂H₁₆O₄F₃Cl₂Sb. Вычислено, %: С 44.44, Н 2.69. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3101, 2955, 1670, 1655, 1590, 1472, 1425, 1412, 1345, 1217, 1161, 997, 854, 790, 678, 523, 505, 440, 430.

Соединения II и III синтезировали по аналогичной методике:

Бис-(бензоат)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)Ph]₂ (II):

бесцветные прозрачные кристаллы, 89%, $T_{\text{пл}}$ 182 °С. Найдено, %: С 59.02, Н 3.51. C₃₂H₂₂O₄F₃Sb. Вычислено, %: С 59.17, Н 3.39. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3094, 3068, 1586, 1576, 1558, 1472, 1451, 1419, 1349, 1300, 1265, 1215, 1175, 1159, 1133, 1094, 1069, 1024, 997, 936, 903, 868, 854, 783, 714, 683, 677, 546, 521, 438.

Бис-(1-адамантанкарбоксилат)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₁₀H₁₅]₂ (III):

бесцветные прозрачные кристаллы, 93%, $T_{\text{пл}}$ 222 °С. Найдено, %: С 62.47, Н 5.60. C₄₀H₄₂O₄F₃Sb. Вычислено, %: С 62.74, Н 5.49. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2903, 2849, 2356, 1585, 1574, 1512, 1476, 1452, 1419, 1409, 1372, 1354, 1306, 1267, 1213, 1186, 1167, 1108, 1086, 999, 978, 937, 912, 894, 876, 849, 808, 781, 756, 681, 656, 548, 523, 480, 446, 438, 426, 405.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [46]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [47] и OLEX2 [48]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№1462857 для I, №1462849 для II, №1457894 для III; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена получению и изучению строения дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

В результате данного исследования можно сделать следующие выводы:

- 1) по реакции окислительного присоединения между *трис*(3-фторфенил)сурьмой и карбоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида нами впервые получены *бис*(хлорацетат)-, *бис*(бензоат)- и *бис*(1-адамantanкарбоксилат)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы;
- 2) установлено, что искажение координационного полиэдра атома сурьмы в молекулах этих соединений связано, главным образом, с изменением значений экваториальных углов CSbC по сравнению с теоретическим, что обусловлено возникновением дополнительных внутримолекулярных контактов с карбоксилатными лигандами;
- 3) показано, что чем меньше асимметрия координации лигандов, тем больше искажение тригонально-бипирамидальной координации центрального атома;
- 4) практический выход продуктов в изучаемой реакции близок к количественному и составляет от 84% до 93%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2014. Cambridge.
2. Гиллеспи, Р. Геометрия молекул / Роланд Гиллеспи; пер. с англ. Е.З. Засорина, В.С. Мاستрюкова. – М.: Мир, 1975. – 278 с.
3. Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Роланд Гиллеспи, Истван Харгиттай; пер. с англ. В.С. Мастрюкова. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
4. Минкин, В.И. Теория строения молекул: учебное издание / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
5. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / Кристоф Эльшенбройх; пер. с нем. Ю.Ф. Опруненко, Д.С. Перекалина. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
6. Общая органическая химия. В 12 т. Т. 7: Металлоорганические соединения / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса; пер. с англ. А.И. Дьяченко, Н.К. Кочеткова, Ф.М. Стояновича. – М.: Химия, 1984. – 472 с.
7. Synthesis and structure of N,C-chelated organoantimony(V) and organobismuth(V) compounds / I. Urbanova, R. Jamber, A. Ruzicka et al. // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – P. 505–512.
8. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
9. Balazs, G. Syntheses and structures of $\text{Me}_3\text{Sb}+\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, the monohydrate of the antimony analogue of betaine, and related compounds / G. Balazs, L. Balazs, H.J. Breunig, E. Lork // Appl. Organomet. Chem. – 2002. – V. 16, № 3. – P. 155–159.
10. Tempel, N. Bimethyltriethylstiboran und trimethylantimondipropin: zwei gemischtepentaalkyle des antimons / N. Tempel, W. Schwarz, J. Weidlein // J. Organometal. Chem. – 1978. – V. 154, № 1. – P. 21–32.
11. Saxena, A.K. Perfluorophenylantimony acetates (I): synthetic and spectroscopic studies (UV, IR proton and ^{19}F NMR) of some new tris(pentafluorophenyl)antimony (V) diacetates. / A.K. Saxena, A. Ranjan, P.S. Venkaramani // Fluor. Chem. – 1993. – V. 64, № 1. P. 107–115.
12. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonyldiacetate and pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77, N 3. – P. 134–135.
13. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, *p*-Tol; $\text{R} = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}$, $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
14. Шарутин, В.В. Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 13. – С. 10–21.

15. Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylarsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18A, № 6. – P. 515–516.
16. Reactivity of triphenyl derivatives of group VA elements towards nitric acid / E. Maccarone, A. Passerini, R. Passerini et al. // *Gazz. Chim. Ital.* – 1989. – V. 119, № 10. – P. 545–548.
17. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.* – 2011. – Вып. 6. – № 33 (250). – С. 47–60.
18. Лодочников, В.И. Изучение реакционной способности соединений ArPbX_3 . Взаимодействие с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // *Журн. общ. химии.* – 1964. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 946–949.
19. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Hal}$, NO_2 , NO_3 , OSO_2R , $\text{OC}(\text{O})\text{R}$, OAr / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – №11. – С. 13–22.
20. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 5. – С. 336–343.
21. Пероксидные соединения трифенилсурьмы, их синтез и строение / И.Е. Покровская, В.А. Додонов, З.А. Старикова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1247–1253.
22. Reactions of triaryl derivatives of group 5 with selenium dioxide / S.I.A. El Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – N. 7. – P. 641–644.
23. Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1982. – V. 14. – № 12. – P. 1315–1324.
24. El Sheikh S.I.A. Reactions of triaryl derivatives of group 5 with selenium dioxide / S.I.A. El Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith, C.B. Waller // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – № 7. – P. 641–644.
25. Ruther, R. Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekul-Strukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – V. 539. – № 8. – P. 110–126.
26. Westhoff, T. Synthesis of tris(2,4,6-trimethylphenyl) hydroxoantimony carboxylates. Crystall structure of tris(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxoantimony 1-adamantylcarboxylate / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // *J. Organometal. Chem.* – 1988. – V. 348. – № 2. – P. 185–191.
27. Faller, J.W. Reactions and properties of oxo-derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl) –molybdenum and tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 368. – № 1. – P. 45–56.
28. Alberola, A. The reaction of p-quinones with triphenylstibine / A. Alberola, A.M. Gonzalez, F.J. Pulido // *Rev. Roum. Chim.* – 1984. – V. 29. – N. 5. – P. 441–446.

29. Tetraarylbutyldimethylantimony – a new Sb source for Low-temperature organometallic vapor phase epitaxial growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – № 2. – P. 204–206.
30. Пакулина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. д-ра хим. наук / А.П. Пакулина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2006. – 323 с.
31. Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, М.А. Пушилини и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28, № 6. – С. 408–411.
32. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский – М.: Наука, 1976. – 483 с.
33. Гушин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе: дис. д-ра хим. наук / А.В. Гушин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
34. Синтез и строение бис(1-адамantanкарбоксилато)-трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1335–1341.
35. Синтез бис(фенилкарборанилацетата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, В.И. Брегадзе и др. // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80. – Вып. 6. – С. 1045.
36. Шарутин В.В. Химия элементоорганических соединений: учебное пособие для лабораторных работ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 78 с.
37. Иоффе, С.Т. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий / С.Т. Иоффе, А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. – 561 с.
38. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю. Федоров, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. «Химия».* – 1995. – № 4. – С. 748–751.
39. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, М.А. Пушилини и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 6. – С. 1045–1046.
40. Додонов, В.А. Одностадийный синтез производных Sb (V) – Ph₃SbX₂ / В.А. Додонов, Т.И. Зиновьева // *Металлоорд. химия.* – 1992. – Т. 5. – С. 1265.

ABSTRACT

Reshetnikova R.V. Dicarboxylates of halophenyl antimony derivatives. Synthesis and structure – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2018. 35 p., 32 scheme, 6 fig., 3 table, 40 references, 1 app.

Triarylantimony, *tris*(3-fluorophenyl)antimony, carboxylic acids, *tert*-butylhydroperoxide, oxidative addition, triarylantimony dicarboxylates, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The research object is *tris*(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates.

The aim of the study is the synthesis and study of the structure of *tris*(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates.

In order to achieve the research aim the following objectives have been set:

- prepare *tris*(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates by the reaction between *tris*(3-fluorophenyl)antimony and carboxylic acids in the presence of *tert*-butyl;
- identify the resulting compounds: determine the melting point, remove IR spectra;
- confirm the structure of synthesized compounds by X-ray analysis.

The relevance of the chosen topic is that the triarylantimony dicarboxylates are of interest due to their bioactivity, and the novelty is that the aryl compounds, when there are various substituents in the aromatic rings, for example halogens, are much less studied. Only few examples of *tris*(4-fluorophenyl)antimony dicarboxylates have been described. There are no literature data on *tris*(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы.

Таблица А.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур

Параметр	Значение		
	I	II	III
М	594.03	649.24	765.53
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P1	Cc
a, Å	12.3345(6)	8.9428(3)	20.2618(9)
b, Å	11.2146(4)	10.6472(4)	12.9954(5)
c, Å	17.1919(7)	15.2857(5)	13.1833(6)
α, °	90	81.901(2)	90
β, °	106.875(2)	73.449(2)	100.439(2)
γ, °	90	83.011(2)	90
V, Å ³	2275.70(17)	1376.11(8)	3413.8(3)
Z	4	1	4
ρ _(выч) , г/см ³	1.7337	1.567	1.4893
μ, мм ⁻¹	1.498	1.059	0.866
F(000)	1167.4	648.0	1566.4
Размер кристалла, мм ³	0.27 × 0.19 × 0.13	0.43 × 0.26 × 0.08	0.43 × 0.34 × 0.2
Область сбора данных по 2Θ, °	7.26 – 54.24	3.88 – 61.18	6.84 – 67.76
Интервалы индексов отражений	-10 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	-31 ≤ h ≤ 31, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Измерено отражений	7734	96046	124060
Независимых отражений	4460 (R _{int} = 0.0220)	16785 (R _{int} = 0.0382)	13681 (R _{int} = 0.0307)
Переменных уточнения	289	730	432
Goodness-of-fit on F ²	1.060	1.086	1.078

Окончание таблицы А.1

Параметр	Значение		
	I	II	III
R-факторы по $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0.0387,$ $wR_2 = 0.1002$	$R_1 = 0.0295,$ $wR_2 = 0.0634$	$R_1 = 0.0344,$ $wR_2 = 0.0892$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0555,$ $wR_2 = 0.1135$	$R_1 = 0.0413,$ $wR_2 = 0.0687$	$R_1 = 0.0424,$ $wR_2 = 0.0969$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^{-3}$	1.03/–0.53	1.11/–0.40	1.73/–0.69

Таблица А.2 – Основные длины связей и валентные углы в структурах I–III

Связь $d, \text{Å}$		Угол $\omega, \text{град}$	
I			
Sb(1)–O(1)	2.111(3)	O(3)Sb(1)O(1)	176.61(11)
Sb(1)–O(3)	2.131(3)	C(1)Sb(1)O(1)	91.22(13)
Sb(1)–C(1)	2.115(4)	C(1)Sb(1)O(3)	90.46(15)
Sb(1)–C(11)	2.102(5)	C(11)Sb(1)O(1)	90.24(14)
Sb(1)–C(21)	2.117(4)	C(11)Sb(1)O(3)	90.14(15)
O(2)–C(31)	1.224(4)	C(11)Sb(1)C(1)	143.97(16)
O(4)–C(33)	1.199(6)	C(21)Sb(1)O(1)	88.84(14)
O(1)–C(31)	1.306(5)	C(21)Sb(1)O(3)	87.85(15)
O(3)–C(33)	1.305(5)	C(21)Sb(1)C(1)	107.32(18)
Sb(1)···O(2)	2.804(4)	C(21)Sb(1)C(11)	108.70(17)
Sb(1)···O(4)	2.923(4)	C(33)O(3)Sb(1)	111.6(3)
II			
Sb(1)–O(1)	2.160(7)	C(1)Sb(1)O(2)	82.5(3)
Sb(1)–O(3)	2.101(7)	O(3)Sb(1)O(2)	127.8(2)
Sb(1)–C(1)	2.140(7)	O(3)Sb(1)O(1)	177.4(3)
Sb(1)–C(11)	2.114(8)	O(3)Sb(1)C(11)	91.5(3)
Sb(1)–C(21)	2.115(8)	C(11)Sb(1)C(1)	156.2(3)
Sb(1)···O(2)	2.541(6)	C(61)Sb(2)O(8)	77.5(3)
Sb(1)···O(4)	2.747(9)	C(61)Sb(2)O(7)	90.1(3)
Sb(2)–O(7)	2.170(7)	C(51)Sb(2)O(8)	142.7(3)
Sb(2)–O(5)	2.110(8)	C(51)Sb(2)O(7)	88.2(3)
Sb(2)–C(61)	2.132(7)	C(51)Sb(2)C(61)	100.8(3)

Окончание таблицы А.2

Связь d , Å		Угол ω , град	
II			
Sb(2)–C(51)	2.126(8)	O(5)Sb(2)O(8)	128.4(2)
Sb(2)–C(71)	2.103(9)	O(5)Sb(2)O(7)	175.9(3)
Sb(2)⋯O(6)	2.745(9)	O(5)Sb(2)C(61)	93.2(3)
Sb(2)⋯O(8)	2.546(6)	O(5)Sb(2)C(51)	88.8(3)
O(1)–C(37)	1.286(10)	C(71)Sb(2)O(7)	88.6(3)
O(2)–C(37)	1.218(9)	C(71)Sb(2)O8	83.1(3)
O(3)–C(47)	1.328(10)	C(71)Sb(2)O7	88.6(3)
O(4)–C(47)	1.198(10)	C(71)Sb(2)C61	157.1(3)
O(8)–C(97)	1.267(9)	C(71)Sb(2)C51	102.0(3)
O(7)–C(97)	1.313(10)	C(71)Sb(2)O5	89.3(3)
III			
Sb(1)–O(1)	2.131(5)	O(3)Sb(1)O(1)	177.84(14)
Sb(1)–O(3)	2.156(4)	C(1)Sb(1)O(1)	89.49(18)
Sb(1)–C(1)	2.153(5)	C(1)Sb(1)O(3)	89.45(17)
Sb(1)–C(11)	2.117(5)	C(11)Sb(1)O(1)	89.60(16)
Sb(1)–C(21)	2.1026(18)	C(11)Sb(1)O(3)	92.06(16)
O(1)–C(41)	1.293(6)	C(11)Sb(1)C(1)	159.28(9)
O(2)–C(41)	1.246(6)	C(21)Sb(1)O(1)	89.87(19)
O(3)–C(61)	1.309(6)	C(21)Sb(1)O(3)	88.51(19)
O(4)–C(61)	1.231(6)	C(21)Sb(1)C(1)	102.2(2)
Sb(1)⋯O(2)	2.561(9)	C(21)Sb(1)C(11)	98.4(2)
Sb(1)⋯O(4)	2.617(9)	C(41)O(1)Sb(1)	102.8(3)