

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТА ДИХЛОРИДА ТРИ(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С ХЛОРО(4-НИТРОФЕНОКСИ)ТРИ(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМОЙ $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)$

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с бис(4-нитрофенокси)-три(*пара*-толил)сурьмой (3:1 мольн.) в толуоле синтезирована хлоро(4-нитрофенокси)-три(*пара*-толил)сурьма, которая кристаллизуется из раствора в виде аддукта $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)$. Строение аддукта установлено методом РСА.

Ключевые слова: дихлорид три(*пара*-толил)сурьмы, бис(4-нитрофенокси)-три(*пара*-толил)сурьма, аддукт $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)$, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Соединения типа R_3SbXY , в которых присутствуют различные электроотрицательные заместители X и Y, до настоящего времени являются мало изученными. Возможно, это связано с трудностями, возникающими при их выделении из реакционной смеси. Как правило, факт получения подобных производных доказывают на основании спектроскопических исследований и лишь некоторые из них охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [1–4].

В литературе описано два способа синтеза смешаннолигандных производных сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Hal})\text{OAg}$. В первом случае хлороароксидотрифенилсурьму получали расщеплением μ -оксобис[(хлоро)трифенилсурьмы] 2,4,6-трибромфенолом [5], во втором – взаимодействием дихлорида трифенилсурьмы с диароксидом трифенилсурьмы [6–7].

В настоящей работе изучено взаимодействие дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с бис(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмой и установлены молекулярная и кристаллическая структуры полученного продукта.

Экспериментальная часть

Аддукт дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с хлоро(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмой (**1**). Смесь 0,280 г (0,60 ммоль) дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы и 0,134 г (0,20 ммоль) бис(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмы в 10 мл бензола нагревали при 80 °С 1 час в запаянной ампуле. После вскрытия ампулы при медленном испарении растворителя наблюдали образование бесцветных кристаллов **1**, которые фильтровали и сушили. Получили 0,348 г соединения **1** (84 %) с т. пл. 146 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1577, 1484, 1436, 1278, 1243, 1166, 1098, 1071, 1023, 998, 845, 830, 745, 731, 693, 643, 625, 519, 482, 461. Найдено, %: С 55,55, Н 4,53. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Sb}_2\text{N}$. Вычислено, %: С 55,65, Н 4,44.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Bruker Tensor 27 в вазелиновом масле между таблетками KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [8]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [9] и OLEX [10]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наи-

Химия элементоорганических соединений

меньших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1446497; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
M	1034,7
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$P2_12_12_1$
a , Å	9,6641(3)
b , Å	15,3144(4)
c , Å	31,6756(9)
α , град	90,00
β , град	90,00
γ , град	90,00
V , Å ³	4688,0(2)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,466
μ , мм ⁻¹	1,363
$F(000)$	2072,0
Размер кристалла, мм	0,42 × 0,27 × 0,15
Область сбора данных по 2θ , град	6,3 – 52,78°
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 17, -39 \leq l \leq 39$
Измерено отражений	52513
Независимых отражений	9560 ($R_{\text{int}} = 0,0425$)
Переменных уточнения	520
$GOOF$	1,064
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0765, wR_2 = 0,2209$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0951, wR_2 = 0,2386$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2,81/–1,03

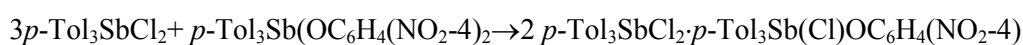
Таблица 2
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Sb(2)–Cl(3)	2,613(2)	Cl(2)Sb(2)Cl(3)	176,82(8)
Sb(2)–Cl(2)	2,587(2)	C(61)Sb(2)C(51)	117,9(4)
Sb(2)–C(61)	2,105(11)	C(61)Sb(2)C(41)	118,9(4)
Sb(2)–C(51)	2,112(12)	C(51)Sb(2)C(41)	123,1(4)
Sb(2)–C(41)	2,117(12)	O(1)Sb(1)Cl(1)	174,3(2)
Sb(1)–Cl(1)	2,586(2)	C(11)Sb(1)C21	121,8(4)
Sb(1)–O(1)	2,085(8)	C(1)Sb(1)C21	118,7(5)
Sb(1)–C(21)	2,128(11)	C(1)Sb(1)C11	119,3(5)
Sb(1)–C(11)	2,120(11)	O(1)Sb(1)C(1)	84,1(4)
Sb(1)–C(1)	2,107(11)	C(11)Sb(1)Cl(1)	92,6(3)

Обсуждение результатов

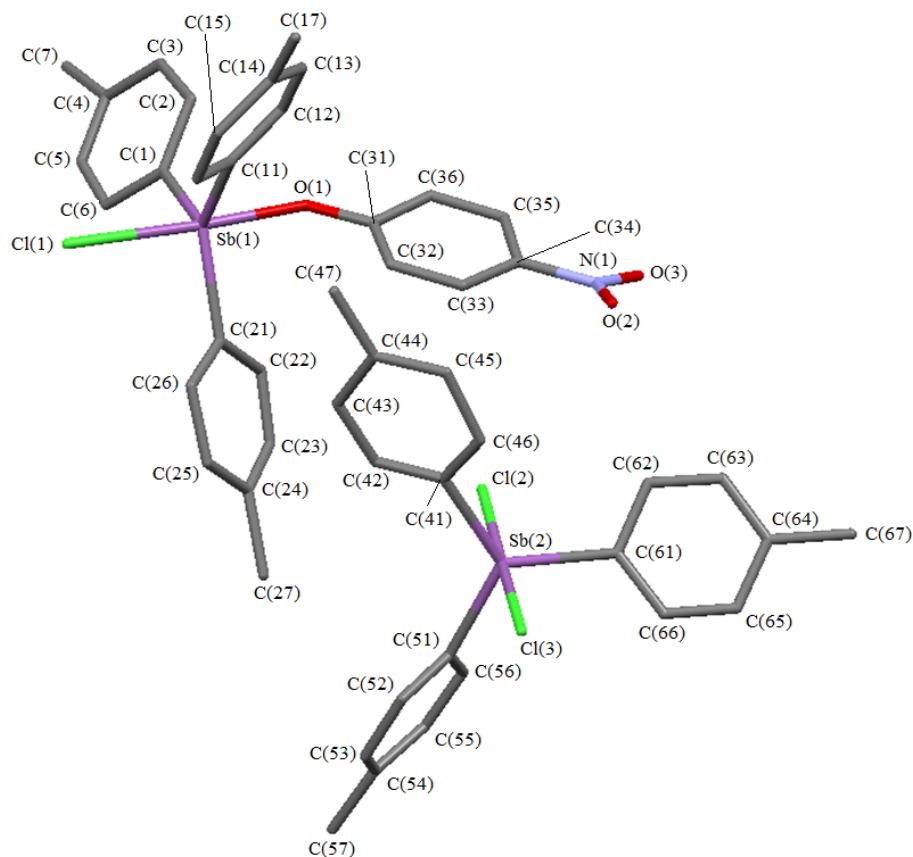
Попытки синтезировать соединение типа $\text{Ph}_3\text{SbX(Y)}$ из двух производных симметричного строения Ph_3SbX_2 и Ph_3SbY_2 не всегда приводят к желаемому результату. Существует мнение, что выделение смешанных производных в индивидуальном виде возможно лишь при очень низких температурах или в присутствии растворителя, препятствующего установлению равновесия [11]. Так, в работе [6] целевой продукт $\text{Ph}_3\text{Sb(Cl)OAr}$ удалось выделить при добавлении к гомогенному толуольному раствору дихлорида и диароксида трифенилсурьмы октана при последующем медленном испарении смеси растворителей.

В настоящей работе синтез производного сурьмы несимметричного строения $p\text{-Tol}_3\text{Sb(Cl)OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ был осуществлен из дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы и бис(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмы в бензоле. Для смещения равновесия в сторону образования продукта в реакцию был введен трехкратный избыток одного из исходных соединений – дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы. При этом обнаружено, что бесцветные кристаллы, выделенные из реакционной смеси, представляют собой аддукт дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с хлоро(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмой (**1**):

**1**

Таким образом, реакция перераспределения радикалов при атоме сурьмы между бис(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмой и избытком дихлорида трифенилсурьмы, действительно, приводит к образованию смешанного ароксогалогенида три(*пара*-толил)сурьмы, который, однако, проявляет способность к совместной кристаллизации с дихлоридом трифенилсурьмы в виде аддукта 1:1.

По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах $p\text{-Tol}_3\text{Sb(Cl)OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})$ и $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2$ в кристалле **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными заместителями в аксиальных положениях (см. рисунок).



Строение аддукта 1

Три экваториальные фенильные группы принимают наименее стерически затрудненную конформацию пропеллера. Аксиальные углы Cl(1)Sb(1)O(1) и Cl(2)Sb(2)Cl(3) равны $174,3(2)^\circ$ и $176,82(8)^\circ$, атомы сурьмы отклоняются из экваториальной плоскости [C₃] на $0,051 \text{ \AA}$ к атому кислорода в молекуле хлоро(4-нитрофенокс)три(*para*-толил)сурьмы и на $0,038 \text{ \AA}$ к атому Cl(3) в молекуле дихлорида три(*para*-толил)сурьмы. Суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют $359,8^\circ$ и $359,9^\circ$ соответственно, при этом значения индивидуальных экваториальных углов ($118,7(5)^\circ$, $119,3(5)^\circ$, $121,8(4)^\circ$ и $117,9(4)^\circ$, $118,9(4)^\circ$, $123,1(4)^\circ$) также имеют близкие значения (табл. 2). Длины связей Sb(1)–C(1,11,21) ($2,107(11)$, $2,120(11)$, $2,128(11) \text{ \AA}$, среднее значение $2,118(11) \text{ \AA}$) близки к наблюдаемым значениям экваториальных связей Sb(2)–C(41,51,61) ($2,117(12)$, $2,112(12)$, $2,105(11) \text{ \AA}$, среднее значение $2,111(12) \text{ \AA}$). Расстояния Sb(1)–Cl(1) и Sb(2)–Cl(2,3) ($2,586(2)$ и $2,587(2)$, $2,613(2) \text{ \AA}$) несколько больше суммы ковалентных радиусов указанных атомов ($2,40 \text{ \AA}$ [12]), как и длина связи Sb(1)–O ($2,085(8) \text{ \AA}$) по отношению к сумме ковалентных радиусов атомов O и Sb $2,07 \text{ \AA}$ [12]. Отметим, что в кристалле дихлорида три(*para*-толил)сурьмы конфигурация молекулы близка к идеальной (аксиальный угол 180° , экваториальные углы 120°), при этом и экваториальные связи Sb–C ($2,104 \text{ \AA}$) и аксиальные связи Sb–Cl ($2,476 \text{ \AA}$) [13] короче соответствующих связей в аналогичной молекуле аддукта **1**.

В кристалле имеют место слабые межмолекулярные водородные связи типа O(2)⋯H–C(62), O(3)⋯H–C(67) и Cl(2)⋯H–C(7).

Выводы

Таким образом, введение в реакцию перераспределения электроотрицательных заместителей между бис(4-нитрофенокс)три(*para*-толил)сурьмой и дихлоридом три(*para*-толил)сурьмы избытка последнего реагента способствует смещению равновесия в сторону образования смешаннолигандного производного *p*-Tol₃Sb(Cl)OC₆H₄(NO₂-4). Однако проявляемая им способность к совместной кристаллизации с дихлоридом три(*para*-толил)сурьмы в виде аддукта не позволяет выделить чистый целевой продукт. В монокристалле аддукта геометрия молекулы дихлорида три(*para*-толил)сурьмы сильно искажена по сравнению с геометрией молекулы в кристалле индивидуального соединения.

Литература

1. Chlorido(2-chloronicotinato)triphenylantimony(V) / L. Quan L., H. Yin H., D. Wang // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64E, № 10. – P. m1302.
2. Intramolecular Nucleophilic Substitution in C₆F₅ Moiety. The Fluoride-dialkylamino Exchange in Decafluorodiphenlamino Moiety/ P.L. Shutov, S.S. Karlov, K. Harms et al. // J. Fluorine Chem. – 2009. – V. 130, № 11. – P. 1017–1021.
3. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, J.C. Yin, M. Hong et al. // J. Organometal. Chem. – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3708–3717.
4. Шарутин, В.В. Хлоро(2-оксибензальдоксимат) трифенилсурьмы. Синтез, строение, взаимодействие с пентафенилсурьмой // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 203–206. DOI:10.7868/S0044457X15020130.
5. Chauhan, A.K.S. Cleavage of Sb–O Bonds: Reactions of (Ph₃SbCl)₂O and Ph₃Sb(OMe)Cl with Protic Species and 1,2-Dipoles / A.K.S. Chauhan, Sh. Mishra, R.C. Srivastava // Main Group Met. Chem. – 2000. – V. 23, № 5. – P. 277–280.
6. Синтез и строение сольвата бис(4-нитрофенокс)трифенилсурьмы с толуолом и хлоро(4-нитрофенокс)трифенилсурьмы / В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1320–1325. DOI: 10.7868/S0044457X15100177.
7. Шарутин, В.В. Новый способ получения ароксидов хлоротрифенилсурьмы Ph₃SbCl(OAr) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 34–38. DOI: 10.7868/S0132344X15120075.
8. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

9. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
10. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
11. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский; под ред. А.Н. Несмеянова. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
12. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
13. Синтез и строение дихлорида три(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 421–422.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Поступила в редакцию 11 ноября 2016 г.

DOI: 10.14529/chem170107

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE ADDUCT TRI(PARA-TOLYL)ANTIMONY DICHLORIDE WITH CLORO(4-NITROPHENOXY)TRI(PARA-TOLYL)ANTIMONY $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-}4)$

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Chloro(4-nitrophenoxy)tri(*para*-tolyl)antimony has been synthesized by the interaction of tri(*para*-tolyl)antimony dichloride with bis(4-nitrophenoxy)tri(*para*-tolyl)antimony (3:1 mol.) in toluene. The addition compound has been crystallized from the solution as the adduct $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-}4)$. The structure of the adduct has been established by the X-ray diffraction analysis.

Keywords: tri(*para*-tolyl)antimony dichloride, bis(4-nitrophenoxy)tri(*para*-tolyl)antimony, adduct $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-}4)$, X-ray diffraction analysis.

References

1. Quan L., Yin H., Wang D. Chlorido(2-chloronicotinato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr.*, 2008, vol. 64E, no. 10, P. m1302. DOI: 10.1107/S1600536808029632.
2. Shutov P.L., Karlov S.S., Harms K., Sundermeyer J., Lorberth J., Zaitseva G.S. Intramolecular Nucleophilic Substitution in C_6F_5 Moiety. The Fluoride–dialkylamino Exchange in Decafluorodiphenylamino Moiety. *J. Fluorine Chem.*, 2009, vol. 130, no. 11, pp. 1017–1021. DOI: org/10.1016/j.jfluchem.2009.08.006.
3. Quan L., Yin J.C., Hong M., Wang D. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organometal. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3708–3717. DOI: org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.

4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylantimony Chloro(2-Oxybenzaldoximate): Synthesis, Structure, and Reaction with Pentaphenylantimony. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 166–169. DOI: 10.1134/S0036023615020126.

5. Chauhan A.K.S., Mishra Sh., Srivastava R.C. Cleavage of Sb–O Bonds: Reactions of $(\text{Ph}_3\text{SbCl})_2\text{O}$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OMe})\text{Cl}$ with Protic Species and 1,2-Dipoles. *Main Group Met. Chem.*, 2000, vol. 23, no. 5, pp. 277–280.

6. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Shchelokov A.O. Bis(4-Nitrophenoxo)triphenylantimony Toluene Solvate and Chloro(4-Nitrophenoxo)triphenylantimony: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 10, pp. 1204–1209. DOI: 10.1134/S0036023615100174.

7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. New Preparation Method of Chlorotriphenylantimony Aryloxides $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1134/S1070328415120076.

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

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

10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

11. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyanskii N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut*. [Methods of Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 483 p.

12. Batsanov S.S. [Atomic radiuses of the elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Bel'skij V.K. Synthesis and Structure of Tri(*p*-Tolyl)antimony Dichloride. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. 72, no. 3, pp. 392–393. DOI: 10.1023/A:1015491517061

Received 11 November 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение аддукта дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с хлоро(4-нитрофенокси)три(*пара*-толил)сурьмой $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 1. – С. 57–62. DOI: 10.14529/chem170107

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of the Adduct Tri(*para*-tolyl)antimony Dichloride with Chloro(4-nitrophenoxo)tri(*para*-tolyl)antimony $p\text{-Tol}_3\text{SbCl}_2 \cdot p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 57–62. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170107