

НОВЫЕ БИЯДЕРНЫЕ АРИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение пяти биядерных арильных соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$ [$Ar = 3-FC_6H_4$, $X = OC(O)CF_2Br$ (**1**), $Ar = 4-FC_6H_4$, $X = OC_6H_2Br_{3-2,4,6} \cdot 0,5C_8H_{18}$ (**2**), $Ar = 4-MeC_6H_4$, $X = OC(O)CH_2Cl$ (**3**), $Ar = 4-MeC_6H_4$, $X = OC(O)CH_2Br$ (**4**), $Ar = Ph$, $X = OC(O)C_6HF_4$ (**5**)], РСА которых проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo $K\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллы (**1**) $C_{40}H_{24}O_5F_{10}Br_2Sb_2$, $M 1177,91$; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 24,808(9)$, $b = 10,837(3)$, $c = 32,215(10) \text{ \AA}$; $\beta = 96,711(19)^\circ$, $V = 8601(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,819 \text{ г/см}^3$; $2\theta 5,74\text{--}68,08$ град.; всего отражений 95957; независимых отражений 14384; число уточняемых параметров 532; $R_{\text{int}} = 0,0898$; $GOOF 1,771$; $R_1 = 0,1705$, $wR_2 = 0,4519$; остаточная электронная плотность (max/min); $2,34\text{--}4,78 \text{ e/\AA}^3$], (**2**) $C_{52}H_{37}O_3F_6Br_6Sb_2$, $M 1546,78$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 12,325(5)$, $b = 13,749(6)$, $c = 17,774(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 83,259(16)$, $\beta = 80,26(3)$, $\gamma = 65,894(15) \text{ град.}$, $V = 2706(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,898 \text{ г/см}^3$; $2\theta 6,06\text{--}59,14$ град.; всего отражений 144892; независимых отражений 15098; число уточняемых параметров 623; $R_{\text{int}} = 0,0646$; $GOOF 1,010$; $R_1 = 0,0379$, $wR_2 = 0,0791$; остаточная электронная плотность (max/min); $0,92\text{--}1,45 \text{ e/\AA}^3$], (**3**) $C_{69}H_{69}O_{7,5}Cl_3Sb_3$, $M 1489,84$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,474(7)$, $b = 11,179(6)$, $c = 29,736(14) \text{ \AA}$; $\alpha = 88,899(18)^\circ$, $\beta = 82,542(19)^\circ$, $\gamma = 76,22(3)^\circ$; $V = 3353(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,476 \text{ г/см}^3$; $2\theta 5,56\text{--}51,62$ град.; всего отражений 65830; независимых отражений 12738; число уточняемых параметров 754; $R_{\text{int}} = 0,0510$; $GOOF 1,037$; $R_1 = 0,0383$, $wR_2 = 0,0803$; остаточная электронная плотность (max/min): $0,83\text{--}1,13 \text{ e/\AA}^3$], (**4**) $C_{69}H_{69}O_{7,5}Br_3Sb_3$, $M 1623,22$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,585(7)$, $b = 11,255(7)$, $c = 29,712(18) \text{ \AA}$; $\alpha = 88,41(3)^\circ$, $\beta = 82,43(3)^\circ$, $\gamma = 75,01(3)^\circ$; $V = 3389(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,591 \text{ г/см}^3$; $2\theta 5,58\text{--}33,64$ град.; всего отражений 14830; независимых отражений 3789; число уточняемых параметров 754; $R_{\text{int}} = 0,0327$; $GOOF 1,049$; $R_1 = 0,0354$, $wR_2 = 0,0852$; остаточная электронная плотность (max/min): $0,76\text{--}0,93 \text{ e/\AA}^3$], (**5**) $C_{450}H_{288}F_{72}O_{45}Sb_{18}$, $M 9974,83$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 12,045(12)$, $b = 24,31(3)$, $c = 36,66(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 101,75(5)^\circ$, $\beta = 98,50(3)^\circ$, $\gamma = 98,52(5)^\circ$; $V = 10216(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч}} = 1,6213 \text{ г/см}^3$; $2\theta 5,6\text{--}40,58$ град.; всего отражений 99411; независимых отражений 19647; число уточняемых параметров 2519; $R_{\text{int}} = 0,0516$; $GOOF 1,099$; $R_1 = 0,0576$, $wR_2 = 0,1076$; остаточная электронная плотность (max/min): $1,78\text{--}1,26 \text{ e/\AA}^3$].

Ключевые слова: строение, биядерный, арильный, соединение, сурьма, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Новые биядерные арильные соединения сурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 100–108. DOI: 10.14529/chem250108

Original article

DOI: 10.14529/chem250108

NEW BINUCLEAR ARYL COMPOUNDS OF ANTIMONY

V. V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The structures of five binuclear aryl antimony compounds $(Ar_3SbX)_2O$ [Ar = 3-FC₆H₄, X = OC(O)CF₂Br (1), Ar = 4-FC₆H₄, X = OC₆H₂Br_{3-2,4,6} · 0,5C₈H₁₈ (2), Ar = 4-MeC₆H₄, X = OC(O)CH₂Cl (3), Ar = 4-MeC₆H₄, X = OC(O)CH₂Br (4), Ar = Ph, X = OC(O)C₆HF₄ (5)] were determined by X-ray diffraction analysis (X-ray diffraction) on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystals (1) C₄₀H₂₄O₅F₁₀Br₂Sb₂, *M* 1177.91; monoclinic syngony, symmetry group *C2/c*; cell parameters: *a* = 24.808(9), *b* = 10.837(3), *c* = 32.215(10) Å; $\beta = 96.711(19)^\circ$, *V* = 8601(5) Å³; *Z* = 8; $\rho_{calc} = 1.819$ g/cm³; 2θ 5.74–68.08 deg.; total reflections 95957; independent reflections 14384; number of refined parameters 532; *R*_{int} = 0.0898; *GOOF* 1.771; *R*₁ = 0.1705, *wR*₂ = 0.4519; residual electron density (max/min): 2.34/–4.78 e/Å³], (2) C₅₂H₃₇O₃F₆Br₆Sb₂, *M* 1546.78; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 12.325(5), *b* = 13.749(6), *c* = 17.774(8) Å; $\alpha = 83.259(16)$, $\beta = 80.26(3)$, $\gamma = 65.894(15)$ deg., *V* = 2706(2) Å³, *Z* = 2; $\rho_{calc} = 1.898$ g/cm³; 2θ 6.06–59.14 deg.; total reflections 144892; independent reflections 15098; number of refined parameters 623; *R*_{int} = 0.0646; *GOOF* 1.010; *R*₁ = 0.0379, *wR*₂ = 0.0791; residual electron density (max/min): 0.92/–1.45 e/Å³], (3) C₆₉H₆₉O_{7,5}Cl₃Sb₃, *M* 1489.84; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 10.474(7), *b* = 11.179(6), *c* = 29.736(14) Å; $\alpha = 88.899(18)^\circ$, $\beta = 82.542(19)^\circ$, $\gamma = 76.22(3)^\circ$; *V* = 3353(3) Å³, *Z* = 2; $\rho_{calc} = 1.476$ g/cm³; 2θ 5.56–51.62 deg.; total reflections 65830; independent reflections 12738; number of refined parameters 754; *R*_{int} = 0.0510; *GOOF* 1.037; *R*₁ = 0.0383, *wR*₂ = 0.0803; residual electron density (max/min): 0.83/–1.13 e/Å³], (4) C₆₉H₆₉O_{7,5}Br₃Sb₃, *M* 1623.22; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 10.585(7), *b* = 11.255(7), *c* = 29.712(18) Å; $\alpha = 88.41(3)^\circ$, $\beta = 82.43(3)^\circ$, $\gamma = 75.01(3)^\circ$; *V* = 3389(4) Å³, *Z* = 2; $\rho_{calc} = 1.591$ g/cm³; 2θ 5.58–33.64 deg.; total reflections 14830; independent reflections 3789; number of refined parameters 754; *R*_{int} = 0.0327; *GOOF* 1.049; *R*₁ = 0.0354, *wR*₂ = 0.0852; residual electron density (max/min): 0.76/–0.93 e/Å³], (5) C₄₅₀H₂₈₈F₇₂O₄₅Sb₁₈, *M* 9974.83; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 12.045(12), *b* = 24.31(3), *c* = 36.66(4) Å; $\alpha = 101.75(5)^\circ$, $\beta = 98.50(3)^\circ$, $\gamma = 98.52(5)^\circ$; *V* = 10216(19) Å³, *Z* = 1; $\rho_{calc} = 1.6213$ g/cm³; 2θ 5.6–40.58 deg.; total reflections 99411; independent reflections 19647; number of refined parameters 2519; *R*_{int} = 0.0516; *GOOF* 1.099; *R*₁ = 0.0576, *wR*₂ = 0.1076; residual electron density (max/min): 1.78/–1.26 e/Å³].

Keywords: structure, binuclear, aryl, compound, antimony, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. New binuclear aryl compounds of antimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):100–108. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250108

Введение

К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа установлено строение широкого ряда комплексов сурьмы общей формулы $(Ar_3SbX)_2O$ (X = Hlg, NO₃, OC(O)R, OR, OSO₂R и другие электроотрицательные группы), атомы сурьмы в которых имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мостиковым атомом кислорода и монодентатным лигандом X в аксиальных положениях, а в экваториальной плоскости располагаются арильные заместители [1–34]. Некоторые молекулы $(Ar_3SbX)_2O$ являются центросимметричными (центр симметрии – мостиковый атом кислорода), в других – два фрагмента Ar₃SbX несколько отличаются друг от друга. Искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул проявляется в отклонении валентных углов от теоретических значений и выходе атомов сурьмы из экваториальной плоскости к мостиковому атому кислорода. Расстояния Sb–X в μ -оксопроизводных $(Ar_3SbX)_2O$ значительно меньше аналогичных связей в соединениях общей формулы Ar₄SbX и немного больше, чем в соединениях Ar₃SbX₂. Длины связей между атомами сурьмы и мостиковым атомом кислорода Sb–O_{мост} меньше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,07 Å [35]). Основное различие в геометрии молекул этих соединений заключается в строении фрагмента Sb–O–Sb. В большинстве случаев фрагменты имеют угловую форму и лишь иногда – линейную. Величина

угла SbOSb, который изменяется от 130 до 180°, и причины, вызывающие его изменение, являются предметом дискуссии в работах последних лет. В настоящей работе проанализированы основные геометрические параметры неизвестных ранее молекул указанного типа **1–5** ($\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ ($\text{Ar} = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}$ (**1**), $\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_{3-2,4,6} \cdot 0,5\text{C}_8\text{H}_{18}$ (**2**), $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (**3**), $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ (**4**), $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4$ (**5**)).

Экспериментальная часть

В работе использовали органические соединения производства фирмы Alfa Aesar, соединения **1–5** получали по реакции окислительного присоединения, описанной в монографии [4].

РСА кристаллов **1–5** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK 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 по программам SMART и SAINT-Plus [36]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [37] и OLEX2 [38]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–5** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2233179 (**1**), № 2183340 (**2**), № 2233088 (**3**), № 2233180 (**4**), № 2217274 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{F}_{10}\text{Br}_2\text{Sb}_2$	$\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{F}_6\text{Br}_6\text{Sb}_2$	$\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{O}_{7,5}\text{Cl}_3\text{Sb}_3$	$\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{O}_{7,5}\text{Br}_3\text{Sb}_3$	$\text{C}_{450}\text{H}_{288}\text{F}_{72}\text{O}_{45}\text{Sb}_1$ 8
<i>M</i>	1177,91	1546,78	1489,84	1623,22	9974,83
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	24,808(9)	12,325(5)	10,474(7)	10,585(7)	12,045(12)
<i>b</i> , Å	10,837(3)	13,749(6)	11,179(6)	11,255(7)	24,31(3)
<i>c</i> , Å	32,215(10)	17,774(8)	29,736(14)	29,712(18)	36,66(4)
α , град.	90,00	83,259(16)	88,899(18)	88,41(3)	101,75(5)
β , град.	96,711(19)	80,26(3)	82,542(19)	82,43(3)	98,50(3)
γ , град.	90,00	65,894(15)	76,22(3)	75,01(3)	98,52(5)
<i>V</i> , Å ³	8601(5)	2706(2)	3353(3)	3389(4)	10216(19)
<i>Z</i>	8	2	2	2	1
ρ (выч.), г/см ³	1,819	1,898	1,476	1,591	1,6213
μ , мм ⁻¹	3,199	5,489	1,370	3,006	1,269
<i>F</i> (000)	4528,0	1478,0	1494,0	1602,0	4906,1
Размер кристалла (мм)	0,36×0,34×0,18	0,29×0,15×0,06	0,42×0,2×0,09	0,35×0,3×0,1	0,31×0,21×0,06
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,74–68,08	6,06–59,14	5,56–51,62	5,58–33,64	5,6–40,58
Интервалы индексов отражений	$-37 \leq h \leq 35$, $-15 \leq k \leq 15$, $-48 \leq l \leq 49$	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-36 \leq l \leq 36$	$-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-24 \leq l \leq 24$	$-11 \leq h \leq 11$, $-23 \leq k \leq 23$, $-35 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	95957	144892	65830	14830	99411
Независимых отражений	14384	15098	12738	3789	19647
Переменных уточнения	532	623	754	754	2519
<i>GOOF</i>	1,771	1,010	1,037	1,049	1,099

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4	5
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1705,$ $wR_2 = 0,4519$	$R_1 = 0,0379,$ $wR_2 = 0,0791$	$R_1 = 0,0383,$ $wR_2 = 0,0803$	$R_1 = 0,0354,$ $wR_2 = 0,0852$	$R_1 = 0,0576,$ $wR_2 = 0,1076$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2303,$ $wR_2 = 0,4788$	$R_1 = 0,0681,$ $wR_2 = 0,0888$	$R_1 = 0,0549,$ $wR_2 = 0,0861$	$R_1 = 0,0413,$ $wR_2 = 0,0888$	$R_1 = 0,0925,$ $wR_2 = 0,1310$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	2,34/-4,78	0,92/-1,45	0,83/-1,13	0,76/-0,93	1,78/-1,26

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–5

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Sb1–O3	1,979(9)	O3–Sb1–O1	177,0(4)
Sb1–O1	2,208(10)	O3–Sb2–O4	179,2(4)
Sb1–C21	2,096(13)	C21–Sb1–C1	116,9(6)
Sb1–C11	2,087(14)	C11–Sb1–C21	112,5(5)
Sb1–C1	2,121(12)	C11–Sb1–C1	129,5(5)
Sb2–O3	1,939(9)	O3–Sb2–O4	179,2(4)
Sb2–C31	2,111(14)	C31–Sb2–C41 ¹	120,2(5)
Sb2–C41 ¹	2,129(13)	C31–Sb2–C51 ¹	113,0(5)
Sb2–C51 ¹	2,122(12)	C51 ¹ –Sb2–C41 ¹	125,3(5)
Sb2–O4	2,197(11)	Sb2–O3–Sb1	144,5(5)
Преобразования симметрии: ¹ +X, -1+Y, +Z; ² +X, 1+Y, +Z			
2			
Sb2–O1	1,971(2)	O1–Sb2–O3	176,59(10)
Sb2–O3	2,147(2)	C31–Sb2–C51	111,73(13)
Sb2–C51	2,112(3)	C31–Sb2–C41	129,60(13)
Sb2–C31	2,107(3)	C41–Sb2–C51	118,31(14)
Sb2–C41	2,110(3)	O1–Sb1–O2	176,38(9)
Sb1–O1	1,982(2)	C11–Sb1–C21	117,24(13)
Sb1–O2	2,159(2)	C11–Sb1–C1	124,05(13)
Sb1–C11	2,110(3)	C21–Sb1–C1	117,86(13)
Sb1–C21	2,112(3)	Sb2–O1–Sb1	152,12(14)
Sb1–C1	2,114(3)	O1–Sb1–C11	89,30(11)
Преобразования симметрии: ¹ 2-X, -Y, 1-Z			
3			
Sb2–O1	1,993(3)	O1–Sb2–O4	178,63(10)
Sb2–O4	2,176(3)	C41–Sb2–C51	120,37(15)
Sb2–C41	2,103(4)	C41–Sb2–C31	125,75(15)
Sb2–C51	2,113(4)	C31–Sb2–C51	112,68(15)
Sb2–C31	2,108(4)	O1–Sb1–O2	177,65(10)
Sb1–O1	1,971(3)	C1–Sb1–C11	123,82(15)
Sb1–O2	2,193(3)	C21–Sb1–C11	120,22(14)
Sb1–C11	2,123(4)	C21–Sb1–C1	115,00(15)
Sb1–C1	2,114(4)	O6–Sb3–O7	174,89(13)
Sb1–C21	2,114(4)	C71–Sb3–C81	115,3(2)
Sb3–O6	1,9589(9)	C61–Sb3–C81	119,2(2)
Sb3–O7	2,200(5)	C61–Sb3–C71	124,7(2)
Sb3–C81	2,117(5)	Sb1–O1–Sb2	139,88(14)
Sb3–C71	2,115(5)	Sb3–O6–Sb3 ¹	179,998(2)
Sb3–C61	2,108(5)	C68–O7–Sb3	132,5(6)
O6–Sb3 ¹	1,9589(9)	C8–O2–Sb1	125,5(3)
Преобразования симметрии: ¹ 1-X, 1-Y, 1-Z			

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
4			
Sb1–O1	1,994(6)	O1–Sb1–O2	179,0(3)
Sb1–O2	2,184(8)	C1–Sb1–C11	124,7(6)
Sb1–C1	2,096(11)	C1–Sb1–C21	112,9(6)
Sb1–C11	2,121(11)	C11–Sb1–C21	121,2(6)
Sb1–C21	2,127(10)	O1–Sb2–O4	178,1(3)
Sb2–O1	1,973(6)	C51–Sb2–C31	119,2(6)
Sb2–O4	2,199(8)	C51–Sb2–C41	114,6(6)
Sb2–C51	2,096(11)	C41–Sb2–C31	125,0(4)
Sb2–C31	2,125(11)	O6–Sb3–O7	175,2(4)
Sb2–C41	2,102(11)	C71–Sb3–C61	124,3(9)
Sb3–O6	1,9561(13)	C81–Sb3–C61	115,7(9)
Sb3–C61	2,107(14)	C81–Sb3–C71	118,7(8)
Sb3–O7	2,259(13)	Sb2–O1–Sb1	139,8(3)
Sb3–C71	2,086(16)	Sb3 ¹ –O6–Sb3	179,999(1)
Sb3–C81	2,070(15)	O4–C38–C39	114,1(13)
O6–Sb3 ¹	1,9560(13)	O5–C38–O4	126,9(12)
Преобразования симметрии: ¹ 1–X, 2–Y, 1–Z			
5			
Sb1–O1	1,958(7)	O1–Sb1–O2	177,6(3)
Sb1–O2	2,190(8)	C11–Sb1–C21	115,3(6)
Sb1–C11	2,106(12)	C1–Sb1–C11	128,2(5)
Sb1–C1	2,102(11)	C1–Sb1–C21	115,4(6)
Sb1–C21	2,108(12)	O1–Sb2–O4	177,9(3)
Sb2–O1	1,983(7)	C31–Sb2–C51	115,7(5)
Sb2–O4	2,180(8)	C41–Sb2–C51	126,2(5)
Sb2–C51	2,138(12)	C41–Sb2–C31	117,6(5)
Sb2–C31	2,092(12)	O6–Sb3–O7	176,7(3)
Sb2–C41	2,089(13)	C81–Sb3–C101	115,9(5)
Sb3–O6	1,967(7)	C91–Sb3–C81	117,6(5)
Sb3–O7	2,178(8)	C91–Sb3–C101	125,8(5)
Sb3–C81	2,089(11)	O11–Sb5–O12	177,2(3)
Sb3–C91	2,087(13)	C181–Sb5–C171	114,6(5)
Sb3–C101	2,126(14)	C181–Sb5–C161	126,1(5)
Sb5–O12	2,193(7)	C171–Sb5–C161	118,3(5)
Sb5–O11	1,957(8)	O6–Sb4–O9	177,2(3)
Sb5–C181	2,102(12)	C131–Sb4–C111	113,9(4)
Sb5–O171	2,104(12)	C131–Sb4–C121	115,6(4)
Sb5–O161	2,109(13)	C111–Sb4–C121	129,7(5)
Sb4–O6	1,984(7)	O11–Sb6–O14	177,9(3)
Sb4–O9	2,181(7)	C191–Sb6–C211	117,1(6)
Sb4–C131	2,092(6)	C201–Sb6–C191	114,7(6)
Sb4–C111	2,104(12)	C201–Sb6–C211	127,0(6)
Sb4–C121	2,105(11)	O16–Sb8–O19	177,6(4)
Sb6–O14	2,177(8)	C281–Sb8–C291	116,4(6)
Sb6–O11	1,985(8)	C281–Sb8–C271	124,8(4)
Sb6–C191	2,074(7)	C291–Sb8–C271	117,9(6)
Sb6–C211	2,093(14)	O16–Sb7–O17	178,3(4)
Sb6–C201	2,047(14)	C251–Sb7–C261	115,3(6)
Sb8–O19	2,176(8)	C251–Sb7–C241	118,2(7)
Sb8–O16	1,985(8)	C261–Sb7–C241	125,4(6)
Sb8–C281	2,063(11)	O21–Sb9–O22	175,5(2)
Sb8–C291	2,074(12)	C341–Sb9–C331	116,3(5)
Sb8–C271	2,091(8)	C341–Sb9–C321	111,0(8)
Sb7–O17	2,178(8)	C331–Sb9–C321	132,6(8)

Окончание табл. 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb7–O16	1,937(8)	O21–Sb9–C341	91,7(4)
Sb7–C251	2,096(8)	O21–Sb9–C331	90,2(3)
Sb7–C261	2,097(13)	O21–Sb9–C321	90,5(7)
Sb7–C241	2,104(17)	O22–Sb9–C341	84,2(4)
Sb9–O22	2,171(9)	Sb9–O21–Sb9 ¹	180,00
Sb9–O21	1,9466(17)	Sb1–O1–Sb2	148,1(4)
Sb9–C341	2,060(11)	Sb3–O6–Sb4	147,3(4)
Sb9–C331	2,090(9)	Sb7–O16–Sb8	157,7(5)
Sb9–C321	2,117(19)	Sb5–O11–Sb6	152,0(4)

Обсуждение результатов

Одними из наиболее изученных производных пятивалентной сурьмы являются биядерные соединения $[\text{Ar}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{R}]_2\text{O}$ [1–34], основное различие геометрии молекул которых заключается в строении фрагмента Sb–O–Sb. В большинстве случаев фрагменты имеют угловую форму и лишь иногда линейную. Также известны кристаллы, в ячейках которых одновременно присутствуют молекулы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ (Ar = Ph, p-Tol; X = CH_2Cl , CH_2Br) с угловым и линейным центральными фрагментами [39]. Факторы, влияющие на величину угла при мостиковом атоме кислорода, не выяснены, и нельзя спрогнозировать, линейную или угловую форму будет иметь фрагмент Sb–O–Sb той или другой молекулы, однако исследование структур данного типа может позволить определить какие-либо закономерности в производных указанного типа. В настоящей работе синтезированы и кристаллографически охарактеризованы пять неизвестных ранее биядерных арильных соединений сурьмы, представляющих интерес для получения иных сурьмаорганических производных. Известно, что кристаллы подавляющего большинства ковалентных сурьмаорганических соединений содержат один или два типа кристаллографически независимых молекул [40]. Однако в некоторых случаях число типов кристаллографически независимых молекул кристалле может быть больше, как, например, в кристалле *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы с четырьмя типами кристаллографически независимых молекул [41].

По данным PCA следует, что кристаллы комплексов **1–5** состоят из биядерных молекул с угловым фрагментом Sb–O–Sb (рис. 1–5), причем в кристаллах присутствуют: 1) один тип кристаллографически независимых молекул с углами SbOSb $144,5(5)^\circ$ для **1** и $152,12(14)^\circ$ для **2**, 2) два типа кристаллографически независимых молекул с углами SbOSb $139,88(14)^\circ$ и $179,998(2)^\circ$ для **3**, $139,8(3)^\circ$ и $179,999(1)^\circ$ для **4**, 3) пять типов кристаллографически независимых молекул с разными значениями угла SbOSb [$147,3(4)^\circ$, $148,1(4)^\circ$, $152,0(4)^\circ$, $157,7(5)^\circ$, $180,00^\circ$] для **5**.

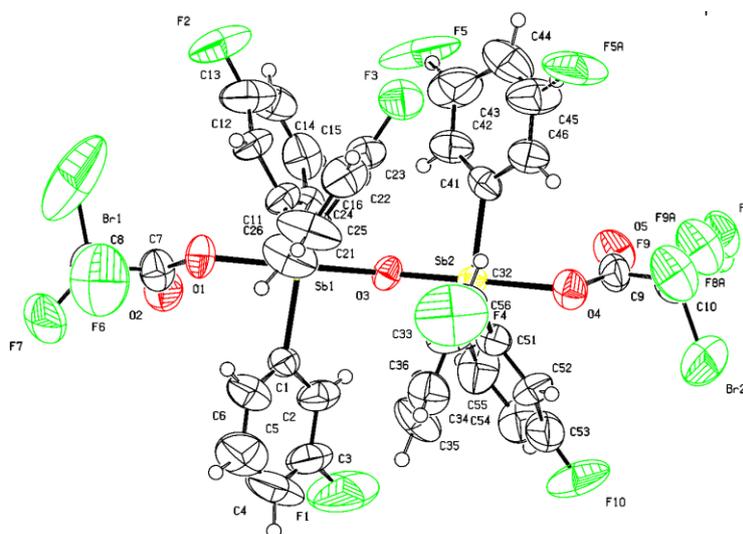


Рис. 1. Общий вид комплекса 1

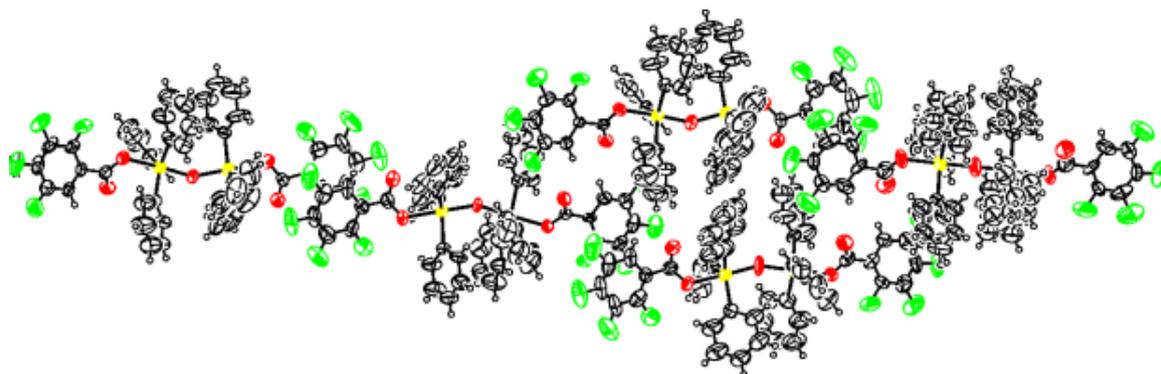


Рис. 5. Общий вид комплекса 5

Длины связей и значения валентных углов в структурах соединений 1–5 близки к наблюдаемым в аналогичных известных структурах [4].

Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти биядерных арильных соединений сурьмы, в кристаллах которых присутствуют: 1) один тип кристаллографически независимых молекул с углами SbOSb $144,5(5)^\circ$ для 1 и $152,12(14)^\circ$ для 2, 2) два типа кристаллографически независимых молекул с углами SbOSb $139,88(14)^\circ$ и $179,998(2)^\circ$ для 3, $139,8(3)^\circ$ и $179,999(1)^\circ$ для 4, 3) пять типов кристаллографически независимых молекул с разными значениями угла SbOSb [$147,3(4)^\circ$, $148,1(4)^\circ$, $152,0(4)^\circ$, $157,7(5)^\circ$, $180,00^\circ$] для 5.

Список источников

1. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
2. Tiekink E.R.T. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 333, No. 2. P. 199. DOI: 10.1016/0022-328X(87)85152-5
3. Ouchi A., Sato S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61, No. 5. P. 1806. DOI: 10.1246/bcsj.61.1806
4. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Насонова Н.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA
5. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 3. С. 181. EDN: PKFJX
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П., Смирнова С.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 10. С.1705. EDN: KWIUSL
7. Gibbons M.N., Blake A.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 543, No. 2. P. 217. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00208-8
8. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Насонова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 506. EDN: ZATRQY
9. Balazs L., Breunig H.J., Gheshler I., Lork E. // J. Organometal. Chem. 2002. V. 648, No. 1. P. 33. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01467-X
10. Taylor M.J., Baker L.-J., Rickard C.E.F., Surman P.W.J. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 498, No. 1. P. C14. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05555-4
11. Bordner J., Andrews B.C., Long G.G. // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3, No. 1. P. 53.
12. Ferguson G., Ridley D.R. // Acta crystallogr. 1973. V. B29, No. 10. P. 2221. DOI: 10.1107/S0567740873006370
13. Старикова З.А., Щеголева Т.М., Трунов В.К., Покровская И.Е. // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 5. С. 969.
14. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П., Смирнова С.А. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 36. EDN: OWHRWH
16. Breneman G.L. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35B. P. 731. DOI: 10.1107/S0567740879004581

17. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 555, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
18. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 174. EDN: LFSWCL
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45. EDN: WXQSKQ
21. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 238. EDN: PBCRSL
22. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 89. EDN: OOFNXZ
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346. EDN: SFWPCR
24. Preut H., Ruther R., Huber F. // Acta Crystallogr. 1986. V. C42, No. 9. P. 1154. DOI: 10.1107/S010827018609306X
25. Ruther R., Huber F., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342, No. 2. P.185. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 9. С. 86. EDN: PWSSIN
27. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. EDN: PYLMFR
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 83. EDN: RVKCBX
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Шепелева О.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 52. EDN: RURAEB
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOXX
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
34. Шарутин В.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 86. DOI: 10.14529/chem240407
35. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
36. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
37. 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.
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
39. Ефремов А.Н. Синтез и особенности строения производных сурьмы(V) с заместителями в арильных лигандах: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2023. 208 с.
40. Cambridge Crystallographic Data Center, 2022-2023.
41. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 8. С. 1149. EDN: OZLDRJ

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 4 октября 2024 г.
The article was submitted 4 October 2024.*