

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра теоретической и прикладной химии

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

Рецензент, доцент каф. ЭиХТ, к.х.н.

\_\_\_\_\_/ Т.В. Мосунова /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_/ О.К. Шарутина /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

β-Дикетоны как лиганды в сурьмаорганических комплексах

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**ЮУрГУ – 04.03.01. 2019. 795. ПЗ ВКР**

**Руководитель, д.х.н., профессор**

\_\_\_\_\_/ О.К. Шарутина /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Автор**

**студент группы ЕТ – 431**

\_\_\_\_\_/ Д.М. Сопшина /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Нормоконтролер, доцент**

\_\_\_\_\_/ О.Н. Груба /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Челябинск 2019

## РЕФЕРАТ

Сопшина Д.М.  $\beta$ -Дикетоны как лиганды в сурьмаорганических комплексах – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019. – 53 с., 9 ил., 7 табл., библиогр. список – 66 наим.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -Дикетоны, пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, замещение,  $\beta$ -дикетонаты тетраарилсурьмы, трифенилсурьма, три(*пара*-толил)сурьма, три(*мета*-толил)сурьмы, реакции окисления,  $\mu_2$ -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьма), молекулярные структуры, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются реакции деарилрования пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами и реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы, три(*пара*-толил)сурьмы и три(*мета*-толил)сурьмы с фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами в присутствии пероксидов.

Цель работы – изучение особенностей реакций пента- и триарилсурьмы с фторированными  $\beta$ -дикетонами и установление строения синтезированных соединений.

Для достижения цели исследования решены следующие задачи:

- исследованы реакции деарилрования пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами;
- изучены реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы, три(*пара*-толил)сурьмы и три(*мета*-толил)сурьмы с фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами в присутствии пероксидов;
- проанализированы ИК-спектры полученных соединений;
- методом рентгеноструктурного анализа установлено строение синтезированных соединений.

Область применения – предложенные методики могут быть использованы для получения  $\beta$ -дикетонатных комплексов сурьмы и  $\mu_2$ -оксо-бис-(карбоксилатотриарилсурьмы) с высоким выходом и высокой степенью чистоты в научных профильных лабораториях. Структурные данные синтезированных соединений внесены в банк CCDC и доступны мировому сообществу.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 $\beta$ -Дикетоны и их свойства .....	9
1.2 $\beta$ -Дикетоны как лиганды в координационных соединениях .....	14
1.3 Применение $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов .....	17
1.4 $\beta$ -Дикетонаты тетра- и триарилсурьмы .....	21
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	26
2.1 Синтез и строение $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы .....	26
2.2 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с фторированными $\beta$ -дикетонами .....	33
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
3.1 Исходные вещества и вспомогательные реактивы .....	41
3.2 Методы исследования .....	41
3.3 Методы измерения физических характеристик комплексов .....	42
3.4 Синтез $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и $\beta$ -дикетонов .....	42
3.5 Реакции окислительного присоединения соединений сурьмы с $\beta$ -дикетонами .....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	47
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	48
ABSTRACT .....	53

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В настоящее время  $\beta$ -дикетонаты являются одними из самых распространенных лигандов в химии комплексных соединений. Как правило, это бидентантные хелатирующие лиганды, которые координируются на атом металла двумя атомами кислорода.  $\beta$ -Дикетонаты известны практически для всех металлов периодической системы, как переходных, так и непереходных. Значимость этих соединений заключается в том, что они находят широкое применение: в аналитической химии как комплексообразователи; в органическом и элементарноорганическом синтезе; являются катализаторами многих химических реакций; применяются в получении металлосодержащих пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы; используются в качестве лекарственных препаратов и биологически активных веществ.

**Цель работы** – изучение особенностей реакций пента- и триарилсурьмы с фторированными  $\beta$ -дикетонами и установление строения синтезированных соединений.

Для достижения цели исследования решены следующие задачи.

1. Исследовать реакции деарилрования пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами.
2. Изучить реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы, три(*пара*-толил)сурьмы и три(*мета*-толил)сурьмы с фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами в присутствии пероксидов.
3. Идентифицировать полученные соединения методом ИК-спектроскопии.
4. Используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить особенности строения полученных соединений.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Впервые синтезированы  $\beta$ -дикетонаты тетраарилсурьмы с фторированными группами в лигандах. Впервые проведено систематическое изучение реакций окислительного присоединения трифенилсурьмы, три(*пара*-толил)сурьмы, три(*мета*-толил)сурьмы и три(*орто*-толил)сурьмы с фторированными  $\beta$ -дикетонами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. Синтезированные биядерные карбоксилаты триарилсурьмы с мостиковым атомом кислорода с нисимметричными карбоксилатными лигандами ранее не описаны.

**Объем и структура работы.** Дипломная работа изложена на 53 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, библиографического списка и приложения.

Библиографический список включает 66 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Литературный обзор посвящен рассмотрению свойств  $\beta$ -дикетонов, способов их получения и практического использования. В отдельном параграфе проанализирована информация о  $\beta$ -дикетонатных комплексах сурьмы.

В главе обсуждения результатов приведены собственные исследования реакций деарилрования пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами, а также реакции окислительного

присоединения трифенилсурьмы, три(*para*-толил)сурьмы, три(*meta*-толил)сурьмы и три(*ortho*-толил)сурьмы с  $\beta$ -дикетонами в различных условиях, анализ данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований полученных соединений.

В экспериментальной части приведены перечень исходных веществ и вспомогательных реактивов, информация о физических методах исследования и подробное описание методик реакций деарилирования пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами и реакций окислительного присоединения трифенилсурьмы, три(*para*-толил)сурьмы и три(*meta*-толил)сурьмы с фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами в присутствии пероксидов, а также физико-химические характеристики полученных соединений.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 $\beta$ -Дикетоны и их свойства

$\beta$ -Дикетоны или 1,3-дикетоны – кетоны с двумя карбонильными группами C=O в составе молекулы, имеющие общую формулу  $R^1-CO-CH_2-CO-R^2$ , где  $R_1, R_2$  – радикалы различной природы (схема 1.1).

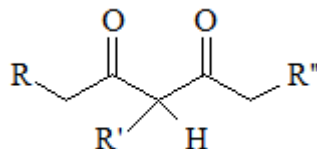


Схема 1.1 – Общий вид молекулы  $\beta$ -дикетона

Основной особенностью 1,3-дикарбонильных соединений является наличие в структуре их молекулы достаточно подвижного атома водорода при центральном атоме углерода, что обуславливает высокую степень енолизации  $\beta$ -дикетонов (схема 1.2).

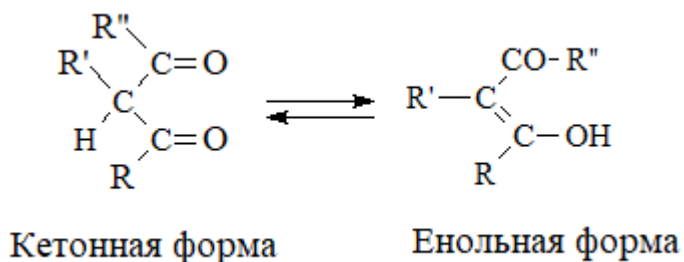


Схема 1.2 – Енольная и кетонная форма  $\beta$ -дикетонов

Енолы  $\beta$ -дикетонов могут существовать в *цис*- и *транс*-формах (схема 1.3) [1]. В отличие от *транс*-формы, *цис*-форма может стабилизироваться за счет образования прочных внутримолекулярных водородных связей.

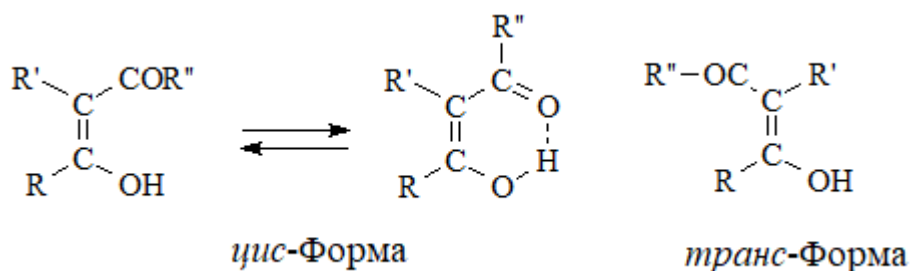


Схема 1.3 – *Цис*- и *транс*-формы  $\beta$ -дикетонов

$\beta$ -Дикетоны проявляют кислотные свойства, причем за кислотность отвечают две формы – кето- и енольная.

В обычных условиях кетоны находятся в равновесном состоянии с енольной формой. Применяя катализаторы енолизации, например, такие как кислоты и основания, можно добиться ускорения взаимопревращений обеих форм. Кето-енольная таутомерией принято называть равновесие двух форм: кетонной и енольной, отличающихся положением атома водорода и двойной связью.

Для незамещенных и пространственно не затрудненных кетонов равновесная концентрация енола очень мала и колеблется в интервале от  $8 \cdot 10^{-6} \%$  – для ацетона до  $10^{-4} \%$  – для циклогексанона. Из этого следует, что для кетонов кето-форма гораздо более стабильна, чем изомерная енольная форма. Это обуславливается тем, что енол является на несколько порядков более сильной O–H-кислотой, чем кетон – C–H-кислотой. Соответственно основному принципу термодинамики соотношения кетонных и енольных форм прямо пропорционально соотношению величин  $pK_a$  двух этих форм, т.е. обратно пропорционально кислотностям форм. Другими словами, чем более слабые C–H-кислотные свойства кето-формы по сравнению с енолом, тем выше содержание в смеси двух таутомеров. Для замещенных или пространственно затрудненных кетонов ситуация координально изменяется. Так, например, содержание енольного таутомера резко возрастает для 1,3-дикетонов и 1,3-кетоефиров. Доля енольной формы для жидкого ацетилацетона составляет 80 %, а для ацетоуксусного эфира 8 %. Такое понижение процентного содержания енольной формы в ацетоуксусном эфире происходит из-за образования прочной внутримолекулярной связи в еноле. Внутримолекулярное водородное связывание непосредственно снижает кислотность в форме енола, и соответственно увеличивается его термодинамическая стабильность. (схема 1.4):

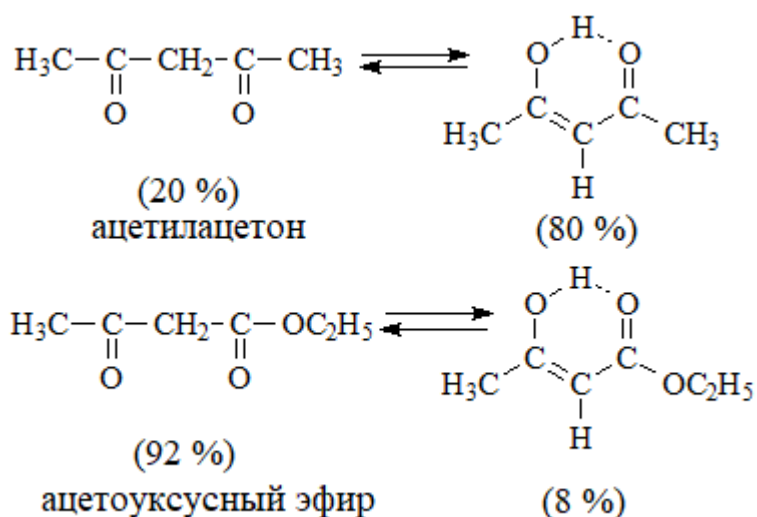


Схема 1.4 – Таутомерное равновесие енольной формы ацетилацетона и ацетоуксусного эфира

По результатам ИК- и ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод о наличии внутримолекулярных водородных связей в еноле. Смещение равновесия для 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров оказывается зависимым от полярности используемого растворителя. При использовании протонных растворителей внутримолекулярные водородные связи в еноле разрушаются из-за образования более прочных межмолекулярных связей. Кето-форма, как более полярная, напротив, стабилизируется межмолекулярными водородными связями с молекулами полярных растворителей (спирт, вода). Таким образом, заметно снижается доля енола: до 23 % для ацетилацетона, до 6 % для ацетоуксусного эфира. Неполярные растворители, наоборот, повышают долю енола: происходит стабилизация малополярной циклической енольной формы и разрушение полярной кето-формы. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение рассматриваемого равновесия для 1,3-дикарбонильных соединений количественно представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Кето-енольная таутометрия карбонильных и 1,3-дикарбонильных соединений

Соединение	$K_{\text{равн}} = [\text{енол}]/[\text{кетон}]$ в водном растворе	Содержание енола, %		
		в исходном соединении	в водном растворе	в растворе в гексана
Уксусный альдегид	$10^{-5}$	—	$10^{-3}$	—
Ацетон	$8 \cdot 10^{-8}$	—	$10^{-6}$	—
Пентанон-3	$2 \cdot 10^{-8}$	—	$10^{-6}$	—
Циклопентанон	$1 \cdot 10^{-7}$	—	$10^{-5}$	—
Циклогексанон	$5 \cdot 10^{-6}$	—	$10^{-4}$	—
Ацетофенон	$2 \cdot 10^{-7}$	—	$10^{-5}$	—
Ацетоуксусный эфир	$7 \cdot 10^{-2}$	8	6	50
Ацетилацетон	$2,3 \cdot 10^{-1}$	80	23	90
Циклогексан-дион-1,3	20	100	98	100

Депротонирование альдегида или кетона, приводящее к образованию енолят-иона, происходит в такой конформации карбонильного соединения, когда связь C–H в  $\gamma$ -положении ориентирована параллельно  $p$ -орбитали карбонильной группы.

Гибридизация углеродного атома в енолят-ионе изменяется от  $sp^3$  до  $sp^2$ , и его заполненная  $p$ -орбиталь перекрывается с  $p$ -орбиталью карбонильной группы. Это приводит к делокализации отрицательного заряда в енолят-ионе между углеродным атомом и атомом кислорода, причем наибольшая доля заряда сосредоточена на более электроотрицательном, менее поляризуемом и более



жестком атоме кислорода. Углеродный центр является более поляризуемым, мягким центром енолят-иона (схема 1.5):

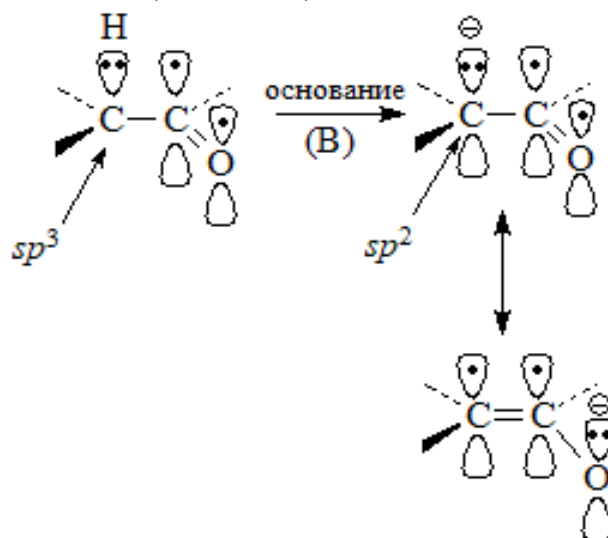


Схема 1.5 – Гибридизация углеродного атома в енолят-ионе

Стабилизация енолят-иона за счет сопряжения уменьшает величину  $\Delta G^\circ$  для депротонирования карбонильного соединения и уменьшает тем самым значение  $pK_a$  для карбонильных соединений по сравнению с алканом.

Карбонильные соединения более сильные С–Н-кислоты, чем алканы, по той же самой причине, по которой карбоновые кислоты более сильные О–Н-кислоты по сравнению со спиртами. В обоих случаях усиление кислотных свойств обусловлено стабилизацией двух мезомерных анионов: карбоксилат- и енолят-ионов. В таблице 1.2 приведены данные по кислотности некоторых карбонильных соединений, сложных эфиров, амидов, нитрилов и 1,3-дикарбонильных соединений.

Таблица 1.2 – С–Н кислотность некоторых С–Н-кислот в воде

Класс соединений	Соединение	$pK_a$
1,3,5-Трикетоны	$CH(COCH_3)_3$ (триацетилметан)	5,0
1,3-Дикетоны	$CH_3COCH_2COCH_3$ (ацетилацетон)	9,0
1,3-Кетозэфиры	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (ацетоуксусный эфир)	10,7
1,3-Динитрилы	$CH_2(CN)_2$ (динитрил малоновой кислоты)	11,2
1,3-Диэфиры карбоновых кислот	$CH_2(COOC_2H_5)_2$ (малоновый эфир)	13,0

Окончание таблицы 1.2

Ацилгалогениды	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (хлористый ацетил)	-16
Альдегиды	$\text{CH}_3\text{CHO}$ (уксусный альдегид)	-18
Кетоны	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (ацетон)	-20
Сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (этилацетат)	-25
Нитрилы	$\text{CH}_3\text{CN}$ (ацетонитрил)	-25
N,N,-Диалкилами́ды	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-диметилацетамид)	-30

Из данных, представленных в таблице 1.2, следует, что кислотность сложных эфиров, нитрилов и, особенно, амидов значительно уступает кислотности альдегидов и кетонов. Это указывает на меньшую стабильность енолят-ионов сложных эфиров и, особенно N,N-диалкиламидов, по сравнению с енолят-ионами кетонов. С другой стороны, 1,3-дикарбонильные соединения являются более сильными кислотами, чем альдегиды и кетоны. 1,3-Дикарбонильные соединения по своей кислотности превосходят воду ( $\text{pK}_a = 15,7$ ) и этанол ( $\text{pK}_a = 16$ ). Енолят-ионы 1,3-дикарбонильных соединений отличаются особо высокой стабильностью, так как отрицательный заряд делокализован с помощью обеих карбонильных групп, причем две ацетильные группы оказывают более сильный эффект, чем две сложноэфирные группы (схема 1.6):

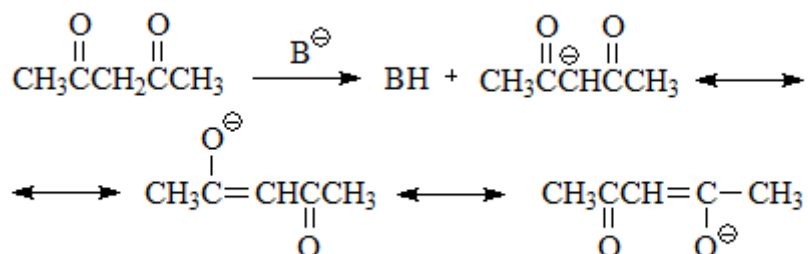


Схема 1.6 – Стабильность 1,3-дикарбонильных соединений

Равновесие между этими таутомерными формами устанавливается через промежуточное образование енолят-аниона (схема 1.7).

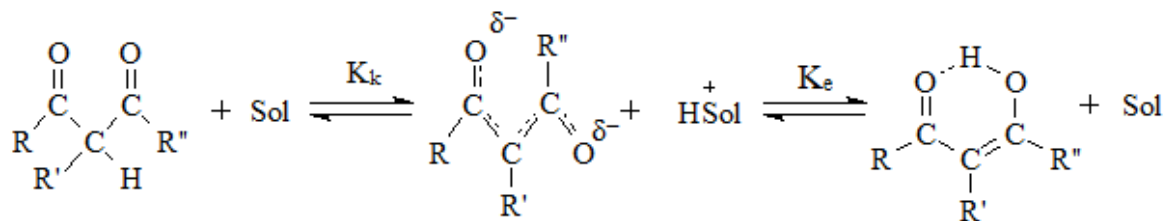


Схема 1.7 – Промежуточное образование енолят-аниона

Дикарбонильная форма является С–Н-кислотой, а енольная – ОН-кислотой. Реакционной является енольная форма β-дикетонов.

Из выше сказанного можно сделать вывод, что β-дикетоны являются хорошими комплексообразующими веществами благодаря способности к кето-енольной перегруппировке, которая вызвана легкостью протонизации водородных атомов центральной метиленовой группы и способностью относительно кислотного водорода мигрировать к карбонильной группе [2].

### 1.2 β-Дикетоны как лиганды в координационных соединениях

Как известно, реакционной является енольная форма β-дикетонов [1]. Ион металла – комплексообразователя, координируя кислород карбонильных групп β-дикетона, образует шестичленный цикл с отщеплением одного протона, что влияет на кислотность раствора (схема 1.8).

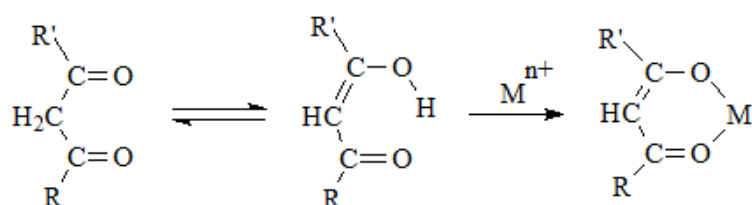


Схема 1.8 – Образование шестичленного цикла

В комплексе β-дикетон находится главным образом в виде бидентатного лиганда, и металл координируется через оба атома кислорода, образуя плоское кольцо с попарно выровненными связями С=О и С=С [3], что предполагает существование равновесия между формами I и II, которое приводит к делокализации электронной плотности по кольцу и образованию структуры III (схема 1.9):

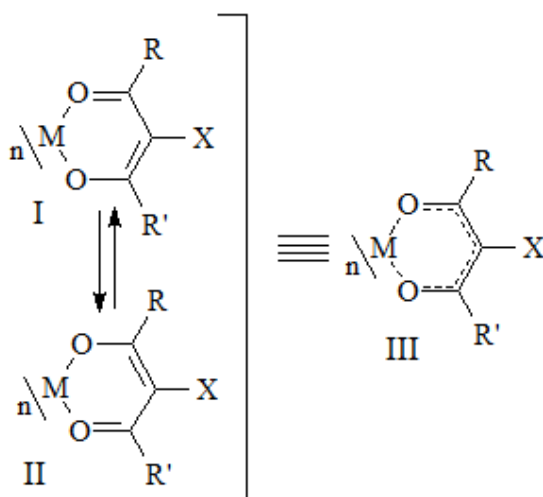


Схема 1.9 – Координация металла через два атома кислорода

Согласно структурным данным [4], в подавляющем большинстве β-дикетонатов связи С–О и С–С в хелатном цикле попарно выровнены. Это свидетельствует об участии в сопряжении пяти атомов лиганда, входящих в металлоцикл. Образующаяся структура названа квазиароматической.

Все описанные в литературе способы получения β-дикетонатов металлов можно разделить на два типа: первый – химическое изменение уже введенного лиганда; второй – хелатирование лиганда. Причем во втором типе способов получения β-дикетонатов почти все исходные лиганды имеют водород в α-положении.

Основным способом является второй и по характеру реагентов его можно разделить на несколько групп: кислотнo-основное, окислительно-восстановительное и реакции замещения лиганда или комплексообразователя.

Синтез β-дикетонатов металлов в данном случае представляет собой взаимодействие соли металла с β-дикетоном под действием основания, которым может быть аммиак, ацетат, карбонат или гидрокарбонат натрия (схема 1.10).

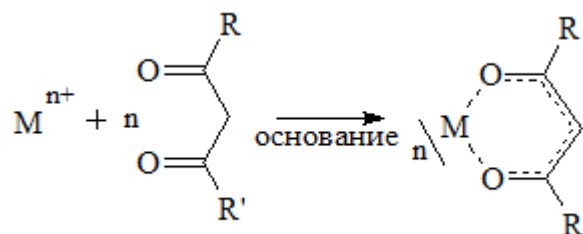


Схема 1.10 – Взаимодействие соли металла с β-дикетоном под действием основания

У этого метода существует множество разновидной в зависимости от того, в каком растворителе идет реакция, какие исходные соединения металлов используется. Так, например, β-дикетонаты ванадила [3], трифторацетилацетонаты хрома(III) и железа(III) [5], никеля(II) и кобальта(II) [6], дипивалоилметанаты ряда металлов [7], были получены в водно-спиртовом растворе. Проведение синтеза в неводном растворителе позволяет получать особо чистые хелаты, в этом случае в качестве основания используют амины. Так β-дикетонат серебра получают нагреванием безводного нитрата серебра в смеси сухих метанола и ацетонитрила с β-дикетонами и триэтиламином [8]. Хелаты индия [9], иттрия и меди [10] также были получены в безводных условиях при использовании триэтиламина в качестве основания.

β-Дикетоны, вследствие наличия активного метиленового водорода, проявляют слабые кислотные свойства и их реакция с гидроксидами металлов [11, 12] алкоксидами металлов [5, 13–15] и гидроксидами металлов может привести к кислотнo-основному взаимодействию с последующей координацией ацетилацетона к металлу. Преимуществом этого способа, по сравнению с упомянутыми выше, является отсутствие необходимости в применении дополнительного реагента – основания, поскольку соединение металла

одновременно выступает и в роли реагента и в роли основания. Применение основания не является необходимостью и в случае использования аммиаков металлов, и тогда, когда соль металла образована кислотой слабой, например уксусной [16] или выделяющаяся в процессе синтеза кислота летучая и удаляется из сферы реакции. Например, при получении  $\beta$ -дикетонатов алюминия [17] и галлия [18] безводный хлорид металла нагревают в бензольном растворе  $\beta$ -дикетона, при этом хлороводород выделяется количественно.

Окислительно-восстановительный метод представляет собой процесс, в котором ион-комплексобразователь меняет свою степень окисления. Причем, ион металла в необходимой степени окисления может быть получен непосредственно в реакционной среде. Так для получения ацетилацетоната железа (II) в качестве восстановителя в реакционную смесь вводят формальдегид [17], ацетилацетонат марганца(II) получают при взаимодействии перманганата калия с ацетилацетоном [5]. Ацетилацетон тоже может выступать в роли восстановителя, если соединения металлов, участвующие в реакции, являются сильными окислителями, например,  $\text{CrO}_3$ ,  $[\text{NiO}(\text{OH})]$ ,  $\text{KMnO}_4$  [18]. В последнее время перспективным путем препаративного получения  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов, получившим распространение, является электрохимический синтез, который тоже можно отнести к окислительно-восстановительным методам. Электролизу в ячейке с анодом из металла-комплексобразователя подвергаются ацетонитрильные растворы  $\beta$ -дикетонатов. При этом происходит растворение анода и образование  $\beta$ -дикетоната металла. Этот метод был использован для получения хелатов кобальта [19], урана [20], диспрозия [21], меди [22] и хрома [23, 24].

Использование реакции замещения металла или лиганда в комплексном соединении возможно в том случае, если образуется более стабильный комплекс или вытесняемый лиганд удаляется из сферы реакции. Самой широко используемой реакцией замещения комплексобразователя является реакция между солью  $\beta$ -дикетона (чаще натриевой) и солью металла (схема 1.11):

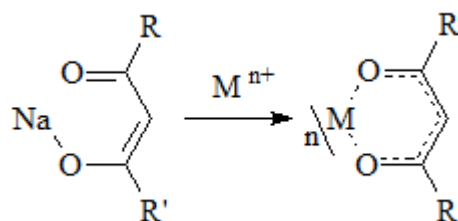


Схема 1.11 – Реакция между солью  $\beta$ -дикетона и солью металла

Эту реакцию можно проводить не только в растворе, но и путем механической активации, что позволяет отказаться от растворителя и получить ацетилацетонаты Sc, Ti, V(III), Cr, Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni, Zn и Cu с высокими выходами [25, 26].

В работах [ 27 , 28 ] были разработаны методы получения β-дикетонатов металлов замещением бора в β-дикетонатах дифторида бора (схема 1.22).

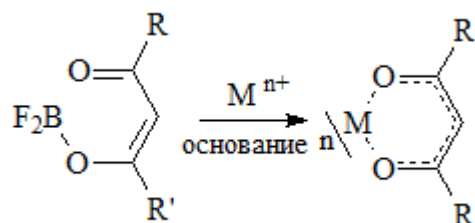


Схема 1.12 – Реакция замещения бора в β-дикетонатах дифторида бора

### 1.3 Применение β-дикетонатных комплексов металлов

В настоящее время β-дикетонатные комплексы известны для большинства металлов, как для переходных, так и непереходных. Значимость этих соединений заключается в том, что они нашли широко применение в аналитической химии как комплексообразователи.

Одним из факторов, влияющих на полноту образования β-дикетонатов, а, следовательно, и селективность методов определения элементов является значение pH водной фазы, особенно при использовании экстракционных спектрофотометрических и люминесцентных методов. На избирательность определения ионов металла большое влияние оказывают также природа радикала β-дикетона. Так, например, теноилтрифторацетон (НТТА), благодаря наличию в радикале сильно отрицательной тиофеновой группировки, является более сильной кислотой по сравнению с другими β-дикетонами, что способствует образованию хелатов в более кислой среде и разделению металлов, различающихся по своим свойствам.

β-Дикетоны не отличаются большой избирательностью при определении металлов при их совместном присутствии, но благодаря применению маскирующих агентов (например, оксикислот), изменению значения pH, выбору β-дикетона с различными радикалами, подбору органического растворителя, природа которого влияет на keto-енольное равновесие, а также на полноту экстракции хелата, β-дикетоны становятся избирательными реагентами для определения ряда металлов. Следует отметить, что образование аддуктов β-дикетонатов, характерных для некоторых металлов, например, Cu(II), Co(II), Fe(II), положительно сказывается на повышении избирательности β-дикетонатов при анализе смеси элементов. Образование хелатов указанного типа является перспективным для разделения ряда элементов, особенно группы РЗЭ и актиноидов.

Протонные ионные жидкости на основе пяти органических супероснований и двух β-дикетонатов (FOD (6,6,7,7,8,8,8,-гептафтор-3,5-диметил-октандионат) (схема 1.13) или HFAC (гексафторацетилацетонат) (схема 1.14) используются в качестве ионных экстрагентов для разделения растворителя экстракции La<sup>3+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в апротонной ионной жидкости [29].

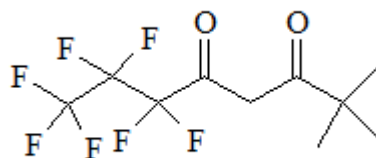


Схема 1.13 – Структурная формула молекулы FOD

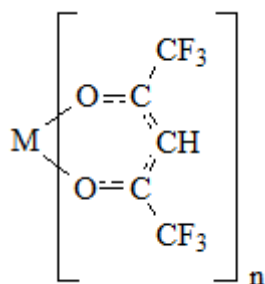


Схема 1.14 – Структурная формула молекулы HFAC

Широко распространен в аналитической химии метод тонкослойной хроматографии. Предварительной стадией разделения элементов методом тонкослойной хроматографии является экстракция определяемого элемента или смеси элементов. Экстракты наносят на пластинки с нанесенным тонким слоем неподвижной фазы. Из  $\beta$ -дикетонов в рассматриваемом методе нашли применение НАА, НТТА и в большей степени тио- $\beta$ -дикетоны [1].

Метод экстракционной хроматографии является одним из перспективных для разделения и концентрирования элементов. В экстракционной хроматографии в качестве твердого носителя используют обычно силикагель, целлюлозу, фторопласт и другие гидрофобные вещества. На поверхности и в порах носителя находится неподвижная жидкая фаза (в данном случае это раствор  $\beta$ -дикетона в каком-либо органическом растворителе). Из  $\beta$ -дикетонов наибольшее применение нашли НТТ А и НСТТ А.

В ряде работ использованы системы металл –  $\beta$ -дикетон-синергент [1, 30].

$\beta$ -Дикетонаты металлов используются в оптоэлектронике как прекурсоры для OLED. OLED – органический светодиод – полупроводниковый прибор, изготовленный из органических соединений, эффективно излучающих свет при пропускании через них электрического тока.

Отмечено, что наибольшая эффективность люминесценции наблюдается при использовании  $\beta$ -дикетонов, имеющих ароматические заместители в своей структуре.

Четыре представителя [2,2]-парациклофана происхождения  $\beta$ -дикетонов с различными донорно-акцепторными группами были синтезированы и охарактеризованы с помощью рентгеновской кристаллографии. Все соединения были получены как рацематы, однако присутствие ГВГ (генерация второй

гармоники) обеспечивает их нецентросимметричная структура. Тенденция к кристаллизации в нецентросимметричных пространственных групп (даже будучи рацематами) делает это семейство замещенных парациклофанов перспективными кандидатами для потенциальных нелинейных оптических применений (схема 1.15) [31].

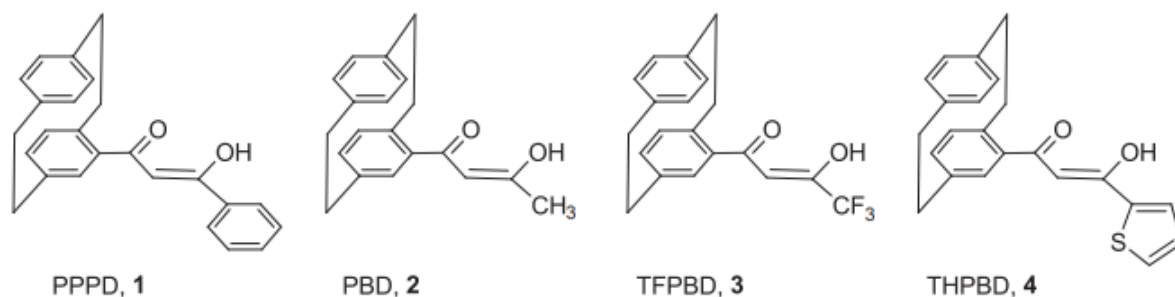


Схема 1.15 – Структурные формулы молекул представителей [2,2]-парациклофана

Ряд соединений, например, 4- $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_6\text{O})$  (1),  $\text{Cr}-\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_6\text{O})$  (2), 1-(1,3-диоксобутил)-1'-[(2,6-дифенил-4Н-пиран-4-илиден)метил] ферроцен (3) (схема 1.16), содержащих  $\beta$ -дикетон интересны в строительстве молекулярных переключателей (молекулярный переключатель представляет собой молекулу, которая может обратимо смещаться между двумя или более устойчивыми состояниями). Данные соединения также могут быть ценными в строительстве полидентатных лигандов класса шиффовых оснований, а также в синтезе гетероциклических соединений, таких как пиразолы, которые, как известно, имеют широкий спектр биологической активности [32].

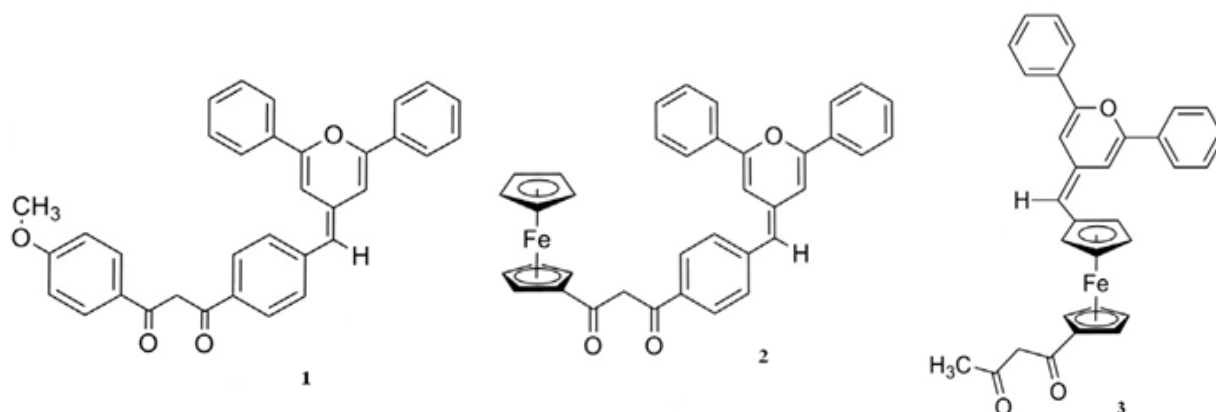


Схема 1.16 – Структурные формулы молекул (1), (2), (3)

На композитной субфазе солей РЗЭ и фенантролина была сформирована пленка Ленгмюра арахидоновой кислоты. В результате был получен монослой,



состоящий из тройного КС  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$  и  $\text{Sm}(\text{TТА})_3\text{Phen}$  (схема 1.17), которое как, оказалось, обладало свойствами флюоресценции [33].

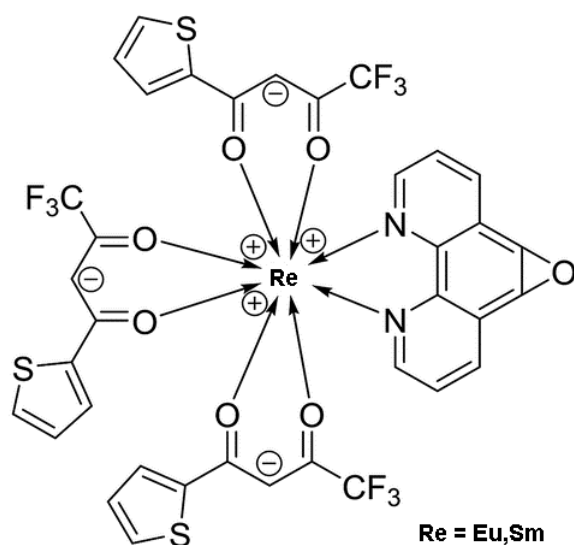


Схема 1.17 – Структурная формула соединения  $\text{Re}(\text{TТА})_3\text{Phen LB}$

Некоторые представители  $\beta$ -дикетонов могут использоваться в медицине. Так, например, куркумин (схема 1.18) интенсивно исследуется в качестве потенциального лекарственного средства, в частности, в качестве потенциального противоопухолевого препарата для терапии некоторых форм рака. В эксперименте *in vitro* на клеточных культурах куркумин способен вызывать апоптоз раковых клеток без цитотоксического воздействия на здоровые клетки. Проводятся клинические испытания препарата.

Предполагается, что куркумин обладает противоокислительным, противоамилоидным и противовоспалительным действием. Изучаются антидепрессивные свойства куркумина, которые вполне сравнимы с эффективностью трициклических антидепрессантов. Предполагается, что антидепрессивный эффект куркумина реализуется через ингибирование моноаминоксидазы [34-36].

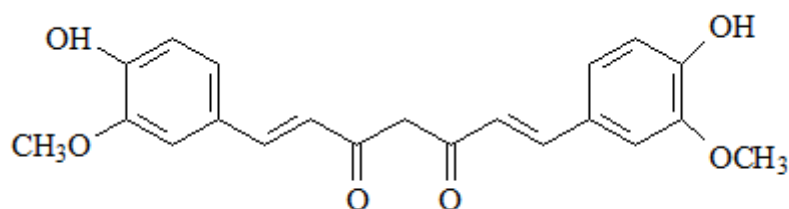


Схема 1.18 – Структурная формула куркумина

#### 1.4 $\beta$ -Дикетонаты тетра- и триарилсурьмы

$\beta$ -Дикетонатные комплексы сурьмы(V) могут быть получены по реакциям замещения дикетонатной группой атомов галогена в соединениях  $R_nSbX_{5-n}$ , алкоксигруппы в соединении  $R_nSb(OMe)_{5-n}$ , атомов кислорода в оксидах сурьмы(V)  $(R_nSbX_{4-n})_2O$ ,  $(R_3SbO)_2$ , сложным неокислительным превращением стибинновых кислот  $RSb(O)(OH)_2$  и по реакциям окисления.

Матсумура и Окавара в 1968 году впервые получили несколько ацетилацетонатов тетрафенилсурьмы общей формулы  $Ph_4SbL$  из этоксида тетрафенилсурьмы и  $\beta$ -дикетонатов в смеси растворителей (этиловый спирт-бензол, 3:2 объемн.) с выходом целевых продуктов 80 – 90 % (схема 1.19) [37].

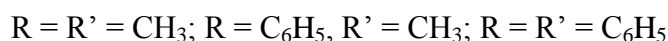
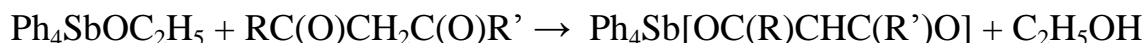


Схема 1.19 – Синтез ацетилацетонатов тетрафенилсурьмы из этоксида тетрафенилсурьмы и  $\beta$ -дикетонатов

Получение ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с высоким выходом описали голландские исследователи по аналогичной методике из метокситетрафенилсурьмы и ацетилацетона [38]. Алкоксиды тетрафенилсурьмы получали, не выделяя из галогенидов тетрафенилсурьмы.

Показано, что в качестве исходных реагентов, для синтеза  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы, можно использовать галогенид тетрафенилсурьмы и натриевые соли соответствующего  $\beta$ -дикетона (толуол, 110 °C, 1 ч) (схема 1.20) [39].

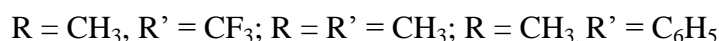
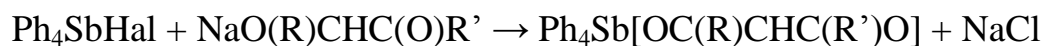


Схема 1.20 – Синтез ацетилацетонатов тетрафенилсурьмы из галогенида тетрафенилсурьмы и натриевой соли  $\beta$ -дикетонатов

Недостатками перечисленных методов являются многостадийность и затруднения в разделении продуктов реакции. Существует более эффективный метод получения  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и  $\beta$ -дикетонатов, минуя стадию промежуточного получения галогенида тетраарилсурьмы (схема 1.21) [40].

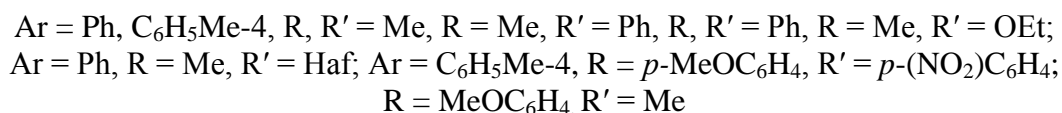


Схема 1.21 – Синтез ацетилацетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетонов

Стоит отметить, что условия синтеза (температура, растворитель) существенно влияют на скорость реакции пентаарилсурьмы с β-дикетоном. Так, например, применение в качестве растворителей гексана или других алифатических углеводородов при комнатной температуре практически не приводит к синтезу β-дикетонатов тетраарилсурьмы. Эта же реакция протекает с достаточно высокой скоростью в полярном растворителе – тетрагидрофуране и более спокойно – в среде бензола или толуола, поэтому в качестве растворителя отдают предпочтение ароматическим углеводородам.

β-Дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях и полигалоидных растворителях, хуже в алифатических углеводородах.

Синтезы соединений общей формулы R<sub>3</sub>SbXL, где X=Hal, OH, OMe, ClO<sub>4</sub> описаны рядом авторов [39, 41-47] В статье [39] имеются данные о получении β-дикетонатов сурьмы, когда в качестве исходных веществ использовались различные дигалогениды триарилсурьмы и натриевые соли ацетилацетона, дипивалоилметана, ацетоуксусного и малонового эфиров. Реакции проводили в растворе бензола при нагревании реакционной смеси до 80 °С, при этом происходило замещение лишь одного атома галогена, несмотря на избыточное количество NaL. Авторами сделано предположение о том, что замещение второго атома галогена не происходит из-за возникающих при этом стерических затруднений. При использовании в реакции смешанных дигалогенидов типа R<sub>3</sub>Sb(Cl)I или R<sub>3</sub>Sb(Br)I также замещался только атом хлора или брома соответственно (схема 1.22).

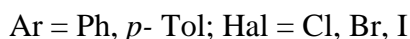
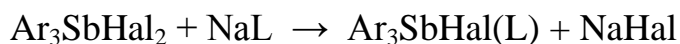


Схема 1.22 – Синтез β-дикетонатов сурьмы общей формулы Ar<sub>3</sub>SbHal(L)

Авторами работы [41] получен ряд комплексов Ph<sub>3</sub>SbBr[OC(R)CHC(R')O], по аналогичной схеме из дибромидов трифенилсурьмы и натриевых солей 1,3-дикетонов (схема 1.23).

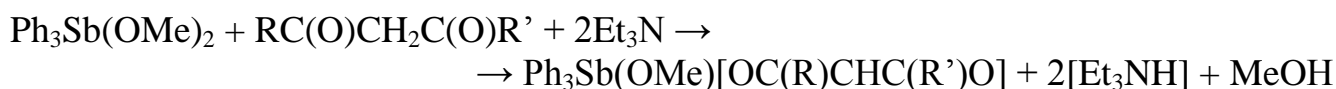


R = R' = Me, Me<sub>3</sub>C, R = Me, R' = Ph, *p*-Tol, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = CF<sub>3</sub>, R' = 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S

Схема 1.23 – Синтез бромоацетилацетона трифенилсурьмы из дибромид трифенилсурьмы и натриевых солей 1,3-дикетонатов

Таким же способом синтезированы β-дикетонаты гексакоординированной сурьмы с перфторфенильными радикалами (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbCl(L) [42].

Найдено, что диметоксид трифенилсурьмы реагирует с 1,3-дикетонами в присутствии триэтиламина с образованием соединений общей формулы Ph<sub>3</sub>Sb(OMe)L (схема 1.24) [41].

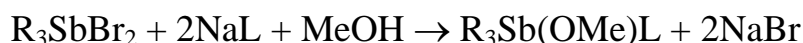


R = CH<sub>3</sub>, R' = CF<sub>3</sub>; R = R' = CH<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Схема 1.24 – Синтез комплекса (1,3-дикетонато)трифенилсурьмы из диметоксида трифенилсурьмы с 1,3-дикетонами в присутствии триэтиламина

Применяя аналогичную методику, авторы работы [43] расширили ряд соединений Ar<sub>3</sub>SbXL (Ar = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; X = Cl, Br, OMe; L – остаток ацетилацетона).

Использование в качестве исходных реагентов дибромид триорганилсурьмы и натриевых солей β-дикетона в смеси метилового спирта и бензола также позволило синтезировать соединения R<sub>3</sub>Sb(OMe)L, где L-бидентатный лиганд (схема 1.25) [44, 45].



R = Me, Ph; L = анион ацетилацетона

Схема 1.25 – Синтез β-дикетонатов метокси-триалкилсурьмы с использованием натриевых солей 1,3-дикетонатов

Сурьмаорганические соединения общей формулы R<sub>3</sub>SbXL получили Гоэл с сотр., используя μ-оксобис[(хлоро)трифенилсурьму] или оксид трифенилсурьмы и ацетилацетон (схема 1.26, 1.27) [46].

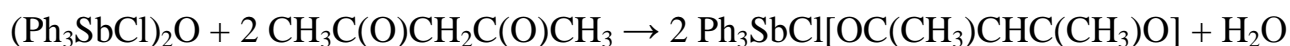


Схема 1.26 – Синтез хлороацетилацетона трифенилсурьмы из μ-оксобис[(хлоро)трифенилсурьму] и ацетилацетона

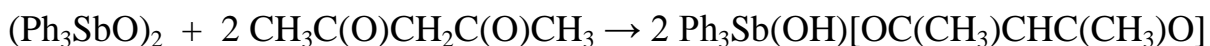


Схема 1.27 – Синтез гидроксиацетилацетоната трифенилсурьмы из оксида трифенилсурьмы и ацетилацетона

Впервые синтезировать подобные соединения предложил Гушин А.В, используя окислительный метод. Реакция трифенилсурьмы с ацетилацетоном и *трет*-бутилпероксидом (соотношение реагентов 1:1:1) протекает при комнатной температуре (бензол, 20 ч) (схема 1.28) [47].

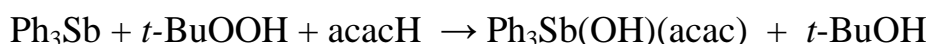


Схема 1.28 – Синтез гидроксиацетилацетоната трифенилсурьмы

Исходные вещества реагируют практически полностью, выход гидроксиацетилацетоната трифенилсурьмы достигает 90 %. При введении в реакцию избытка ацетилацетона не приводит к введению второй ацетилацетонатной группы в молекулу, что авторы связывают с неустойчивостью соединений с КЧ атома сурьмы, равным 7.

Гушиным были синтезированы хелатные соединения мостикового типа, путем окислительного метода из эквимолярных количеств триалкилсурьмы и соответствующего β-дикетона в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (толуол или бензол, 20 °С, 20 ч) (схема 1.29) [47].

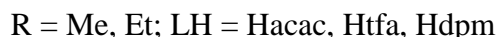
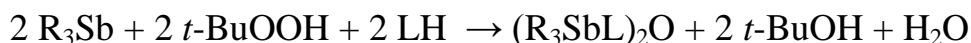


Схема 1.29 – Синтез хелатных соединений мостикового типа

Для проведения реакции использовали вакуумированные ампулы, выход продуктов составлял от 75 до 85 %. В качестве побочных веществ обнаружены следы оксидов триалкилсурьмы ( $\text{R}_3\text{SbO}$ )<sub>2</sub>.

Взаимодействие пивалоилтрифторацетона и трифторацетилацетона с трифенилсурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода приводит к образованию диолатных комплексов с выходом до 95 % (схема 1.30) [48].

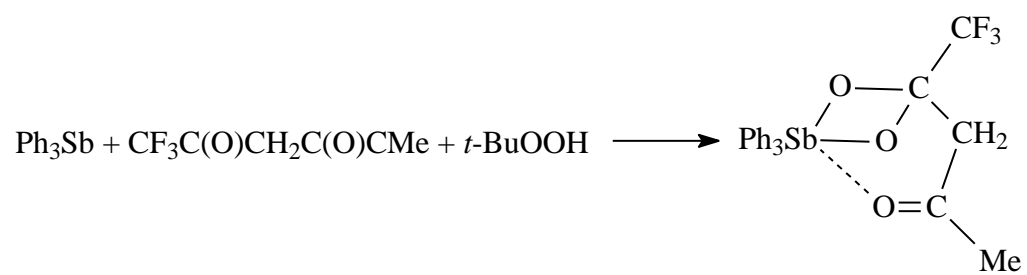


Схема 1.30 – Синтез диолатного комплекса 5,5,5-Трифтор-2-пентанон-4,4-диолато-трифенилсурьмы(V)

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

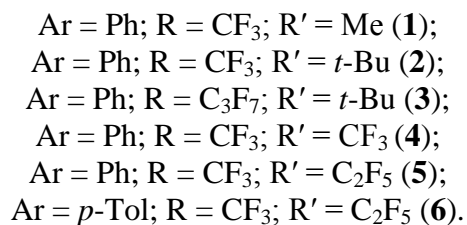
Как следует из литературного обзора,  $\beta$ -дикетонаты переходных металлов хорошо изучены и находят применение в различных областях. Сурьмаорганические  $\beta$ -дикетонатные комплексы пока не нашли широкого распространения, однако они представляют интерес благодаря своим структурным особенностям, обусловленным различным типом связывания лиганда с атомом металла. Для изучения способов получения и строения  $\beta$ -дикетонатов сурьмы нами были выбраны фторированные  $\beta$ -дикетоны, поскольку ранее реакции арильных соединений сурьмы с  $\beta$ -дикетонами, содержащими электроотрицательные заместители, не исследовались.

### 2.1 Синтез и строение $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы

Согласно литературным данным органические комплексы сурьмы с  $\beta$ -дикетонатными лигандами известны. Однако, строение и реакции пентаарилсурьмы изучены только с  $\beta$ -дикетонами, которые имеют в  $\alpha$ -положениях алкильные группы с практически одинаковой электроотрицательностью или заместители в  $\gamma$ -положении.

Объектами нашего исследования были  $\beta$ -дикетоны, содержащие в  $\alpha$ -положениях группы, электроотрицательность которых сильно различается.

Для синтеза  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы был выбран метод, основанный на реакции деарилрования пентаарилсурьмы  $\beta$ -дикетонами, которые, как известно, в енольной форме являются Н–О-кислотами (схема 2.1).



#### Схема 2.1 – Общая схема синтеза ацетилацетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и $\beta$ -дикетонов

Реакции проводили по следующей методике. Расчетное количество пентаарилсурьмы помещали в стеклянную ампулу, добавляли раствор  $\beta$ -дикетона в 5 мл бензола (мольное соотношение реагентов 1:1), ампулу запаивали и нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 – 10 минут, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. После появления кристаллов на стенках ампулу вскрывали, растворитель испаряли. При необходимости для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного исследования, твердый остаток перекристаллизовывали из смесей бензол : петролейный эфир, ацетонитрил : изопропиловый спирт или бензол : октан.

Стоит отметить, что условия синтеза  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы (температура, растворитель) существенно влияют на скорость реакции пентаарилсурьмы с  $\beta$ -дикетоном. Так, например, применение в качестве растворителей гексана или других алифатических углеводородов при комнатной температуре практически не приводит к синтезу  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы. С достаточно высокой скоростью эта же реакция протекает в полярном растворителе – тетрагидрофуране и более спокойно – в среде бензола или толуола, поэтому мы выбрали в качестве растворителя в указанных реакциях ароматические углеводороды.

Выходы и температуры плавления полученных  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Выходы и температуры плавления комплексов  $\text{Ar}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{O}]$ , полученных из пентаарилсурьмы и  $\beta$ -дикетонов (мольное соотношение 1:1)

№	Соединение			Т. пл., °С	Выход, %
	Ar	R	R'		
1	Ph	CF <sub>3</sub>	Me	170	77
2	Ph	CF <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu	183	92
3	Ph	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<i>t</i> -Bu	166	95
4	Ph	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	152	62*
5	Ph	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	142	87
6	<i>p</i> -Tol	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	139	56*

\* – приведен выход соединения после перекристаллизации

$\beta$ -Дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях, хуже в алифатических углеводородах.

Для синтезированных  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы были записаны и проанализированы ИК-спектры.

Строение первых синтезированных  $\beta$ -дикетонатных комплексов сурьмы было установлено на основании их ИК-спектров. Авторы [38], сравнивая ИК-спектры ацетилацетонатов сурьмы общей формулы  $\text{R}_n\text{SbCl}_{4-n}(\text{acac})_{(n-1-4)}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) и ацетилацетонатов металлов, сделали заключение об их сходстве в области  $1600 - 1500 \text{ см}^{-1}$ , где расположены интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей С–О и С–С  $\beta$ -дикетонатного хелатного лиганда. Был сделан вывод о том, что ацетилацетонаты сурьмы имеют такое же хелатное строение, как и аналогичные комплексы переходных металлов.

Следует отметить, что  $\beta$ -дикетонаты тетраарилсурьмы имеют более сложные спектры по сравнению с ИК-спектрами  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов, что объясняется наличием арильных заместителей у атома сурьмы.



Так, в ИК-спектрах комплексов **1** – **6** в области  $1650 - 1500 \text{ см}^{-1}$  вместо двух полос поглощения, как правило, наблюдается три, одну из которых ( $1575 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, следует отнести к характеристическим колебаниям арильных колец, расположенных при атоме сурьмы. Справедливость такого отнесения подтверждается тем, что положение этой полосы практически не зависит от природы  $\beta$ -дикетонатного лиганда.

Установлено, что в случае  $\beta$ -дикетонатов металлов с  $\alpha$ -заместителями более сложными, чем метильная группа, происходит значительное усложнение ИК-спектра за счет того, что появляются полосы поглощения, характерные для этих заместителей. Кроме того, при наличии ароматических  $\alpha$ -заместителей полосы поглощения, вызванные колебаниями по связям С–О и С–О, смещаются в низкочастотную область. Накамото объяснил такое смещение наличием сопряжения фенильного кольца и  $\beta$ -дикетонатного цикла [49].

Анализ ИК-спектров  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы, приведенных в публикациях, показывает, что положение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей С–С ( $1515 - 1520 \text{ см}^{-1}$ ), практически не меняется [50]. Более чувствительны к изменению окружения связи С–О в хелатном цикле. Так, в ИК-спектре ацетилацетоната тетрафенилсурьмы полоса колебания С–О-связей расположена при  $1564 \text{ см}^{-1}$  [51]. При замене метильных групп в дикетоне на фенильные указанная полоса в комплексе смещается в низкочастотную область спектра ( $1532 \text{ см}^{-1}$ ) [51].

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы **1** – **6** представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы  $\text{Ar}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{O}]$

№	Соединение			$\nu(\text{Sb}-\text{O}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{Sb}-\text{C}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{C}),$ $\text{см}^{-1}$
	Ar	R	R'				
<b>1</b>	Ph	$\text{CF}_3$	Me	455	561	1614	1527
<b>2</b>	Ph	$\text{CF}_3$	<i>t</i> -Bu	457	572	1618	1510
<b>3</b>	Ph	$\text{C}_3\text{F}_7$	<i>t</i> -Bu	459	574	1616	1501
<b>4</b>	Ph	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_3$	453	579	1643	1521
<b>5</b>	Ph	$\text{CF}_3$	$\text{C}_2\text{F}_5$	453	579	1641	1518
<b>6</b>	<i>p</i> -Tol	$\text{CF}_3$	$\text{C}_2\text{F}_5$	484	583	1653	1520

Как следует из таблицы 2.2, в ИК-спектрах комплексов **1** – **6** полосы поглощения связей С–С находятся в узком интервале значений ( $1501 - 1527 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующем литературным данным. Введение фторированного заместителя в  $\alpha$ -положение дикетона приводит к заметному смещению полосы, характеризующей колебания связей С–О, в высокочастотную область (соединения **1** – **3**) по сравнению с указанной полосой в спектре ацетилацетоната

тетрафенилсурьмы ( $1564 \text{ см}^{-1}$  [51]). Еще большее смещение этой полосы наблюдается при наличии двух фторированных групп в  $\beta$ -дикетоне (соединения **4 – 6**).

Кроме того, в спектрах комплексов **1 – 5** имеют место полосы поглощения, характеризующие колебания связей Sb–O ( $453 – 459 \text{ см}^{-1}$ ) и Sb–C ( $561 – 579 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре **6** аналогичные полосы несколько смещены в высокочастотную область ( $484$  и  $583 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

Согласно литературному обзору, известно о синтезе достаточно большого ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов сурьмы, однако, структурно охарактеризованы только немногие из них с ацетилацетонатными лигандами:  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_2[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$  [ 52 , 53 ],  $\text{MeCl}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$ ,  $\text{Me}_2\text{Br}_2\text{Sb} [\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$  [52],  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CXC}(\text{Me})\text{O}]$ , где X – H [54], Cl [55], Et, All [ 56 ], Ph [ 57 , 58 ], SBU [58] и дибензоилметаната тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O}]$  [51].

Существование у атома сурьмы незаполненных *d*-орбиталей с низкой энергией обуславливает его акцепторные свойства для пар электронов, предоставляемых различными донорными молекулами или внутримолекулярными донорными центрами. В  $\beta$ -дикетонатах органилсурьмы(V) проявляется такой тип связывания металл – лиганд, и координационное число атома сурьмы возрастает до 6.

Анализ геометрических характеристик установленных структур позволил выявить некоторые зависимости прочности связывания лиганда, распределения электронной плотности в хелатном цикле и искажения октаэдрического полиэдра центрального атома от природы заместителей при атоме сурьмы и  $\gamma$ -заместителя ацетилацетона [59].

Нами впервые синтезированы  $\beta$ -дикетонаты тетраарилсурьмы с различными заместителями в  $\alpha$ -положениях дикетона, поэтому интересно было установить их строение и выявить особенности координации лиганда на атом сурьмы.

Были установлены кристаллические и молекулярные структуры комплексов **1, 2, 3, 4, 5**. По данным РСА, в кристаллах комплексов **1, 4, 5** содержится по два типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых несколько отличаются друг от друга. В тексте будут приведены значения длин связей и валентных углов одной из молекул. Атомы сурьмы в комплексах **1 – 5** имеют искаженную октаэдрическую координацию с хелатным циклом в экваториальном положении (рис. 2.1 – 2.5).

Основные геометрические параметры молекул  $\beta$ -дикетонатов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{O}]$  **1 – 5** приведены в таблице 2.3.

Аксиальные углы CSbC сильно искажены и равны  $158,26(14)^\circ$ ,  $157,90(9)^\circ$ ,  $157,75(15)^\circ$ ,  $151,8(3)^\circ$ ,  $151,6(3)^\circ$  в **1 – 5** соответственно. Диагональные углы CSbO в экваториальной плоскости составляют  $164,70(12)^\circ$ ,  $168,05(12)^\circ$  (**1**);  $165,47(9)^\circ$ ,  $167,37(7)^\circ$  (**2**);  $164,96(14)^\circ$ ,  $169,66(13)^\circ$  (**3**);  $164,7(3)^\circ$ ,  $166,4(3)^\circ$  (**4**);  $165,2(2)^\circ$ ,  $165,6(2)^\circ$  (**5**). Суммы углов в экваториальных плоскостях равны  $360^\circ$  в пределах погрешности эксперимента. Шестичленные металлоциклы  $[\text{SbO}_2\text{C}_3]$  искажены

таким образом, что плоскости двух полуциклов  $[O_2Sb]$  и  $[O_2C_3]$  образуют углы  $154,5^\circ$ ,  $160,5^\circ$ ,  $159,5^\circ$ ,  $163,1^\circ$ ,  $163,1^\circ$ , т.е. имеет место перегиб по диагонали O–O.

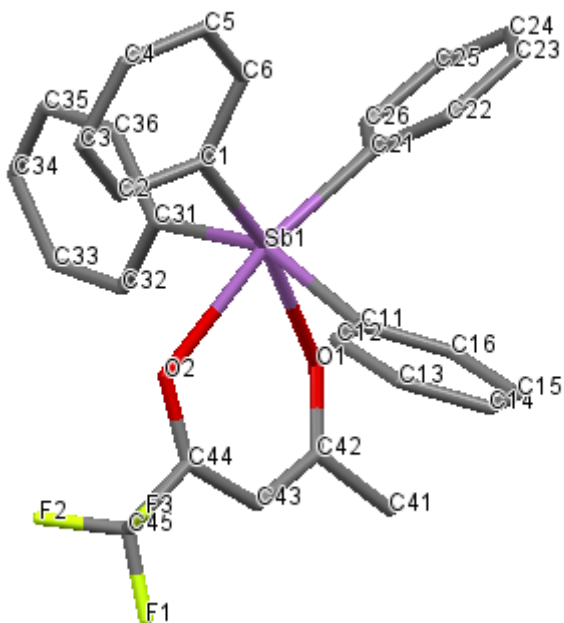


Рисунок 2.1 – Строение комплекса 1

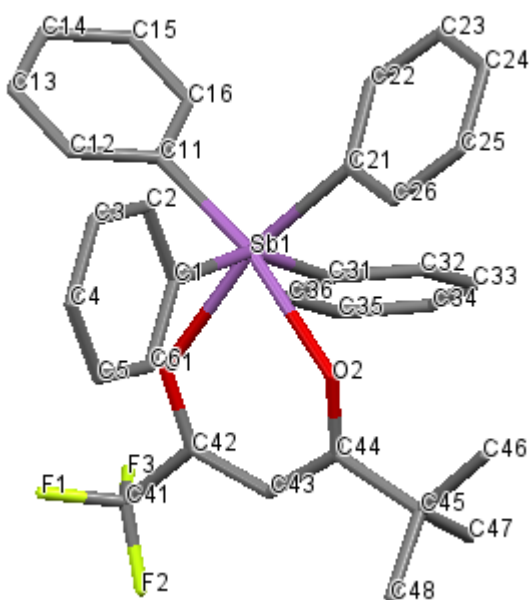


Рисунок 2.2 – Строение комплекса 2

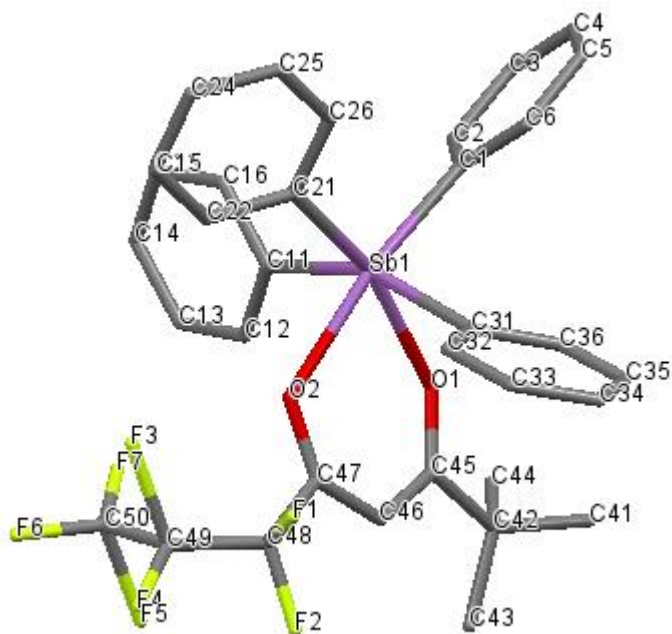


Рисунок 2.3 – Строение комплекса **3**

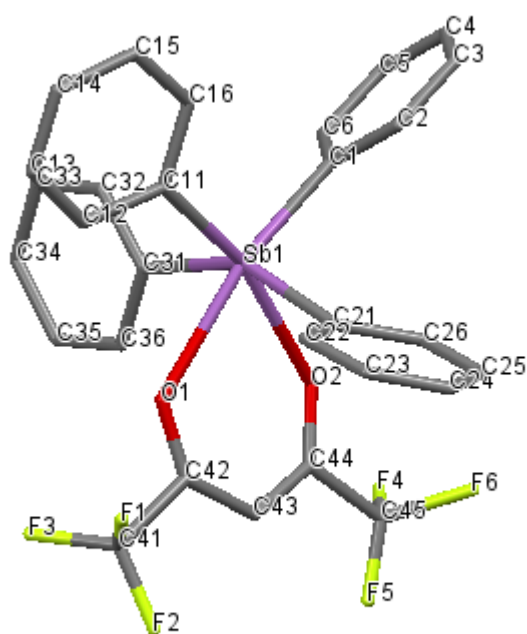


Рисунок 2.4 – Строение комплекса **4**

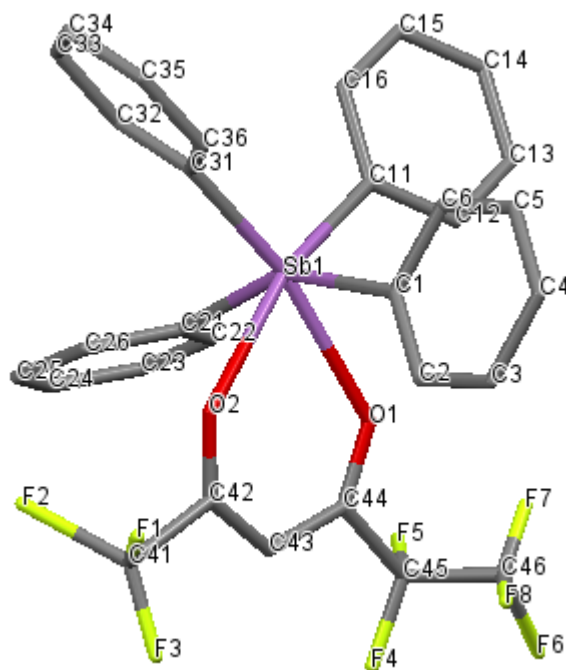


Рисунок 2.5 – Структура комплекса **5**

Таблица 2.3 – Основные геометрические параметры молекул  $\beta$ -дикетонатов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{O}]$

№	R	R'	$d$ Sb–O, Å	$D$ Sb–C <sub>a</sub> , Å	$d$ Sb–C <sub>o</sub> , Å	$\varphi$ C <sub>a</sub> SbC <sub>a</sub> град	$\varphi$ OSbC <sub>o</sub> град	$d$ O–C, Å	$d$ C–C, Å
<b>1a</b>	CF <sub>3</sub>	Me	2,358(3)	2,142(4)	2,142(4)	158,26(1)	168,05(1)	1,270(5)	1,397(6)
			2,333(3)	2,154(4)	2,150(4)		164,70(1)	1,274(5)	1,378(6)
<b>1б</b>	CF <sub>3</sub>	Me	2,331(3)	2,151(4)	2,144(4)	157,92(1)	166,42(1)	1,271(5)	1,404(6)
			2,338(3)	2,157(4)	2,164(4)		167,15(1)	1,261(5)	1,375(6)
<b>2</b>	CF <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu	2,306(2)	2,149(2)	2,144(2)	157,90(9)	165,47(9)	1,271(3)	1,378(3)
			2,339(2)	2,154(2)	2,160(2)		167,37(7)	1,256(3)	1,426(3)
<b>3</b>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<i>t</i> -Bu	2,376(3)	2,160(4)	2,154(4)	157,75(2)	169,66(1)	1,254(5)	1,420(6)
			2,289(3)	2,143(4)	2,142(4)		164,96(1)	1,263(5)	1,370(6)
<b>4a</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2,503(7)	2,135(9)	2,141(9)	151,8(3)	166,4(3)	1,237(12)	1,400(18)
			2,457(7)	2,146(1)	2,130(9)		164,7(3)	1,232(13)	1,380(17)
<b>4б</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2,527(7)	2,139(9)	2,145(1)	150,8(3)	165,7(3)	1,228(13)	1,41(2)
			2,468(8)	2,131(9)	2,130(9)		165,8(3)	1,227(16)	1,39(2)
<b>5a</b>	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	2,510(5)	2,149(6)	2,140(6)	151,6(3)	165,6(2)	1,241(10)	1,394(14)
			2,468(5)	2,154(7)	2,163(7)		165,2(2)	1,218(10)	1,411(15)
<b>5б</b>	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	2,527(6)	2,137(7)	2,139(6)	151,1(3)	165,5(2)	1,250(11)	1,390(12)
			2,488(6)	2,143(6)	2,148(7)		166,4(2)	1,254(12)	1,403(19)

Длины четырех связей Sb–C в **1** – **5** изменяются в интервалах 2,142(4) – 2,164(4) Å, 2,144(2) – 2,160(2) Å, 2,142(4) – 2,160(4) Å, 2,130(9) – 2,146(10) Å,

2,140(6) – 2,163(7) Å. Лиганды проявляют анизобидентатный характер координации: расстояния Sb–O(1) и Sb–O(2) равны 2,358(3), 2,333(3) Å; 2,306(2), 2,339(2) Å; 2,376(3), 2,289(3) Å; 2,456(7), 2,503(7) Å; 2,468(5), 2,510(5) Å в **1** – **5** соответственно. Связи O(1)–C и O(2)–C в циклах тоже различаются: 1,270(5), 1,274(5) Å (**1**); 1,271(3), 1,256(3) Å (**2**); 1,254(5), 1,263(5) Å (**3**); 1,232(13), 1,237(12) Å (**4**); 1,218(10), 1,241(11) Å (**5**); как и связи C–C (1,378(6), 1,397(6) Å); 1,378(3), 1,426(3) Å; 1,370(6), 1,420(6) Å; 1,380(17), 1,400(18) Å; 1,394(14), 1,411(15) Å в **1** – **5** соответственно.

Интересно отметить, что в хелатных металлоциклах комплексов **1** – **3**, **5** с различными заместителями в  $\alpha$ -положениях дикетона более короткая связь Sb–O всегда наблюдается с тем атомом кислорода, который расположен ближе к более электроотрицательному заместителю, при этом связь O–C несколько удлиняется, а связь C–C – укорачивается.

Анализ структурных данных соединений **1** – **5** показывает, что в целом координационный полиэдр атома сурьмы остается таким же, как и в ранее исследованных  $\beta$ -дикетонатах сурьмы(V). Основным отличием является ослабление прочности связывания лигандов с атомом металла (удлинение связей Sb–O), что можно объяснить уменьшением их донорной способности при введении электроотрицательных заместителей. Наименее прочно лиганды связаны в комплексах **4** и **5**, в которых оба  $\alpha$ -положения заняты фторированными алкильными группами.

Кроме того, если в ранее структурно охарактеризованных  $\beta$ -дикетонатах сурьмы(V) расстояния C–O в металлоциклах изменялись в интервале 1,266 – 1,284 Å, то в комплексах **1** – **5** этот интервал составляет 1,218(10) – 1,271(3) Å. Наиболее короткие связи C–O наблюдаются в молекулах **4** и **5** с двумя фторированными группами (1,218(10) – 1,254(3) Å). Отметим, что такое укорочение связей коррелирует со смещением полосы поглощения этой группы в ИК-спектрах в высокочастотную область.

## 2.2 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с фторированными $\beta$ -дикетонами

В литературе описаны реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с  $\beta$ -дикетонами в присутствии окислителя. Установлено, что при проведении реакций в одинаковых условиях продуктами являются соединения с различным строением в зависимости от природы  $\beta$ -дикетонатного лиганда. Так, использование в реакции с трифенилсурьмой ацетилацетона приводит к синтезу (гидроксо)ацетилацетоната тетрафенилсурьмы. Присутствие в  $\beta$ -дикетонатном лиганде сильной электроноакцепторной группы CF<sub>3</sub> (в трифторацетилацетоне и пивалоилтрифторацетоне) приводит к образованию комплексов, в которых лиганд является тридентатным [48, 60]. Авторами статей было показано, что в реакциях в качестве окислителя могут использоваться как пероксид водорода, так и *трет*-бутилгидропероксид, что не оказывает влияния на выход образующегося продукта и не меняет схему реакции.

Нами были исследованы реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с фторированными β-дикетонами.

Реакции проводили по следующей методике. Трифенилсурьму (три(*пара*-толил)сурьмы, три(*мета*-толил)сурьмы, три(*орто*-толил)сурьмы) растворяли в 20 мл диэтилового эфира (бензола), затем прибавляли расчетное количество β-дикетона и *трет*-бутилгидропероксида. Мольное соотношение реагентов 1:1:1. После испарения растворителя проводили перекристаллизацию продукта из смеси бензол : петролейный эфир, ацетонитрил : изопропиловый спирт или бензол : октан в соотношении 5:1.

Реакция трифенилсурьмы с трифторацетилацетоном в указанных условиях протекает по схеме 2.2 с образованием комплекса **7**.

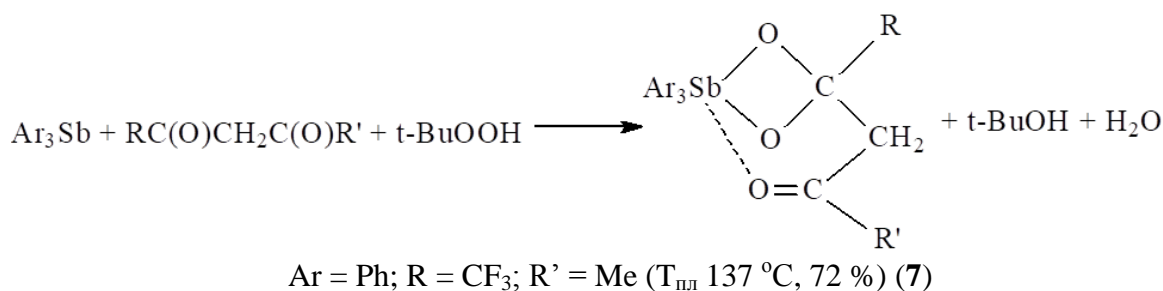


Схема 2.2 – Синтез 5,5,5-трифтор-2-пентанон-4,4-диолато-трифенилсурьмы(V)

Комплекс **7** был выделен с выходом 72 %. Его температура плавления (137 °C) и ИК-спектр совпадали с аналогичными характеристиками комплекса, полученного ранее [48]. В ИК-спектре комплекса **7** имеет место интенсивная полоса поглощения C=O-группы при 1688 см<sup>-1</sup>, которая значительно смещена в высокочастотную область относительно такой же полосы в спектре соединения **1** (1614 см<sup>-1</sup>), полоса поглощения связей C=C в спектре отсутствует. Колебания связей Sb–O и Sb–C, характеризуются сигналами при 457 и 552 см<sup>-1</sup> соответственно.

По данным РСА, атом сурьмы в **7** связан с тремя фенильными группами, а также с дикетонатным лигандом через два атома кислорода (рис. 2.6).

Расстояние Sb(1)···O(3) 2,707(2) Å является значительно меньшим, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O 3,70 Å [61], что доказывает участие карбонильного атома кислорода во взаимодействии с атомом металла. Координация атома сурьмы является искаженной октаэдрической с атомами O(3) карбонильной группы и C(21) фенильной группы в аксиальных положениях. Экваториальное положение занимают атомы углерода фенильных радикалов C(1), C(11) и два атома кислорода диолатного цикла O(1), O(2). Фрагмент C(1)C(11)O(1)O(2) является практически плоским. Отклонение атомов кислорода от средней плоскости составляет 0,034 Å, атомов углерода 0,023 Å. Атом металла выступает на 0,42 Å из этой плоскости в сторону C(21) атома, что приводит к увеличению углов C(21)SbO(1), C(21)SbO(2), C(21)SbC(1), C(21)SbC(11) (100,09(6)° – 103,29(6)°) по сравнению с теоретическим значением 90° для

правильного октаэдра. Угол, составленный связями атома сурьмы с аксиальными группами C(21)Sb(1)O(3) равен  $171,79(5)^\circ$ .

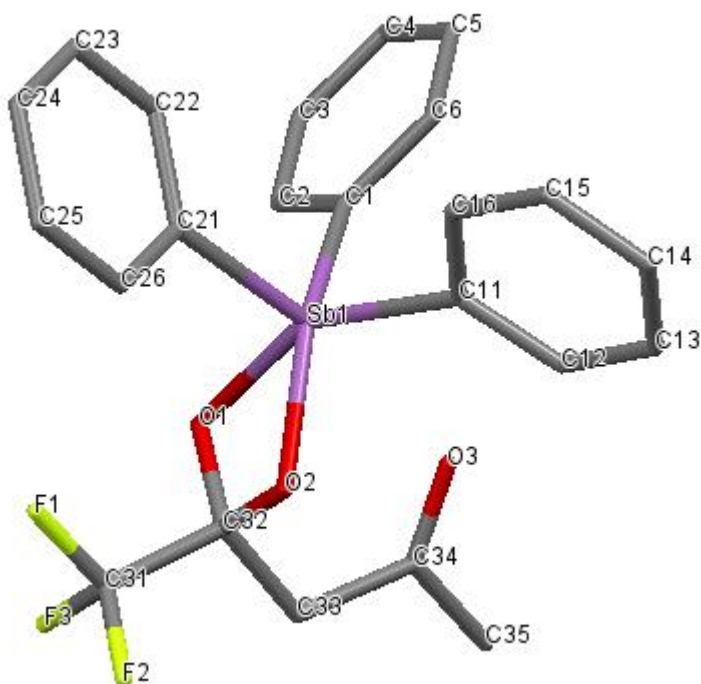


Рисунок 2.6 – Строение комплекса **7**

Расстояния Sb–C (Sb–C(1) 2,122(2) Å, Sb–C(11) 2,149(2) Å, Sb–C(21) 2,117(2) Å) лежат в узком интервале значений. Связи Sb–O(1) (2,066(1) Å) и Sb–O(2) (2,030(1) Å) несколько различаются.

Связи C(31)–C(32), C(32)–C(33) (1,536(2), 1,531(2) Å) в 5,5,5-трифтор-2-пентанон-4,4-диолато-лиганде соединения **7** длиннее связей C(33)–C(34), C(34)–C(35) (1,502(3) – 1,501(3) Å), что соответствует средним значениям длин связей C( $sp^3$ )–C( $sp^3$ ), C( $sp^3$ )–C( $sp^2$ ) в сходных органических соединениях [62]. Расстояние C(34)–O(3) (1,223(2) Å) близко к длине двойной связи C=O группы кетонов 1,210 Å [62].

Четырехчленный металлоцикл Sb(1)O(1)C(32)O(2) не является плоским. Атом C(32) имеет искаженную тетраэдрическую конфигурацию (валентные углы  $105,8(1)$ – $111,6(1)^\circ$ ). Особенностью является укороченное расстояние Sb...C(32), составляющее 2,549(2) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и C равна 3,90 Å [61]), что можно объяснить «жесткой» структурой фрагмента.

Однако при введении в реакцию пивалоилтрифторацетона (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександиона) вместо ожидаемого продукта с температурой плавления  $113^\circ\text{C}$ , описанного в [48], строение которого аналогично комплексу **7**, нами было выделено соединение с температурой плавления значительно выше ( $212^\circ\text{C}$ ). В ИК-спектре полученного соединения присутствовала одна интенсивная полоса поглощения ( $1713\text{ см}^{-1}$ ), расположенная в области, характерной для карбонильных групп. На основании проведенных рентгеноструктурных исследований было установлено, что продукт представляет собой биядерное



соединение, в котором атомы сурьмы связаны мостиковым атомом кислорода  $[\text{Ph}_3\text{SbOC(O)CF}_3]_2\text{O}$  (**8**).

$\mu_2$ -Оксо-бис(трифторацетатотрифенилсурьма) ранее была синтезирована из  $\mu_2$ -оксо-бис(бромотрифенилсурьмы) и трифторуксусной кислоты в присутствии триэтиламина [63]. Температура плавления и ИК-спектр соединения (**8**) полностью идентичны характеристикам, приведенным в работе [63]. Так, в ИК-спектре (**8**) присутствуют, кроме полосы  $1713\text{ см}^{-1}$ , сигналы при  $1437\text{ см}^{-1}$  и  $741\text{ см}^{-1}$ , отнесенные авторами [63] к симметричным валентным колебаниям группы  $\text{CO}_2$  и фрагмента  $\text{Sb-O-Sb}$  соответственно.

Образование  $\mu_2$ -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьмы), очевидно, можно объяснить тем, что в условиях реакции исходный 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион подвергается окислению *трет*-бутилгидропероксидом с образованием карбоновых кислот ( $\text{CF}_3\text{C(O)OH}$  и  $t\text{-BuC(O)OH}$ ). Такие превращения  $\beta$ -дикетонов описаны в работе [64]. При изучении окисления ряда  $\beta$ -дикетонов различного строения пероксидом водорода, авторам удалось выделить промежуточный комплекс, в состав которого входит пероксидный мостик. На основании тщательного изучения продуктов окисления была предложена схема последовательных превращений (схема 2.3):

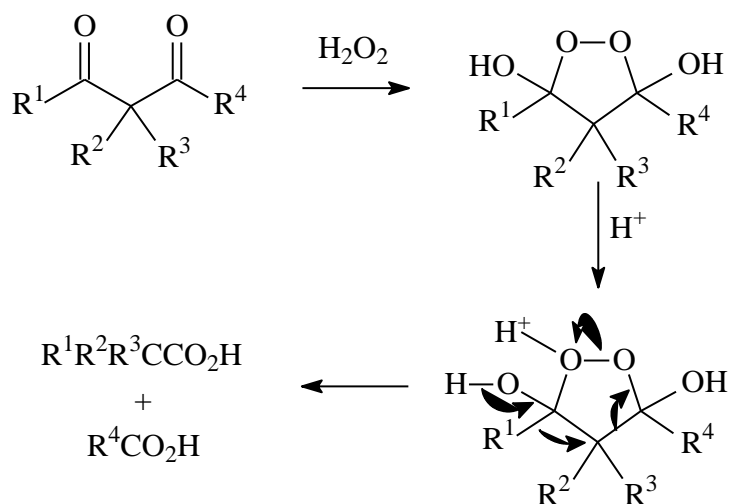


Схема 2.3 – Окисление  $\beta$ -дикетонов пероксидом водорода

Можно предположить, что в условиях реакции, проводимой нами, протекают аналогичные реакции (схема 2.4).

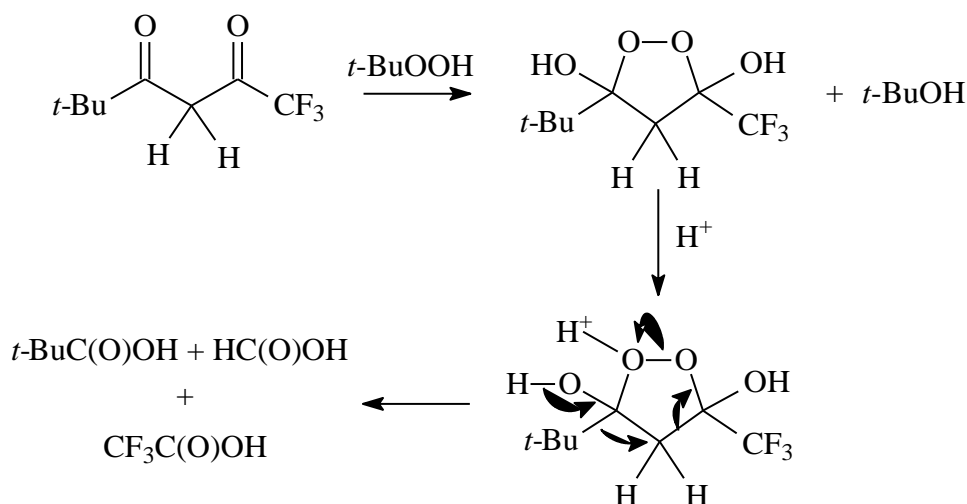


Схема 2.4 – Схема окисления пивалоилтрифторацетона *трет*-бутилгидропероксидом

Далее в реакции принимает участие более сильная трифторуксусная кислота (схема 2.5).

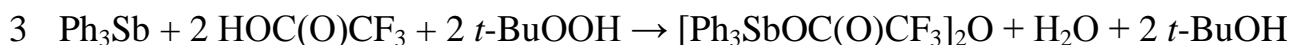


Схема 2.5 – Синтез  $\mu_2$ -оксо-бис(трифторацетатотрифенилсурьмы)

Отметим, что в результате реакции три(*орто*-толил)сурьмы с 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида нами также была выделена  $\mu_2$ -оксо-бис[трифторацетатотри(*орто*-толил)сурьма] (**9**) в виде оранжевого порошка с температурой плавления 149 °С. Выход составил 55 % (схема 2.6).

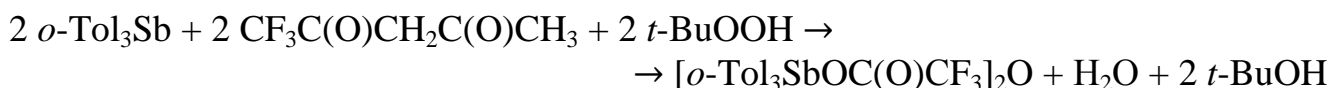


Схема 2.6 – Синтез  $\mu_2$ -оксо-бис[трифторацетатотри(*орто*-толил)сурьмы]

ИК-спектр соединения **9** похож на спектр соединения **8**. Так, в спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения С=О-группы при 1709  $\text{см}^{-1}$ , полосы 1450  $\text{см}^{-1}$  и 748  $\text{см}^{-1}$  относятся к симметричным валентным колебаниям группы  $\text{CO}_2$  и фрагмента  $\text{Sb-O-Sb}$  соответственно.

В результате взаимодействия триарилсурьмы с  $\beta$ -дикетонами, содержащими два фторированных заместителя в  $\alpha$ -положениях, также были выделены биядерные карбоксилаты триарилсурьмы с мостиковым атомом кислорода, (схема 2.7) содержащие различные карбоксильные группы.



Ar = Ph; R = CF<sub>3</sub>; R' = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (T<sub>пл</sub> 168 °C, 77 %) (**10**);  
 Ar = *m*-Tol; R = CF<sub>3</sub>; R' = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (T<sub>пл</sub> 154 °C, 67 %) (**11**).

Схема 2.7 – Синтез  $\mu_2$ -Оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьмы)

Карбоксилаты триарилсурьмы ангидридного строения, содержащие асимметричные карбоксилатные лиганды, получены и структурно охарактеризованы нами впервые.

По данным рентгеноструктурного анализа, молекулы соединений **8**, **10**, **11** имеют угловое строение центрального фрагмента с углами при мостиковом атоме кислорода 141,17(18)°, 141,6(3)°, 143,75(16)° соответственно (рис. 2.7 – 2.9). Атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с мостиковым атомом кислорода и атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальных положениях; в экваториальных позициях расположены атомы углерода арильных радикалов. Основные геометрические параметры молекул **8**, **10**, **11** приведены в таблице 2.4.

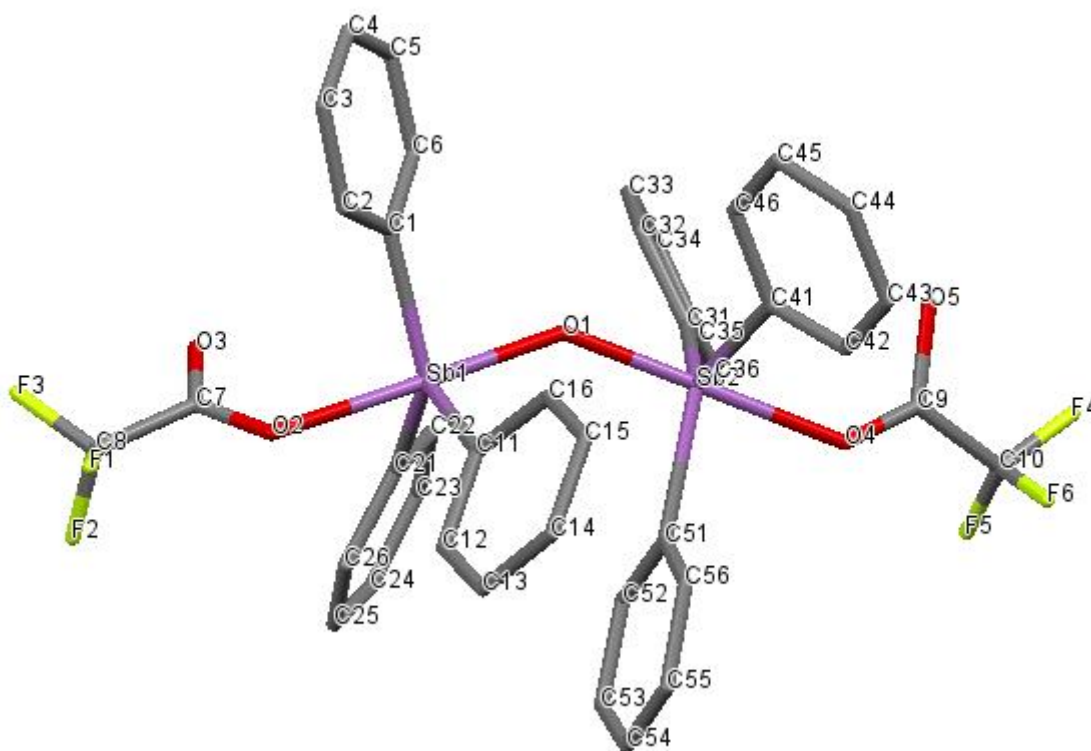


Рисунок 2.7 – Строение комплекса **8**

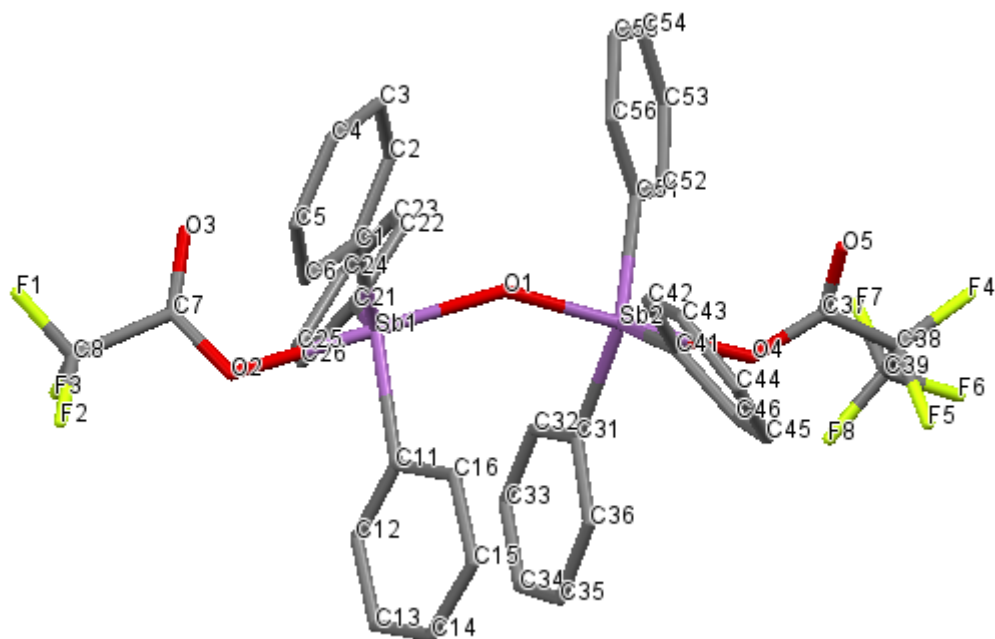


Рисунок 2.8 – Строение комплекса **10**

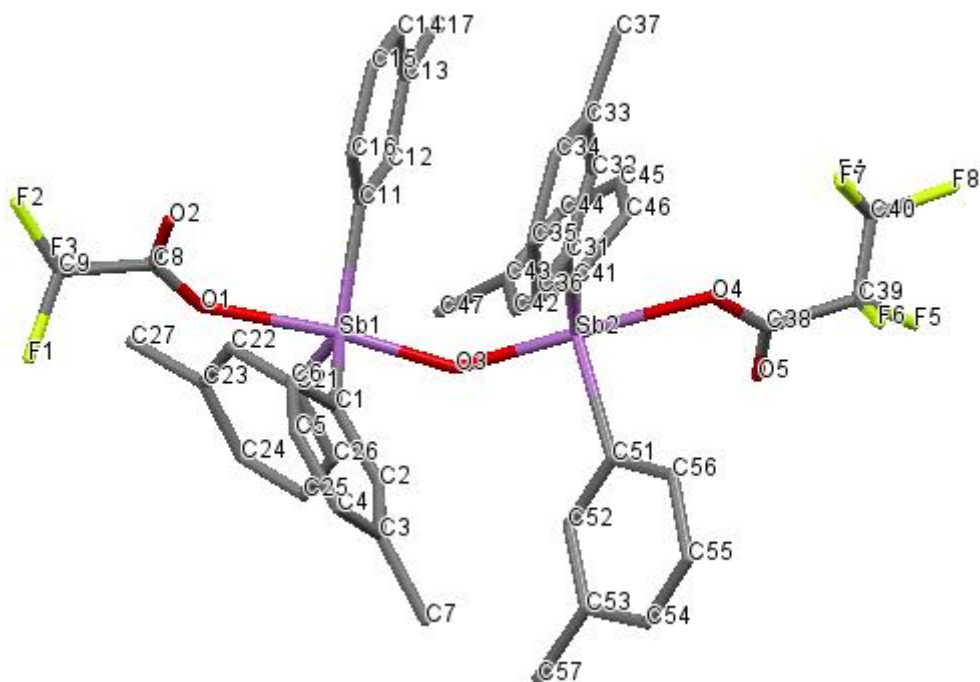


Рисунок 2.9 – Строение комплекса **11**

Таблица 2.4 – Основные геометрические параметры молекул  $Ar_3[RC(O)O]SbOSb[OC(O)R']Ar_3$

№	$d$ Sb–C, Å	$d$ Sb–O <sub>м</sub> , Å	$d$ Sb–O <sub>т</sub> , Å	$d$ C–O $d$ C=O, Å	$\varphi$ O <sub>т</sub> SbO <sub>м</sub> , град	$\varphi$ CSbC, град	$\varphi$ SbOSb, град
<b>8</b>	2,123(6) 2,144(5)	1,966(3) 1,901(3)	2,224(4) 2,149(5)	<u>1,253(7)</u> 1,231(7); <u>1,093(10)</u> 1,321(12)	178,8(2) 178,1(2)	106,7(2) 123,1(2); 125,7(2) 129,3(2); 115,2(3) 117,7(2)	141,17(18)
<b>10</b>	2,130(9) 2,143(10)	1,969(6) 1,907(6)	2,215(7) 2,174(7)	<u>1,268(12)</u> 1,228(13); <u>1,24(2)</u> 1,192(17)	178,7(3) 178,5(3)	107,6(4) 129,4(4); 121,9(4) 125,0(4); 115,3(4) 118,2(4)	141,6(3)
<b>11</b>	2,106(4) 2,099(4)	1,956(3) 1,971(3)	2,255(3) 2,219(3)	<u>1,264(7)</u> 1,193(9); <u>1,247(6)</u> 1,204(7)	172,88(12) 178,34(13)	116,71(18) 119,35(15); 120,43(19) 122,43(19); 114,36(17) 124,12(18)	143,75(16)

Значения валентных углов при атомах сурьмы имеют значения: аксиальные углы O<sub>т</sub>SbO<sub>м</sub> 178,78(15)°, 178,1(2)° (**8**); 178,7(3)°, 178,5(3)° (**10**); 172,88(12)°, 178,34(13)° (**11**); углы в экваториальных плоскостях CSbC 106,7(2)°, 123,1(2)°, 125,7(2)°, 129,33(19)°, 115,2(3)°, 117,7(2)° (**8**); 107,6(4)°, 129,4(4)°, 121,9(4)°, 125,0(4)°, 115,3(4)°, 118,2(4)° (**10**); 116,71(18)°, 119,35(15)°, 120,43(19)°, 122,43(19)°, 114,36(17)°, 124,12(18)° (**11**) – свидетельствуют о том, что их тригонально-бипирамидальная координация искажена незначительно. Связи Sb–C в фенильных комплексах **8** и **10** (2,123(6), 2,144(5) Å и 2,130(9), 2,143(10) Å) длиннее, чем в *meta*-толильном комплексе **11** (2,099(4), 2,106(4) Å).

Расстояния Sb–O<sub>м</sub> с мостиковым атомом кислорода (1,901(3) – 1,971(3) Å) во всех комплексах короче, чем Sb–O<sub>т</sub> с терминальным атомом кислорода (2,149(5) – 2,255(3) Å). Отметим, что в молекулах **10** и **11** связь Sb–O<sub>т</sub> более длинная с менее электроотрицательной трифторацетатной группой (2,174(7) и 2,219(3) Å).

Как и в большинстве органических соединений сурьмы с карбоксилатными лигандами, в молекулах **8**, **10**, **11** наблюдаются внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и атомами кислорода карбонильных групп (расстояния Sb⋯O=C составляют 3,138(4), 3,381(9) Å; 3,174(8), 3,421(10) Å; 3,803(6), 3,316(7) Å соответственно).

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Исходные вещества и вспомогательные реактивы

В работе использованы следующие соединения сурьмы: пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, трифенилсурьма, три(*пара*-толил)сурьма, три(*мета*-толил)сурьма, три(*орто*-толил)сурьма, синтезированные в лаборатории элементоорганических соединений по методикам, описанным в [65]. Температуры плавления соединений приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Температуры плавления соединений сурьмы [66]

Соединение	Т. пл., °С
Пентафенилсурьма	170
пента( <i>пара</i> -толил)сурьма	198
Трифенилсурьма	52
три( <i>пара</i> -толил)сурьма	127
три( <i>мета</i> -толил)сурьма	137
три( <i>орто</i> -толил)сурьма	102

В работе использованы  $\beta$ -дикетоны, произведенные фирмами Alfa Aesar и Sigma-Aldrich: 1,1,1-трифтор-2,4-пентандион, 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион, 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандион, гексафторацетилацетон, 1,1,1,5,5,6,6-октафторо-2,4-гександион.

В роли окислителя использован 70 %-ный водный раствор *трет*-бутилгидропероксида.

В работе использованы органические растворители марки ХЧ: бензол, петролейный эфир, ацетонитрил, изопропиловый спирт, октан, диэтиловый эфир. Перед применением растворители предварительно очищали и осушали по стандартным методикам.

#### 3.2 Методы исследования

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках из KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Quest (Mo K<sub>α</sub> - излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus. Определение и уточнение структур выполнено в программах SHELXL/PC и OLEX2. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

### 3.3 Методы измерения физических характеристик комплексов

Для определения температуры плавления или разложения полученных комплексов использовали приборы Stuart SMP-30 и SMP-40. Погрешность измерения температуры, °С – ±1.

### 3.4 Синтез β-дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетонатов

**Ph<sub>4</sub>Sb[OC(CF<sub>3</sub>)CHC(Me)O] (1).** 0,3 г (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и раствор 0,092 г (0,6 ммоль) 98 %-ного 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси изопропилового спирта и петролейного эфира (5:1). Получили 0,326 г (77 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 170 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>): 1614, 1576, 1526, 1479, 1431, 1362, 1285, 1225, 1196, 1184, 1148, 1134, 1063, 997, 856, 793, 741, 694, 561.

Кристаллы C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub> ( $M = 1166,46$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии P2<sub>1</sub>/c,  $a = 11,254(6)$  Å,  $b = 18,268(9)$  Å,  $c = 25,038(19)$  Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,334(19)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 5148(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{ввч}} = 1,505$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 156315 отражений ( $5,74^\circ \leq 2\Theta \leq 62,1^\circ$ ), 16407 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,1303$  и  $R_w = 0,1089$  (по всем рефлексам).

**Ph<sub>4</sub>Sb[OC(CF<sub>3</sub>)CHC(*t*-Bu)O] (2).** 0,3 г (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и раствор 0,122 г (0,6 ммоль) 95 %-ного 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександиона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли. Получили 0,343 г (92 %) желтых кристаллов **2** с т. пл. 183 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>): 1618, 1599, 1510, 1447, 1431, 1294, 1250, 1194, 1161, 1136, 1103, 735, 696, 457.

Кристаллы C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Sb ( $M = 625,31$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии P-1,  $a = 9,507(3)$  Å,  $b = 10,110(3)$  Å,  $c = 16,578(8)$  Å,  $\alpha = 77,086(19)^\circ$ ,  $\beta = 80,349(15)^\circ$ ,  $\gamma = 68,103(10)^\circ$ ,  $V = 1434,8(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{ввч}} = 1,447$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 125898 отражений ( $6,1^\circ \leq 2\Theta \leq 82,8^\circ$ ), 19195 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,1234$  и  $R_w = 0,1389$  (по всем рефлексам).

**Ph<sub>4</sub>Sb[OC(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)CHC(*t*-Bu)O] (3).** 0,3 г (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и раствор 0,178 г (0,6 ммоль) 98 %-ного 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандиона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление

кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1). Получили 0,410 г (95 %) бесцветных кристаллов **3** с т. пл. 166 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1616, 1595, 1501, 1433, 1348, 1231, 1142, 1067, 1022, 959, 833, 800, 731, 696, 575, 538, 459.

Кристаллы  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{F}_7\text{Sb}$  ( $M = 725,33$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии  $Pbca$ ,  $a = 9,934(4)$  Å,  $b = 19,320(7)$  Å,  $c = 33,570(15)$  Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 6443(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,496$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 79024 отражений ( $6^\circ \leq 2\theta \leq 52,86^\circ$ ), 6608 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0710$  и  $R_w = 0,1105$  (по всем рефлексам).

**Ph<sub>4</sub>Sb[OC(CF<sub>3</sub>)CHC(CF<sub>3</sub>)O] (4).** 0,3 г (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и раствор 0,126 г (0,6 ммоль) 98 %-ного гексафторацетилацетона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси бензола и петролейного эфира (5:1). Получили 0,467 г (62 %) бесцветных кристаллов **4** с т. пл. 151 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1643, 1576, 1547, 1522, 1474, 1433, 1334, 1258, 1206, 1144, 1082, 1020, 997, 795, 733, 694, 664, 579, 453.

Кристаллы  $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Sb}_2$  ( $M = 1274,42$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии  $P-1$ ,  $a = 11,28(2)$  Å,  $b = 16,11(2)$  Å,  $c = 16,72(3)$  Å,  $\alpha = 75,17(5)^\circ$ ,  $\beta = 78,88(9)^\circ$ ,  $\gamma = 89,39(6)^\circ$ ,  $V = 2880(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,470$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 44640 отражений ( $5,7^\circ \leq 2\theta \leq 47,8^\circ$ ), 8401 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0805$  и  $R_w = 0,2123$  (по всем рефлексам).

**Ph<sub>4</sub>Sb[OC(CF<sub>3</sub>)CHC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)O] (5).** 0,3 г (0,6 ммоль) пентафенилсурьмы и раствор 0,170 г (0,06 ммоль) 90 %-ного 1,1,1,5,5,6,6-октафторо-2,4-гександиона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1). Получили 0,708 г (87 %) желтых, прозрачных кристаллов **5** с т. пл. 142 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1641, 1576, 1518, 1476, 1435, 1331, 1306, 1200, 1144, 1098, 1070, 1059, 997, 795, 731, 691, 662, 579, 453.

Кристаллы  $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Sb}_2$  ( $M = 1374,49$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии  $P-1$ ,  $a = 11,315(5)$  Å,  $b = 16,152(7)$  Å,  $c = 16,823(9)$  Å,  $\alpha = 75,460(19)^\circ$ ,  $\beta = 78,89(3)^\circ$ ,  $\gamma = 89,639(18)^\circ$ ,  $V = 2918(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,5644$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 147353 отражений ( $5,66^\circ \leq 2\theta \leq 60,2^\circ$ ), 16829 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,1259$  и  $R_w = 0,2860$  (по всем рефлексам).



**(*p*-Tol)<sub>4</sub>Sb[OC(CF<sub>3</sub>)CHC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)O] (6).** 0,2 г (0,3 ммоль) пента(*para*-толил)сурьмы и раствор 0,099 г (0,4 ммоль) 90 %-ного 1,1,1,5,5,6,6-октафторо-2,4-гександиона в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Ампулу нагревали на водяной бане до полного растворения пентафенилсурьмы. При медленном охлаждении до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель медленно удаляли, твердый остаток перекристаллизовали из смеси изопропилового спирта и петролейного эфира (5:1). Получили 0,294 г (56 %) желтых, прозрачных кристаллов **6** с т. пл. 138 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>): 1653, 1520, 1396, 1190, 1140, 799, 660, 583, 517, 484.

### 3.5 Реакции окислительного присоединения соединений сурьмы с $\beta$ -дикетонами

**Взаимодействие трифенилсурьмы с 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Трифенилсурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,089 г (0,6 ммоль) 98 %-ного 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона и 0,073 г (0,8 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1). Получили 0,601 г (72 %) бесцветных кристаллов **7** с т. пл. 137 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>): 1688, 1481, 1435, 1402, 1385, 1356, 1315, 1240, 1157, 1090, 1020, 982, 853, 826, 741, 696, 665, 577, 552, 492, 457.

Кристаллы C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> ( $M = 523,14$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии P2<sub>1</sub>/n,  $a = 9,391(3)$  Å,  $b = 16,904(5)$  Å,  $c = 13,982(6)$  Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 102,191(15)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 2169,5(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,602$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 115823 отражений ( $5,84^\circ \leq 2\Theta \leq 80,58^\circ$ ), 13633 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0857$  и  $R_w = 0,0827$  (по всем рефлексам).

**Взаимодействие трифенилсурьмы с 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Трифенилсурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,117 г (0,6 ммоль) 95 %-ного 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександиона и 0,073 г (0,8 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1). Получили 0,272 г (51 %) бесцветных кристаллов **8** с т. пл. 212 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>): 1713, 1655, 1576, 1479, 1437, 1395, 1333, 1308, 1182, 1142, 1069, 1022, 997, 839, 793, 741, 721, 691, 604, 557, 455.

Кристаллы C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>F<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub> ( $M = 948,14$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии P2<sub>1</sub>/c,  $a = 19,821(8)$  Å,  $b = 10,339(4)$  Å,  $c = 20,740(8)$  Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 112,71(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 3921(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,606$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 88889 отражений ( $5,7^\circ \leq 2\Theta \leq 59,28^\circ$ ),

9715 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0892$  и  $R_w = 0,1315$  (по всем рефлексам).

**Взаимодействие три(*орто*-толил)сурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Три(*о*-толил)сурьмы массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,080 г (0,6 ммоль) 98 %-ного 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона и 0,066 г (0,8 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1). Получили 0,317 г (55 %) порошкообразного оранжевого вещества **9** с т. пл. 149 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1709, 1647, 1587, 1450, 1395, 1300, 1281, 1186, 1142, 1030, 970, 866, 748, 719, 700, 542, 436.

**Взаимодействие трифенилсурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Трифенилсурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,162 г (0,6 ммоль) 90 %-ного 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександиона и 0,073 г (0,8 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Получили 0,437 г (77 %) бесцветных кристаллов **10** с т.пл. 168 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1715, 1636, 1576, 1479, 1437, 1398, 1375, 1319, 1175, 1144, 1070, 1028, 997, 841, 814, 733, 691, 457.

Кристаллы  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{F}_8\text{Sb}_2$  ( $M = 998,15$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии  $P2_1/c$ ,  $a = 20,00(2)$  Å,  $b = 10,533(12)$  Å,  $c = 20,82(2)$  Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 111,64(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 4076(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,404$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 33617 отражений ( $6,18^\circ \leq 2\Theta \leq 46,04^\circ$ ), 5038 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0843$  и  $R_w = 0,1409$  (по всем рефлексам).

**Взаимодействие три(*мета*-толил)сурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Три(*м*-толил)сурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,145 г (0,6 ммоль) 90 %-ного 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександиона и 0,0651 г (0,7 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдержали смесь 24 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы перекристаллизовали из смеси бензола и октана (5:1). Получили 0,417 г (76 %) бесцветных кристаллов **11** с т. пл. 154 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1715, 1697, 1591, 1476, 1396, 1317, 1150, 1099, 1028, 991, 777, 746, 687, 424.

Кристаллы  $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{F}_8\text{Sb}_2\text{O}_5$  ( $M = 1082,31$  г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии  $P-1$ ,  $a = 10,388(6)$  Å,  $b = 15,106(6)$  Å,  $c = 15,848(7)$  Å,  $\alpha = 85,665(15)^\circ$ ,  $\beta = 71,359(18)^\circ$ ,  $\gamma = 86,068(17)^\circ$ ,  $V = 2347(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 293,15$  К,  $d_{\text{выч}} = 1,531$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 150346 отражений

( $5,94^\circ \leq 2\Theta \leq 65,32^\circ$ ), 17116 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R = 0,0947$  и  $R_w = 0,1760$  (по всем рефлексам).

**Взаимодействие три(*пара*-толил)сурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Три(*p*-толил)сурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,145 г (0,6 ммоль) 90 %-ного 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторо-2,4-гександиона и 0,0651 г (0,7 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдержали смесь 24 ч при комнатной температуре. Получили соединение **12** в виде масла.

**Взаимодействие три(*мета*-толил)сурьмы с 1,1,1-трифторо-2,4-пентандионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Три(*m*-толил)сурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,080 г (0,8 ммоль) 98 %-ного 1,1,1-трифторо-2,4-пентандиона и 0,066 г (0,7 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдержали смесь 24 ч при комнатной температуре. Получили соединение **13** в виде масла.

**Взаимодействие трифенилсурьмы с 6,6,7,7,8,8,8-гептафторо-2,2-диметил-3,5-октандионом в присутствии *трет*-бутилагидропероксида.** Трифенилсурьму массой 0,2 г (0,6 ммоль) растворяли в 20 мл диэтилового эфира, прибавляли 0,171 г (0,6 ммоль) 98 %-ного 6,6,7,7,8,8,8-гептафторо-2,2-диметил-3,5-октандиона и 0,073 г (0,8 ммоль) 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Получили соединение **14** в виде масла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что продуктами реакции пентаарилсурьмы с фторированными  $\beta$ -дикетонами при эквимолярном соотношении являются  $\beta$ -дикетонаты тетраарилсурьмы. Отработана методика синтеза, позволяющая получать целевой продукт с высоким выходом.

2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что во фторированных  $\beta$ -дикетонатах тетраарилсурьмы, в которых атом сурьмы гексакоординирован, хелатный лиганд связан с атомом сурьмы менее прочно, чем в аналогичных комплексах, не содержащих электроотрицательных заместителей в лигандах. Лиганд координирует на атом металла несимметрично, степень асимметрии увеличивается с возрастанием разницы электроотрицательностей алкильных и фторалкильных радикалов в лиганде.

3. Выявлено, что строение продуктов реакций триарилсурьмы и фторированных  $\beta$ -дикетонов в присутствии пероксидов зависит от строения кетона. Трифторацетилацетон, имеющий фторированный и алкильный заместитель, в комплексах сурьмы проявляет тридентатный тип связывания, и образуют диолатное производное трифенилсурьмы 5,5,5-трифтор-2-пентанон-4,4-диолато-трифенил-сурьму. Дикетоны с двумя фторированными радикалами в условиях реакции претерпевают превращения, продуктами реакций является  $\mu_2$ -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьма) с различными карбоксилатными лигандами при атомах сурьмы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Пешкова, В.М.  $\beta$ -Дикетоны: учебное пособие / В.М. Пешкова, Н.В. Мельчакова. – М.: Наука, 1986. – 195 с.
- 2 Реутов, О.А. Органическая химия: учебное пособие / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 547 с.
- 3 Benzardi, K. Preparation, Characterization and Reactions of Vanadium (IV)  $\beta$ -Diketonate Complexes / K. Benzardi, A. Thompson // *J. Less Common Met.* – 1987. – V. 128. – P. 281–296.
- 4 Нейланд, О.Я. Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений / О.Я. Нейланд, Я.П. Страдынь – Рига: Зинатне, 1977. – 448 с.
- 5 Fay, R.C. Coordination of Trivalent Metals with Unsymmetrical Bidentate Ligands. II. Trifluoroacetylacetonates / R.C. Fay, T.S. Piper // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85, N 5. – P. 500–504.
- 6 Ворончихина, Л.И. Элементоорганическая химия: учебное пособие / Л.И. Ворончихина. – Калинин: Изд-во КГУ, 1986. – 83 с.
- 7 Berg, E.W. Fractional Sublimation of Various Metal Chelates of Dipivaloylmetane / E.W. Berg, N.M. Herrera // *Anal. Chem. Acta.* – 1972. – V. 60, N 1. – P. 117–125.
- 8 Wakeshima, I. A New Method for the Synthesis of  $\beta$ -Diketonato-Silver Complexes / I. Wakeshima, H. Ohai, I. Kijima // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* – 1993. – V. 23, N 9. – P. 1507–1513.
- 9 Wakeshima, I. Preparation of Tris( $\beta$ -Diketonato Indium and Tris( $\beta$ -Ketoester) Indium from the Reaction in Nonaqueous Solution / I. Wakeshima, I. Niikura, I. Kijima // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* – 1992. – V. 22, N 4. – P. 447–459.
- 10 Synthesis of  $\beta$ -Diketone and  $\beta$ -Keto Ester Complexes of Yttrium (III), Barium (II) and Copper (I) / I. Wakeshima, K. Yamaoka, I. Kijima et al. // *Nippon Kagaku Kaishi.* – 1992, N 6. – P. 619–626.
- 11 Chaudhuri, M.K. Novel Synthesis of Tris(acetylacetonato) Iron (III) / M.K. Chaudhuri, S.K. Chosh // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1983, N 4. – P. 839–840.
- 12 Dwyer, F.P. The Preparation of Tris-acetylacetonato-Rodium (III) and Iridium (III) / F.P. Dwyer, A.M. Sargeson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, N 4. – P. 884–985.
- 13 Pauleau, Y. Vaporization Processes of Aluminum  $\beta$ -Diketone Chelates / Y. Pauleau, O. Dulac // *Chemistry of Materials.* – 1991. – V. 3, N 2. – P. 280–286.
- 14 Mehrotra, R.C. Organic Compounds of Lanthanide Elements: Part V. Acetylacetonate Derivatives of Praseodymium and Neodymium / R.C. Mehrotra, T.N. Misra, S.N. Misra // *Indian J. Chem.* – 1963. – V. 3. – P. 525–527.
- 15  $\beta$ -Diketonates of Few Lanthanide Elements / M. Hasan, K. Kumar, S. Dubey et al. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1968. – V. 41. – P. 2619–2623.
- 16 Lodzinska, A. Preparation and Properties of  $\beta$ -Diketone Chelate. 1. New Method for the Preparation of Dibenzoylmetanate, Acetylacetonate and Benzoylacetates of

Gallium / A. Lodzinska, A. Rozploch // *Rocz. Chem.* – 1971. – V. 45, N 2. – P. 155–160.

17 Bhattacharjee, C.R. New Developments in the Chemistry of Metal-acetylacetonate Complexes / C.R. Bhattacharjee, M.R. Chaudhury // *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* – 1989. – V. 55, N 2. – P. 194–211.

18 Bhattacharjee, C.R. Direct Synthesis of Tris(acetylacetonato) Manganese (III) / C.R. Bhattacharjee, M.R. Chaudhury // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1982, N 3. – P. 669–670.

19 Электрохимический синтез и исследование  $\beta$ -дикетонатов урана / Н.Н. Костюк, Т.А. Колевич, В.Л. Широкий и др. // *Коорд. хим.* – 1989. – Т. 15, вып. 12. – С. 1704–1707.

20 Электрохимический синтез и спектрально-термическое исследование три(добензоилметанато)-добензоилметанатдиспрозия / Н.Н. Костюк, В.Л. Широкий, Т.А. Дик и др. // *Коорд. хим.* – 1991. – Т. 17, вып. 11 – С. 1573–1575.

21 Электрохимический синтез и исследование бензоилацетонатного и добензоилметанатного комплекса кобальта (II) / Н.Н. Костюк, В.Л. Широкий, И.И. Винокуров и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1992. – Т. 37, № 1. – С. 68–71.

22 Электрохимический синтез ацетилацетонатного комплекса диспрозия (III) и его термолиз / Н.Н. Костюк, В.Л. Широкий, И.И. Винокуров и др. // *Журн. общ. химии.* – 1994. – Т. 64, вып. 9. – С. 1432–1434.

23 Электрохимический синтез  $\beta$ -дикетонатов меди / В.Л. Широкий, И.И. Винокуров, Н.Н. Костюк и др. // *Журн. общ. химии.* – 1996. – Т. 66, вып. 2. – С. 184–188.

24 Электрохимический синтез  $\beta$ -дикетонатов хрома (III) / В.Л. Широкий, И.И. Винокуров, Л.Г. Седова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70, вып. 4. – С. 597–599.

25 Борисов, А.П. Механохимический синтез ацетилацетонатов d-металлов / А.П. Борисов, Л.А. Петрова, В.Д. Махаев // *Журн. общ. химии.* – 1992. – Т. 62. – Вып. 1. – С. 15–17.

26 Твердофазный синтез  $\beta$ -дикетонатов хрома при механической активации / А.П. Борисов, Л.А. Петрова, Т.П. Карпова и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1996. – Т. 41, вып. 3. – С. 411–416.

27 Реутов, В.А. Получение  $\beta$ -дикетонатов хрома (III) и кобальта (III) из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора / В.А. Реутов, Е.В. Гухман // *Журн. общ. химии.* – 1994. – Т. 64, вып. 6. – С. 889–891.

28 Получение бис- $\beta$ -дикетонатов ряда металлов из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора / Е.В. Гухман, О.Г. Алехина, В.А. Реутов и др. // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 51, вып. 4. – С. 407–409.

29 Bell, J. R. Superbase-Derived Protic Ionic Liquid Extractants for Metal Ion Separation / J. R. Bell, H. Luo, S. Dai // *Separation and Purification Technology.* – 2014. – V. 130 – P. 147–150.

- 30 Комаров, В.А.  $\beta$ -Дикетонаты металлов и их применение в аналитической химии / В.А. Комаров // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т. 31, вып. 2. – С. 366–370.
- 31 Keto-enol Tautomerism and Nonlinear Optical Properties in  $\beta$ -Diketones Containing [2.2]-paracyclophane / E.V. Sergeeva, L.N. Puntus, F. Kajzar et al. // Optical Materials. – 2014. – V. 36 – P. 47–52.
- 32 Anisyl and Ferrocenyl Adducts of Methylenepyran-Containing  $\beta$ -diketone: Synthesis, Spectral, Structural, and Redox Properties / N. Novoa, T. Roisnel, V. Dorcet et al. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2014. – V. 762. – P. 19–28.
- 33 Fabrication and Fluorescence Characterization of the LB Films of Luminous Rare Earth Complexes Eu(TTA) 3 Phen and Sm(TTA) 3Phen / R.J. Zhang, H.G. Liu, K.Z. Yang et al. // Thin Solid Films. – 1997. – V. 295 – P. 228–233.
- 34 Combined Administration of Curcumin and Gallic Acid Inhibits Gallicacid-Induced Suppression of Steroidogenesis, Sperm Output, Antioxidant Defenses and Inflammatory Responsive genes / S.O. Abarikw, O.F. Akiri, A. Mojisola et al. // Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology. – 2014. – V. 143 – P. 49–60.
- 35 Garcia-Nino, W.R. Protective Effect of Curcumin Against Heavy Metals-Induced Liver Damage / W.R. Garcia-Nino, J. Pedraza-Chaverri // Food and Chemical Toxicology FCT. – 2014. – V. 7932 – P. 1–3.
- 36 Isolation of Three Curcuminoids for Stability and Simultaneous Determination of Only Using One Single Standard Substance in Turmeric Colour Principles by HPLC With Ternary Gradient System / H.X. Li, H.L. Zhang, N. Zhang et al. // LWT – Food Science and Technology. – 2014. – V. 57 – P. 446–451.
- 37 Matsumura, Y. Hexacoordinated Tetraphenylantimony Complexes / Y. Matsumura, R. Okawara // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1968. – V. 4, N 9. – P. 521–524.
- 38 Meinema, H.A. Preparation and Properties of Organo(acetylacetonato)antimony (V) Compounds / H.A. Meinema, I.G. Noltes // J. Organomet. Chem. – 1969. – V. 16, N 2. – P. 257–263.
- 39 Singhal, K. Studies on  $\beta$ -diketonate and  $\beta$ -diketoester Derivatives of Tri- and Tetraorganoantimony (V) / K. Singhal, A.K. Aggarwal, P. Ray // Indian J. Chem. – 1992. – V. 31A, N 10. – P. 797–799.
- 40 Синтез  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и  $\beta$ -дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 746–747.
- 41 Jain, V.K. Synthesis and Spectral Studies of (1,3-diketonato)triphenylantimony (V) Complexes / V.K. Jain, B. Bohra, R.C. Mehrotra // J. Organomet. Chem. – 1980. – V. 184, N 1. – P. 57–62.
- 42 Otero, A. Pentafluorophenylantimony Compounds / A. Otero, P. Royo // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 154, N 1. – P. 13–19.
- 43 Pentahalophenyl Derivatives of Antimony (V) with Bidentate Ligands / A. Espinosa, A.J. Barbero, J.M.G. Sanchez et al. // An. Quim. – 1983. – V. 79B, N 2. – P. 217–220.

44 Joshi, D.M. Triorganoantimony(V) Complexes with Monobasis Bidentate Ligands / D.M. Joshi, N.K. Jha // *Synth. and React. Inorg. and Met. – Org.Chem.* – 1987. – V. 17, N 10. – P. 961–976.

45 Raj, P. Synthesis and Geometry of Complex Triorgantimony (V) Cations / P. Raj, A.K. Aggarwal, K. Singhal K // *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.* – 1992. – V. 22, N 10. – P. 1471–1494.

46 Goel, R.G. Organoantimony Compounds. VIII. Cleavage of Sb-O-Sb Bonds in  $\mu$ -oxybis(triphenylchloroantimony) and Triphenylantimony Oxide by Methanol and Acetylacetone / R.G. Goel, D.R. Ridley // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 182. – P. 207–212.

47 Синтез (гидрокси)дикетонатов трифенилсурьмы окислительным методом / А.В. Гушин, В.А. Додонов, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1994, № 7. – С. 1302–1304.

48 The One Stage Synthesis and Crystal Structure of 5,5,5-Trifluoro-2-pentanone-4,4-diolato-triphenylantimony(V) / A.V. Gushchin, R.I. Usyatinsky, G.K. Fukin et al. // *Main Group Chem.* – 1998. – V. 2. – P. 187–190.

49 Накамото, К. Инфракрасные спектры органических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. Л.В. Христенко. – М.: Мир. – 1966. – С. 292–298.

50 Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. – М.: ИЛ, 1963. – 593 с.

51 Sharutin, V.V. The Structure of Tetraphenylantimony Dibenzoylmethanate. The Factors Affecting the Strength of Ligand Binding in Antimony(V)  $\beta$ -diketonate Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina // *Bulletin of the South Ural State University. Series chemistry.* – 2015. – V. 7, N 1. – P. 5–8.

52 The Crystal and Molecular Structures of Three Acetylacetonato-Organoantimony(V) Compounds [(acac) $R_n$ SbX $_{4-n}$ ] / N. Kanehisa, K. Onuma, S. Uda et al. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1978. – V. 51, N 8. – P. 2222–2233.

53 Kroon, J. The Molecular Structure of (acetylacetonato)dichlorodiphenylantimony in the Crystalline State / J. Kroon, J.B. Hulscher, A.F. Peerdeman // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – V. 37, N 2. – P. 297–301.

54 Шарутин, В.В. Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // *Бутлеровские сообщения.* – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 118–121.

55 Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70, № 10. – С. 1672–1674.

56 Синтез и строение  $\gamma$ -алкилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 8–12.

57 Синтез и строение  $\gamma$ -фенилацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 34–35.



- 58 Синтез и строение  $\gamma$ -фенил- и  $\gamma$ -тиобутилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 4. – С. 267–271.
- 59 Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2012. – 395 с.
- 60 Синтез и строение 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1857–1860.
- 61 Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.
- 62 Structure Determination by X-ray Crystallography / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II. – 1987. N 12. P. S1 – S19.
- 63 Gibbons, M.N. Reactions of  $[\text{SbR}_3\text{X}_2]_2\text{O}$  with Carboxylates and the Crystal Structures of  $[\text{SbPh}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2\text{O}$  and  $[\text{SbMe}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2\text{O}$  / M.N. Gibbons, D.B. Sowerby // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 555, N 2. – P. 271.
- 64 Cocker, W. Reactions of Some Dicarbonyl Compounds. Part III. Oxidation of Some  $\beta$ -diketones with Alkaline Hydrogen Peroxide / W. Cocker, D.H. Grayson // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, – 1975. – P. 1347–1352.
- 65 Шарутин, В.В. Химия элементоорганических соединений: учебное пособие для лабораторных работ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2014. – 79 с.
- 66 Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут: справочник / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский // М.: Наука, 1976. – 483 с.

## ABSTRACT

Sopshina D.M.  $\beta$ -Diketones as ligands in antimony-organic complexes – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2019. – 53 p., 9 fig., 7 tables, 66 references.

**Key words:**  $\beta$ -Diketones, pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, substitution, tetraaryl antimony  $\beta$ -diketonates, triphenyl antimony, tri(*para*-tolyl) antimony, tri(*meta*-tolyl)antimony, oxidation reactions,  $\mu_2$ -*oxo-bis*[(carboxylato)triarylantimony], molecular structures, X-ray structural analysis.

The research object is dearylation reactions of pentaphenylantimony and penta(*para*-tolyl)antimony by fluorinated  $\beta$ -diketones and the oxidative addition reactions of triphenylantimony, tri(*para*-tolyl)antimony and tri(*meta*-tolyl)antimony with fluorinated  $\beta$ -diketones in the presence of peroxides.

The aim of this work is the study of the reactions of penta- and triarylantimony with fluorinated  $\beta$ -diketones and the synthesized compound structure determination.

To achieve the research aim, the following objectives have been met:

- to study the dearylation reactions of pentaphenylantimony and penta(*para*-tolyl)antimony by fluorinated  $\beta$ -diketones;
- to study the oxidative addition reactions of triphenylantimony, tri(*para*-tolyl)antimony and tri(*meta*-tolyl)antimony with fluorinated  $\beta$ -diketones in the presence of peroxides;
- to analyse IR spectra of the obtained compounds;
- to determine the structures of synthesized compounds by X-ray diffraction analysis.

The field of application: the proposed method can be used to obtain  $\beta$ -diketonate antimony complexes and  $\mu_2$ -*oxo-bis*[(carboxylato)triarylantimony] with high yields and high degree of purity in the scientific core laboratories. The structural data of the synthesized compounds are included in the CCDC Bank and are available to the world community.

---

