

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ, ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ И ИХ СОЛЬВАТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В.В. Шарутин, М.С. Головин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пентафенилсурьмы, пента(*пара*-толил)сурьмы и их сольватов с бензолом, диоксаном, тетрагидрофураном и ксилолом. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) в кристаллах пентафенилсурьмы Ph₅Sb (1) [C₃₀H₂₅Sb, *M* 507,25; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 10,286(3)$, $b = 10,510(4)$, $c = 13,590(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 68,29(2)^{\circ}$, $\beta = 79,364(14)^{\circ}$, $\gamma = 61,272(12)^{\circ}$; $V = 1196,9(7) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,5 \times 0,38 \times 0,29$ мм; интервалы индексов отражений $-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$; всего отражений 177843; независимых отражений 22858; R_{int} 0,0446; $GOOF$ 1,067; $R_1 = 0,0440$, $wR_2 = 0,0848$; остаточная электронная плотность $1,09/-0,86 \text{ e/\AA}^3$, сольвата пентафенилсурьмы с бензолом Ph₅Sb-0,5PhH (2) [C₆₆H₅₆Sb₂, *M* 1092,61; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 13,165(11)$, $b = 14,394(16)$, $c = 15,193(13) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,22(3)^{\circ}$, $\beta = 113,71(2)^{\circ}$, $\gamma = 94,23(5)^{\circ}$; $V = 2627(4) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,49 \times 0,38 \times 0,33$ мм; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 61668; независимых отражений 11757; R_{int} 0,0395; $GOOF$ 1,022; $R_1 = 0,0270$, $wR_2 = 0,0585$; остаточная электронная плотность $0,43/-0,63 \text{ e/\AA}^3$, сольвата пентафенилсурьмы с диоксаном Ph₅Sb-0,5C₄H₈O₂ (3) [C₃₂H₂₉OSb, *M* 551,30; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: $a = 10,451(5)$, $b = 10,462(4)$, $c = 13,323(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 75,647(11)^{\circ}$, $\beta = 69,648(19)^{\circ}$, $\gamma = 86,300(19)^{\circ}$; $V = 1322,8(9) \text{ \AA}^3$; Z 2; размер кристалла $0,43 \times 0,35 \times 0,27$ мм; интервалы индексов отражений $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 99009; независимых отражений 15054; R_{int} 0,0505; $GOOF$ 1,036; $R_1 = 0,0554$, $wR_2 = 0,1038$; остаточная электронная плотность $1,04/-0,58 \text{ e/\AA}^3$, пента(*пара*-толил)сурьмы *p*-Tol₅Sb (4) [C₃₅H₃₅Sb, *M* 577,38; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 14,472(6)$, $b = 12,084(7)$, $c = 17,009(6) \text{ \AA}$; $\beta = 102,934(14)^{\circ}$; $V = 2899(2) \text{ \AA}^3$; Z 4; размер кристалла $0,38 \times 0,26 \times 0,24$ мм; интервалы индексов отражений $-19 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 106229; независимых отражений 7238; R_{int} 0,0296; $GOOF$ 1,081; $R_1 = 0,0239$, $wR_2 = 0,0548$; остаточная электронная плотность $0,59/-0,69 \text{ e/\AA}^3$. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124594 (1), 2121835 (2), 2124972 (3), 2124962 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, сольват, бензол, диоксан, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Строение пентаарильных соединений сурьмы общей формулы Ph₅Sb ранее изучалось в [1–6], однако в настоящей работе удалось уточнить строение пентафенилсурьмы (1) и впервые определить структуры ее сольватов с бензолом (2) и диоксаном (3). Не менее важным соединением в химии пентаарильных производных сурьмы является пента(*пара*-толил)сурьма и ее производные, особенности строения которых обсуждались в [7, 8]. Об использовании пентаарилсурьмы в элементоорганическом синтезе сообщалось в [9].

Молекулы всех структурно охарактеризованных к настоящему времени соединений пятикоординированной сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Исключением

является пентафенилсурьма, молекула которой обладает структурой искаженной квадратной пирамиды (надо отметить, что до сих пор это один из немногих примеров для соединений элементов 15 группы). Рентгеноструктурные исследования пентафенилсурьмы (**1**) были проведены несколько раз [3, 4, 6]. Согласно полученным данным, в молекуле **1** расстояния Sb–C изменяются в интервалах 2,05–2,23 Å [3], 2,128–2,225 Å [4] и 2,208–2,212 Å [6], при этом аксиальная связь (2,05 Å [3], 2,128 Å [4], 2,129 Å [6]) значительно короче экваториальных (2,12–2,23 Å [3], 2,202–2,225 Å [4], 2,208–2,212 Å [6]). Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости квадратной пирамиды близки к 90° (84–91° [3], 86,7–88,6° [4] и 86,80–88,91° [6]), их суммы равны 350, 351,5 и 351,42° соответственно. Углы между аксиальным и экваториальными атомами углерода составляют 95–109° [3], 96,4–106,0° [4], 96,47–105,64° [6] и значительно отличаются от теоретического значения, что свидетельствует об искажении квадратной пирамиды в сторону тригональной бипирамиды. Если же принять за основу конфигурации молекулы **1** тригональную бипирамиду, то ее искажение от «идеала» будет более заметным: аксиальный и экваториальные углы будут иметь значения 163; 104; 109; 147° [3]; 164,0; 104,8; 106,0; 149,2° [4] и 164,26; 104,04; 105,64; 150,31° [6], что сильно отличается от теоретических углов 180 и 120° тригональной бипирамиды. Расчеты по методу, предложенному в работе [10], показывают, что вклад тригонально-бипирамидальной структуры в молекуле **1** составляет 26,7 % [3] и 24,7 % [4]. Приблизительная симметрия молекулы **1** C_{2v} , вместо идеальной C_{4v} , которой характеризуется квадратная пирамида, что проявляется в различии углов $C_{\text{эkv}}\text{Sb}C_{\text{акс}}$: два из них меньше 100°, а два – больше 100°; существенно различаются также «диагональные» углы в экваториальной плоскости. Плоскости фенильных колец повернуты относительно экваториальной плоскости примерно на 25, 27, 66 и 69°.

Вероятно, конфигурация искаженной квадратной пирамиды получает преимущество по сравнению с конфигурацией тригональной бипирамиды в кристалле соединения **1** в результате совокупного действия межмолекулярных и внутримолекулярных сил. Так, в работе [11] обсуждается роль кулоновских взаимодействий в объяснении «аномальной» структуры пентафенилсурьмы. Однако авторы [12] на основании данных спектральных методов исследования установили, что и при растворении пентафенилсурьмы в дихлорметане или дибромметане квадратно-пирамидальная координация центрального атома в молекуле сохраняется. Поэтому можно полагать, что эффекты кристаллической упаковки не оказывают решающего влияния на выбор возможной структуры при формировании полиэдра вокруг центрального атома в пентафенилсурьме.

Уже отмечалось, что конфигурация тригональной бипирамиды энергетически ненамного более предпочтительна, чем конфигурация квадратной пирамиды. Поэтому неудивительно, что какие-либо факторы могут в определенных случаях привести к тому, что структура квадратной пирамиды будет преобладать над тригональной бипирамидой. Для тяжелых элементов с объемной валентной оболочкой, где взаимодействие между аксиальными и экваториальными парами сравнительно невелико, разница в энергии между альтернативными структурами становится пренебрежимо малой. В кристаллосольвате с циклогексаном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ молекула пентафенилсурьмы характеризуется тригонально-бипирамидальной структурой [5]. Авторы при этом отмечают отсутствие контактов молекулы циклогексана с молекулами пентафенилсурьмы, способных изменить координацию центрального атома. Подчеркивается сравнительно легкая потеря кристаллом молекул циклогексана. Предполагается, что на конечном этапе эксперимента содержание циклогексана в кристалле составило приблизительно 85 % от исходного. Тригонально-бипирамидальное строение имеет и молекула пентафенилсурьмы в ее кристаллосольвате с тетрагидрофураном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ [6].

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что перекристаллизация пентафенилсурьмы из ацетонитрила не сопровождалась встраиванием его молекул в кристаллическую решетку. Определение структуры **1** в лаборатории ЮУрГУ проведено с большей точностью ($R = 4,46\%$), чем ранее в работах [1–6].

В то же время показано, что кристаллизация пентафенилсурьмы из бензола и диоксана привела к образованию сольватов пентафенилсурьмы с бензолом $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_6$ (**2**) и диоксаном $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**) соответственно, имеющих тригонально-бипирамидальное строение. Температуры разложения сольватов **2** и **3** значительно ниже температуры плавления чистой пентафе-

нилсурьмы, что подтверждает потерю кристаллами сольватов молекул бензола и диоксана соответственно.

Показано, что в кристалле **2** (рис. 1) присутствуют две кристаллографически независимые молекулы пентафенилсурьмы (А и В), геометрические характеристики которых [расстояния Sb–C (2,129(3)–2,228(3) Å), аксиальный валентный угол CSbC (178,41(9)°), экваториальные валентные углы CSbC (119,23(10)°; 119,60(12)°; 121,17(10)°), их сумма 360° для молекулы А и соответственно 2,131(3)–2,146(3) Å; 179,50(9)°; 118,53(10)°–121,58(11)°; 359,99° для молекулы В] практически не отличаются от наблюдаемых в сольватах пентафенилсурьмы с циклогексаном [5] и тетрагидрофураном [6].

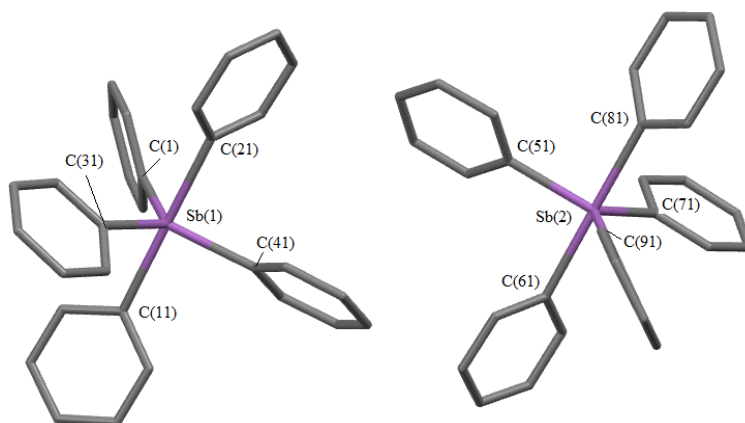


Рис. 1. Строение соединения **2**
(молекулы сольватного бензола и атомы водорода не показаны)

В сольвате **3** (рис. 2) расстояния Sb–C составляют 2,143(2)–2,244(2) Å (что несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,14 Å [13]), аксиальный валентный угол CSbC и экваториальные валентные углы CSbC равны 179,68(8)° и 118,55(0)°; 120,66(9)°; 120,79(0)° соответственно, при сумме экваториальных углов CSbC 360°. Отметим, что в кристалле **3** не наблюдаются значительные межмолекулярные и внутримолекулярные контакты, однако расстояния C(44)⋯H(24) (2,8 Å) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов (2,9 Å [14]), что свидетельствует о наличии так называемых «опорных» контактов в кристалле.

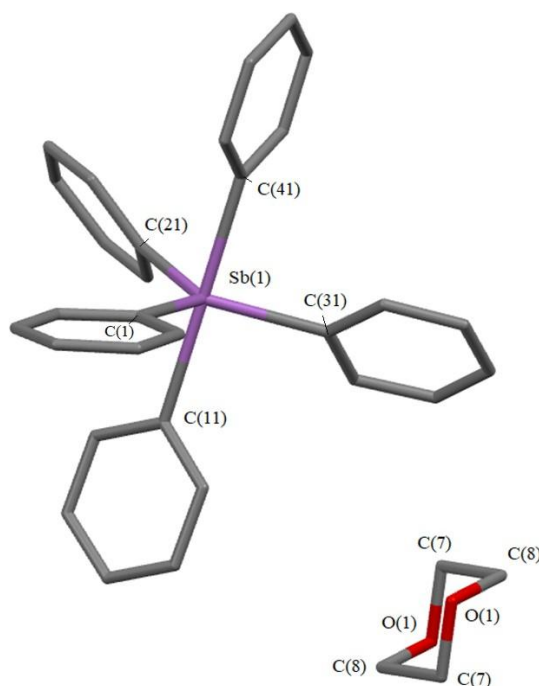


Рис. 2. Строение соединения **3** (атомы водорода не показаны)

Химия элементоорганических соединений

Интервалы длин связей Sb–C 2,130(3)–2,244(2) Å в сольватах **2** и **3** несколько выше аналогичных расстояний в молекулах трифенилсурьмы (~2,143 Å [15]), три-*n*-толилсурьмы (~2,143 Å [16]) и *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (~2,140 Å [17]), *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (~2,160 Å) [18] и *трис*(2-метокси,5-хлорфенил)сурьмы (~2,169 Å) [19].

Таким образом, определяющим фактором в выборе молекулами координационных полиэдров является энергия решетки кристалла, и достаточно небольших изменений упаковки молекул в кристалле для осуществления перехода квадратно-пирамидальной конфигурации в тригонально-бипирамидальную.

Отметим, что перекристаллизация пента(*пара*-толил)сурьмы (**4**) из ацетона, *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолов, бензола, диоксана и тетрагидрофурана не сопровождалась образованием соответствующих сольватов. Во всех случаях из растворов были выделены кристаллы **4**, строение которых было определено с большей точностью ($R = 2,4\%$), чем ранее [7, 8].

В ИК-спектрах соединений присутствуют полосы, характеризующие арильные лиганды при атоме сурьмы. Кроме того, в ИК-спектре **3** наблюдается полоса при 1121 см^{-1} , относящаяся к колебаниям C–O в молекулах сольватного диоксана [20–22].

Экспериментальная часть

Элементный анализ на C и H выполнен на элементном анализаторе «Carlo Erba CHNS-O EA 1108». ИК-спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Сольват пентафенилсурьмы с бензолом (2). После перекристаллизации пентафенилсурьмы из бензола получили бесцветные кристаллы с т. разл. $135,5\text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3059, 3035, 3011, 1572, 1476, 1429, 1298, 1258, 1182, 1055, 1018, 729, 693, 681, 642, 474, 446. Найдено, %: C 72,32, H 5,30. Для $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Sb}_2$ вычислено, %: C 72,46, H 5,12.

Сольват пентафенилсурьмы с диоксаном (3). После перекристаллизации пентафенилсурьмы из диоксана получили бесцветные кристаллы с т. разл. $150\text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3059, 3038, 3007, 2961, 2849, 1572, 1475, 1431, 1252, 1121, 1055, 997, 874, 731, 696, 623, 474, 457, 446. Найдено, %: C 69,51, H 5,37. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OSb}$ вычислено, %: C 69,65, H 5,26.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [24], OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1-4

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Sb}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Sb}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OSb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Sb}$
<i>M</i>	507,25	1092,61	551,30	577,38
<i>T</i> , К	293	293	293	293
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ /n
<i>a</i> , Å	10,286(3)	13,165(11)	10,451(5)	14,472(6)
<i>b</i> , Å	10,510(4)	14,394(16)	10,462(4)	12,084(7)
<i>c</i> , Å	13,590(4)	15,193(13)	13,323(5)	17,009(6)
α , град.	68,29(2)	90,22(3)	75,647(11)	90,00
β , град.	79,364(14)	113,71(2)	69,648(19)	102,934(14)
γ , град.	61,272(12)	94,23(5)	86,300(19)	90,00

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
$V, \text{Å}^3$	1196,9(7)	2627(4)	1322,8(9)	2899(2)
Z	2	2	2	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,407	1,381	1,384	1,323
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,166	1,068	1,064	0,972
$F(000)$	512,0	1108,0	560,0	1184,0
Размер кристалла, мм	$0,5 \times 0,38 \times 0,29$	$0,49 \times 0,38 \times 0,33$	$0,43 \times 0,35 \times 0,27$	$0,38 \times 0,26 \times 0,24$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,52–96,22	5,86–54,74	6,4–77,5	5,776–56,774
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-28 \leq l \leq 28$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-23 \leq l \leq 23$	$-19 \leq h \leq 19,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	177843	61668	99009	106229
Независимых отражений	22858	11757	15054	7238
R_{int}	0,0446	0,0395	0,0505	0,0296
Переменных уточнения	280	614	311	331
GOOF	1,067	1,015	1,036	1,081
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0440,$ $wR_2 = 0,0848$	$R_1 = 0,0269,$ $wR_2 = 0,0583$	$R_1 = 0,0554,$ $wR_2 = 0,1038$	$R_1 = 0,0239,$ $wR_2 = 0,0548$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0840,$ $wR_2 = 0,0991$	$R_1 = 0,0433,$ $wR_2 = 0,0652$	$R_1 = 0,1145,$ $wR_2 = 0,1202$	$R_1 = 0,0319,$ $wR_2 = 0,0599$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0,86/1,09	–0,51/0,50	–0,58/1,04	–0,69/0,59

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 2 и 3

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град.
2			
Sb(1)–C(41)	2,130(3)	C(41)Sb(1)C(11)	91,87(10)
Sb(1)–C(11)	2,227(3)	C(41)Sb(1)C(1)	119,23(10)
Sb(1)–C(1)	2,141(3)	C(41)Sb(1)C(31)	121,17(10)
Sb(1)–C(31)	2,143(3)	C(41)Sb(1)C(21)	87,55(11)
Sb(1)–C(21)	2,231(3)	C(11)Sb(1)C(21)	178,43(9)
Sb(2)–C(61)	2,231(3)	C(1)Sb(1)C(31)	119,60(12)
Sb(2)–C(81)	2,233(3)	C(61)Sb(2)C(81)	179,49(9)
Sb(2)–C(51)	2,136(3)	C(51)Sb(2)C(91)	119,88(10)
Sb(2)–C(91)	2,141(3)	C(51)Sb(2)C(71)	118,53(10)
Sb(2)–C(71)	2,146(3)	C(91)Sb(2)C(71)	121,58(11)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 2–y, 2–z; ² 2–x, 1–y, 1–z			
3			
Sb(1)–C(31)	2,155(2)	C(41)Sb(1)C(11)	179,68(8)
Sb(1)–C(21)	2,145(2)	C(21)Sb(1)C(31)	120,79(9)
Sb(1)–C(1)	2,143(2)	C(1)Sb(1)C(31)	120,66(9)
Sb(1)–C(11)	2,244(2)	C(1)Sb(1)C(21)	118,55(9)
Sb(1)–C(41)	2,237(2)	C(31)Sb(1)C(41)	89,09(9)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 1–y, –z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124594 для 1, № 2121835 для 2, № 2124972 для 3, № 2124962 для 4; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Выводы

Перекристаллизацией пентафенилсурьмы из бензола и диоксана получены соответствующие сольваты пентафенилсурьмы ($\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot 0,5\text{PhH}$ и $\text{Ph}_5\text{Sb}\cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), строение которых установлено рентгеноструктурным анализом. Атомы сурьмы в сольватах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Уточнено строение пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
2. Wittig, G. Pentaphenylarsen und Pentaphenylantimon / G. Wittig, K. Clauss // *Ann.* – 1952. – Bd. 577. – S. 26–39. DOI:10.1002/JLAC.19525770104
3. Wheatley, P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / P.J. Wheatley // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718
4. Beauchamp, A.L. A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – P. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
5. Brabant, C. Structure Crystalline du Pentaphenylantimone Dans le Solvate Cyclhexanique (C_6H_5)₅Sb · ½ C₆H₁₂ / C. Brabant, B. Blanck, A.L. Beauchamp // *J. Organomet. Chem.* – 1974. – V. 82. – P. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
6. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data / B. Lindquist-Kleissler, M. Weng, P. Le Magueres, G.N. George, T.C. Johnstone // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
7. Brabant, C. The Crystal and Molecular Structure of Penta-*p*-tolylantimony, (*p*-CH₃C₆H₄)₅Sb / C. Brabant, J. Hubert, A.L. Beauchamp // *Can. J. Chem.* – 1973. – V. 51. – P. 2952–2955. DOI: 10.1139/v73-439.
8. Schröder, G. Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand-exchange and Ligand-coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony / G. Schröder, T. Okinaka, Y. Mimura et al. // *Chem. -Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 2517–2529. DOI: 10.1002/chem.200601439
9. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // *Коорд. химия.* – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Holmes, R.R. Structural Distortions of Cyclic Phosphoranes and the Berry Exchange Coordinate. A Quantitative Description / R.R. Holmes, J.A. Deiters // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, № 10. – P. 3318–3326. DOI:10.1080/10426509508036945.
11. Brock, C.P. The Role of Coulombic Interactions in Explaining the Anomalous Structure of Pentaphenylantimony / C.P. Brock // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V. 33A, № 1. – P. 193–197. DOI: 10.1107/S0567739477000394.
12. Beattie, I.R. The Shape of Pentaphenylantimony and Pentaphenylarsenic in Solution / I.R. Beattie, K.M.S. Livingston // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1972. – № 7. – P. 784–786. DOI: 10.1039/DT9720000784.
13. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
14. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
15. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine / E.W.J. Grigsby, R.D. Hart, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 675–682. DOI: 10.1071/C96042.
16. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-*p*-tolylantimony, C₂₁H₂₁Sb / A.N. Sobolev, I.P. Romm, V.K. Belskii, E.N. Gur'yanova // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 179, № 2. – P. 153–157. DOI:10.1016/S0022-328X(00)95217-3.

17. Кристаллическая и молекулярная структура трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 1149–1154.
18. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы и висмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
19. Шарутин, В.В., Трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма: синтез и реакции окислительного присоединения / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 10. – С. 1577–1582. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.
20. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
21. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
22. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Головин Михаил Сергеевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: golovin-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220201

STRUCTURAL FEATURES OF PENTAPHENYL ANTIMONY, PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY, AND THEIR SOLVATES WITH ORGANIC SOLVENTS

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

M.S. Golovin, golovin-mikhail@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The structures of pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, as well as their solvates with benzene, dioxane, tetrahydrofuran, and xylene were determined by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis carried out at 293 K on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (two-coordinate CCD detector, MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) in pentaphenylantimony crystals Ph $_5$ Sb (**1**) [C $_{30}$ H $_{25}$ Sb, M 507.25; triclinic system, P-1 symmetry group; cell parameters: $a = 10.286(3)$, $b = 10.510(4)$, $c = 13.590(4)$ Å; $\alpha = 68.29(2)^\circ$, $\beta = 79.364(14)^\circ$, $\gamma = 61.272(12)^\circ$; $V = 1196.9(7)$ Å 3 ; Z 2; crystal size $0.5 \times 0.38 \times 0.29$ mm; reflection index intervals $-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$; total reflections 177843; independent reflections 22858; $R_{\text{int}} 0.0446$; $GOOF$ 1.067; $R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.0848$; residual electron density $1.09/-0.86$ e/Å 3 , solvate of pentaphenylantimony with benzene Ph $_5$ Sb · 0.5PhH (**2**) [C $_{66}$ H $_{56}$ Sb $_2$, M 1092.61; triclinic system, P-1 symmetry group; cell parameters:

$a = 13.165(11)$, $b = 14.394(16)$, $c = 15.193(13)$ Å; $\alpha = 90.22(3)^\circ$, $\beta = 113.71(2)^\circ$, $\gamma = 94.23(5)^\circ$; $V = 2627(4)$ Å³; Z 2; crystal size 0.49 x 0.38 x 0.33 mm; reflection index intervals $-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; total reflections 61668; independent reflections 11757; R_{int} 0.0395; $GOOF$ 1.022; $R_1 = 0.0270$, $wR_2 = 0.0585$; residual electron density 0.43/–0.63 e/Å³, solvate of pentaphenylantimony with dioxane $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**3**) [$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OSb}$, M 551.30; triclinic system, $P\bar{1}$ symmetry group; cell parameters: $a = 10.451(5)$, $b = 10.462(4)$, $c = 13.323(5)$ Å; $\alpha = 75.647(11)^\circ$, $\beta = 69.648(19)^\circ$, $\gamma = 86.300(19)^\circ$; $V = 1322.8(9)$ Å³; Z 2; crystal size 0.43 x 0.35 x 0.27 mm; reflection index intervals $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-23 \leq l \leq 23$; total reflections 99009; independent reflections 15054; R_{int} 0.0505; $GOOF$ 1.036; $R_1 = 0.0554$, $wR_2 = 0.1038$; residual electron density 1.04/–0.58 e/Å³, penta(*para*-tolyl)antimony *p*-Tol₅Sb (**4**) [$\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{Sb}$, M 577.38; monoclinic system, $P2_1/n$ symmetry group; cell parameters: $a = 14.472(6)$, $b = 12.084(7)$, $c = 17.009(6)$ Å; $\beta = 102.934(14)$; $V = 2899(2)$ Å³; Z 4; crystal size 0.38 x 0.26 x 0.24 mm; reflection index intervals $-19 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; total reflections 106229; independent reflections 7238; R_{int} 0.0296; $GOOF$ 1.081; $R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0548$; residual electron density 0.59/–0.69 e/Å³. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structure have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (Nos. 2124594 (**1**), 2121835 (**2**), 2124972 (**3**), 2124962 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk); <https://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, solvate, benzene, dioxane, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
2. Wittig G., Clauss K. Pentaphenylarsen und Pentaphenylantimon. *Ann.*, 1952, bd. 577, s. 26–39. DOI:10.1002/JLAC.19525770104.
3. Wheatley P.J. An X-ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Penta-phenylantimony. *J. Chem. Soc.*, 1964, pp. 3718–3723. DOI: 10.1039/JR9640003718.
4. Beauchamp A.L., Bennett M.J., Cotton F.A. / A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, pp. 6675–6680. DOI: 10.1021/ja01026a020.
5. Brabant C., Blanck B., Beauchamp A.L. Structure Crystalline du Pentaphenylantimoine Dans le Solvate Cyclhexanique (C_6H_5)₅Sb · ½ C₆H₁₂. *J. Organomet. Chem.*, 1974, vol. 82, pp. 231–234. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90360-7.
6. Lindquist-Kleissler B., Weng M., Le Magueres P., George G.N., Johnstone T.C. Geometry of Pentaphenylantimony in Solution: Support for a Trigonal Bipyramidal Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy and Vibrational Spectroscopic Data. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, pp. 8566–8574. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
7. Brabant C., Hubert J., Beauchamp A.L. The Crystal and Molecular Structure of Penta-*p*-tolylantimony, (*p*-CH₃C₆H₄)₅Sb. *Can. J. Chem.*, 1973, vol. 51, pp. 2952–2955. DOI: 10.1139/v73-439.
8. Schröder G., Okinaka T., Mimura Y., Watanabe M., Matsuzaki T., Hasuoka A., Yamamoto Y., Matsukawa S., Akiba K. Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand-exchange and Ligand-coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony. *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, pp. 2517–2529. DOI: 10.1002/chem.200601439
9. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
10. Holmes R.R., Deiters J.A. Structural Distortions of Cyclic Phosphoranes and the Berry Exchange Coordinate. A Quantitative Description. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 10, pp. 3318–3326. DOI:10.1080/10426509508036945.
11. Brock C.P. The Role of Coulombic Interactions in Explaining the Anomalous Structure of Penta-phenylantimony. *Acta Crystallogr.*, 1977, vol. 33A, no. 1, pp. 193–197. DOI: 10.1107/S0567739477000394.
12. Beattie I.R., Livingston K.M.S. The Shape of Pentaphenylantimony and Pentaphenylarsenic in Solution / I.R. Beattie, K.M.S. Livingston. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, no. 7, pp. 784–786. DOI: 10.1039/DT9720000784.

13. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
14. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, iss. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
15. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 675–682. DOI: 10.1071/C96042.
16. Sobolev A.N., Romm I.P., Belskii V.K., Gur'yanova E.N. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-*p*-tolylantimony, C₂₁H₂₁Sb. *J. Organomet. Chem.*, 1979, vol. 179, no. 2, pp. 153–157. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)95217-3.
17. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Crystal and Molecular Structures of Tris(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 8, pp. 1073–1078. DOI: 10.1134/S0036023612080128).
18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V.. Synthesis of New Antimony(III) and Bismuth(III) Aryl Compounds: Crystal and Molecular Structure of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1559–1562. DOI: 10.1134/S0036023611100196).
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)antimony: Synthesis and Oxidative Addition Reactions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 10, pp. 1901–1905. DOI: 10.1134/S1070363220100138).
20. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений* [IR-spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
21. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Shchukin et al. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook] St. Petersburg, SPbGLTA, 2007. 54 P.
22. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Received 17 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Особенности строения пентафенилсурьмы, пента(пара-толил)сурьмы и их сольватов с органическими растворителями / В.В. Шарутин, М.С. Головин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 5–13. DOI: 10.14529/chem220201

FOR CITATION

Sharutin V.V., Golovin M.S. Structural Features of Pentaphenyl Antimony, Penta(*para*-tolyl)antimony, and their Solvates with Organic Solvents. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 5–13. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220201