

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИХЛОРИДА И ДИБРОМИДА ТРИС(4-ЭТИЛФЕНИЛ)СУРЬМЫ (4-EtC₆H₄)₃SbCl₂ И (4-EtC₆H₄)₃SbBr₂

П.В. Андреев¹, В.В. Шарутин², О.К. Шарутина², В.С. Сенчури²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием *трис*(4-этилфенил)сурьмы с дихлоридом или дибромидом меди (1:2 мольн.) в ацетоне, а также прямым галогенированием *трис*(4-этилфенил)сурьмы хлором или бромом в хлороформе синтезированы дихлорид и дибромид *трис*(4-этилфенил)сурьмы соответственно, строение которых установлено методом РСА.

Ключевые слова: дихлорид, дибромид, *трис*(4-этилфенил)сурьма, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Дигалогениды триарилсурьмы имеют важное практическое значение, поскольку используются в качестве исходных соединений для получения производных сурьмы(V) с разнообразными лигандами, на которые легко замещаются атомы галогена.

В настоящей работе впервые синтезированы дигалогениды *трис*(4-этилфенил)сурьмы и установлены их молекулярные и кристаллические структуры.

Экспериментальная часть

Дихлорид *трис*(4-этилфенил)сурьмы (1). 1,000 г (2,29 ммоль) *трис*(4-этилфенил)сурьмы растворяли в 20 мл ацетона и прибавляли при перемешивании раствор 0,616 г (4,58 ммоль) дихлорида меди в 150 мл ацетона. Выпавший неокрашенный осадок хлорида меди(I) отфильтровывали, после испарения растворителя осадок перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Наблюдали образование неокрашенных кристаллов. Получили 0,953 г (82 %) комплекса **1** с т. пл. 167 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3040, 3022, 2965, 2928, 2893, 2870, 1665, 1587, 1491, 1454, 1400, 1369, 1319, 1188, 1059, 1013, 964, 816, 772, 590, 515. Найдено, %: С 56,73; Н 5,32. C₂₄H₂₇Cl₂Sb. Вычислено, %: 56,56; Н 5,51.

По аналогичной методике получили неокрашенные кристаллы **дибромид *трис*(4-этилфенил) сурьмы (2)** (75 %) с т. пл. 181 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3040, 3022, 2965, 2926, 2893, 2868, 1661, 1587, 1491, 1454, 1400, 1369, 1319, 1186, 1057, 1013, 964, 814, 772, 590, 515. Найдено, %: С 48,28, Н 4,53. C₂₄H₂₇Br₂Sb. Вычислено, %: С 48,17, Н 4,66.

ИК-спектры соединений **1,2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1,2** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur GeminiS фирмы Oxford Diffraction (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программы *CrysAlisPro* [1]. Определение и уточнение атомной структуры кристаллов выполнено в комплексе программ *SHELX* [2] с использованием программы *SHELXL* [3]. Структуры соединений **1** и **2** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ($1,5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для метильных фрагментов). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Химия элементоорганических соединений

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1502963, 1502962, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1 и 2

Параметр	Значение	
	1	2
Формула	(4-EtC ₆ H ₄) ₃ SbCl ₂	(4-EtC ₆ H ₄) ₃ SbBr ₂
<i>M</i>	508,1	597,02
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	Cc	Cc
<i>a</i> , Å	16,7468(4)	16,6565(6)
<i>b</i> , Å	12,5109(2)	12,7712(2)
<i>c</i> , Å	12,0080(3)	12,0296(4)
α, град	90	90
β, град	108,949(3)	109,746(4)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	2379,55(10)	2408,51(14)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1,418	1,646
μ, мм ⁻¹	1,39	4,47
<i>F</i> (000)	1024	1168
Размер кристалла, мм	0,21 x 0,15 x 0,11	0,24 x 0,189 x 0,129
Область сбора данных по 2θ, град	7,2 – 66,2	7,2 – 52,7
Интервалы индексов отражений	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	23778	17181
Независимых отражений	8094	4893
<i>R</i> _{int}	0,0192	0,0224
Число уточняемых параметров	247	247
<i>GOOF</i>	1,134	1,068
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0358; <i>wR</i> ₁ = 0,0856	<i>R</i> ₁ = 0,0571; <i>wR</i> ₁ = 0,1911
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0515; <i>wR</i> ₁ = 0,0952	<i>R</i> ₁ = 0,0699; <i>wR</i> ₁ = 0,2075
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0,323/0,531	-2,075/0,938

Таблица 2

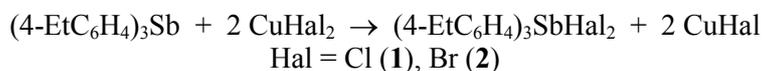
Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
1			
Sb(1)-C(1)	2,082(8)	C(1)Sb(1)C(21)	118,8(4)
Sb(1)-C(11)	2,114(7)	C(1)Sb(1)C(11)	121,50(15)
Sb(1)-C(21)	2,098(3)	C(21)Sb(1)C(11)	119,5(4)
Sb(1)-Cl(1)	2,473(3)	C(1)Sb(1)Cl(1)	88,9(3)
Sb(1)-Cl(2)	2,519(4)	C(21)Sb(1)Cl(1)	87,1(2)
		C(11)Sb(1)Cl(1)	89,2(3)
		C(1)Sb(1)Cl(2)	90,1(3)
		C(21)Sb(1)Cl(2)	92,2(2)
		C(11)Sb(1)Cl(2)	92,5(3)
		Cl(1)Sb(1)Cl(2)	178,30(18)
2			
Sb(1)-C(1)	2,120(18)	C(1)Sb(1)C(21)	120,8(8)
Sb(1)-C(11)	2,11(2)	C(1)Sb(1)C(11)	121,6(5)
Sb(1)-C(21)	2,108(10)	C(21)Sb(1)C(11)	117,3(9)
Sb(1)-Br(1)	2,623(2)	C(1)Sb(1)Br(1)	92,3(6)
Sb(1)-Br(2)	2,597(3)	C(21)Sb(1)Br(1)	91,2(7)
		C(11)Sb(1)Br(1)	91,0(6)
		C(1)Sb(1)Br(2)	88,0(6)
		C(21)Sb(1)Br(2)	88,5(7)
		C(11)Sb(1)Br(2)	88,9(6)
		Br(1)Sb(1)Br(2)	179,68(9)

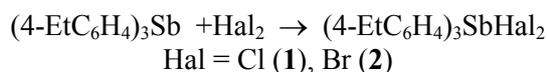
Обсуждение результатов

Известно, что синтез дигалогенидов трифенил- или три(*пара*-толил)сурьмы легко осуществляется окислением последних галогеном либо дигалогенидом меди [4].

В настоящей работе впервые осуществлен синтез дихлорида (**1**) или дибромида *трис*(4-этилфенил)сурьмы (**2**) из *трис*(4-этилфенил)сурьмы и дихлорида или дибромида меди в ацетоне при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно:



Соединения **1** и **2** после перекристаллизации из смеси бензол-гептан представляли собой бесцветные кристаллы, выделенные с выходом до 82 %. Эти же соединения были получены по реакции окисления *трис*(4-этилфенил)сурьмы хлором или бромом в растворе хлороформа:



По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах **1** и **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными заместителями в аксиальных положениях (рис. 1, 2).

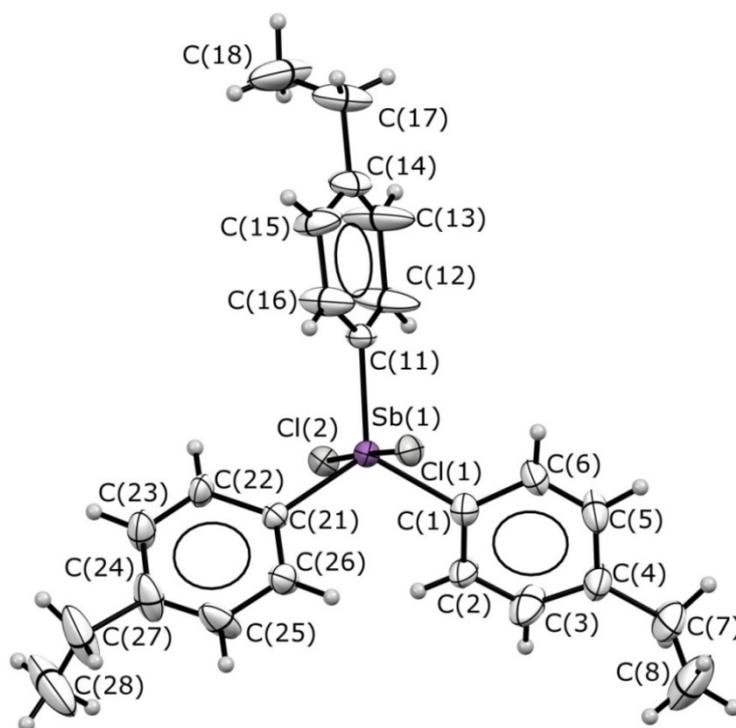


Рис. 1. Строение молекулы соединения **1**

В ходе рентгеноструктурного анализа определено, что структуры исследованных соединений **1** и **2** являются изоморфными. Оба соединения кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе *Cc*, однако являются псевдосимметричными. Псевдосимметрия кристаллов была исследована в программном комплексе *PseudoSymmetry* [5]. Установлено, что кристаллы **1** и **2** псевдоинвариантны относительно операции инверсии со степенями инвариантности электронной плотности $\eta_{\bar{1}}[\rho] = 0,94$ и $\eta_{\bar{1}}[\rho] = 0,97$ соответственно.

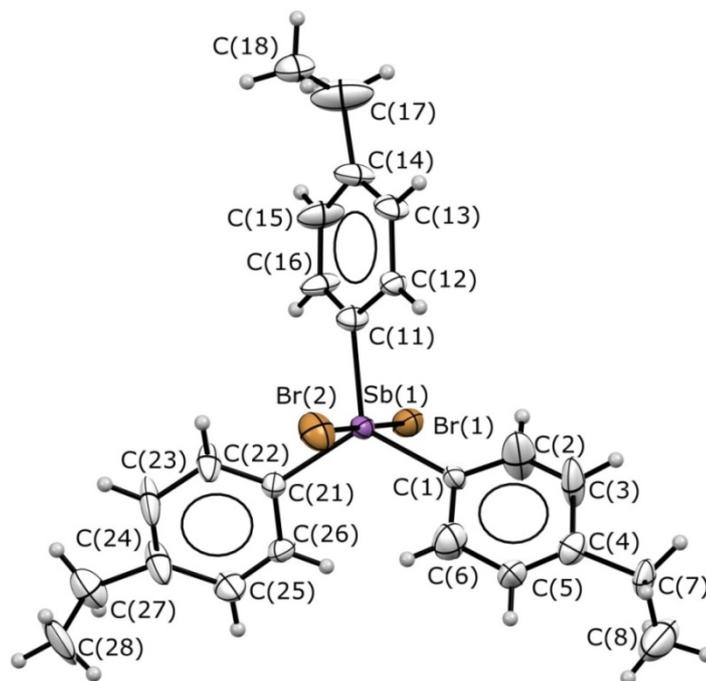


Рис. 2. Строение молекулы соединения 2

Окружение атома сурьмы в каждом из соединений является тригонально-бипирамидальным. Аксиальные углы $\text{Cl}(1)\text{Sb}(1)\text{Cl}(2)$ и $\text{Br}(1)\text{Sb}(1)\text{Br}(2)$ равны $178,30(18)$ и $179,68(9)$ соответственно. Атомы сурьмы отклоняются из экваториальной плоскости $[\text{C}_3]$ примерно на $0,06 \text{ \AA}$ в каждом из соединений, суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют $359,8(6)^\circ$ и $359,5(13)^\circ$ соответственно в **1** и **2**. При этом значения индивидуальных экваториальных углов имеют близкие значения (см. табл. 2). Среднее значение длин связей $\text{Sb}(1)\text{—C}(1,11,21)$ в **1** ($2,098 \text{ \AA}$) чуть меньше соответствующего в **2** ($2,112 \text{ \AA}$). Расстояния $\text{Sb}(1)\text{—Cl}(1,2)$ ($2,473(3)$, $2,519(4) \text{ \AA}$) и $\text{Sb}(1)\text{—Br}(1,2)$ ($2,623(2)$, $2,597(3) \text{ \AA}$) несколько больше суммы ковалентных радиусов указанных атомов ($2,40 \text{ \AA}$ и $2,55 \text{ \AA}$ [6] для Sb—Cl и Sb—Br соответственно). Отметим, что молекулы дихлорида [7] и дибромид три(*para*-толил)сурьмы [8] имеют идеальную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, длины экваториальных Sb—C аксиальных связей Sb—O равны $2,104(7)$ и $2,476(2) \text{ \AA}$; $2,111(4)$ и $2,631(5) \text{ \AA}$ соответственно.

Выводы

Обработка *трис*(4-этилфенил)сурьмы дихлоридом или дибромидом меди (1:2 мольн.) в ацетоне приводит к образованию дихлорида и дибромидатрис(4-этилфенил)сурьмы соответственно, которые также можно синтезировать прямым галогенированием *трис*(4-этилфенил)сурьмы. По данным РСА структуры дигалогенидов *трис*(4-этилфенил)сурьмы изоморфны и кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе C_s , однако обладают высокой степенью псевдосимметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9 и государственного задания № 114061040042 при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011, а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00752 мол_а).

Литература

1. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Agilent Technologies. Yarnton, England, 2011.
2. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – V. A64. – P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930].

3. Hübschle, C.B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL / C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick and B. Dittrich // J. Appl. Cryst. – 2011. – V. 44. – P. 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.

4. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.

5. Сомов, Н.В. Программа *Pseudosymmetry* для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов / Н.В. Сомов, Е.В. Чупрунов // Кристаллография. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 151–153. DOI: 10.7868/S0023476113050135.

6. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

7. Синтез и строение дихлорида три(*n*-пара-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 421–422.

8. Синтез и строение дибромиды три(*n*-пара-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 12. – С. 887–889.

Андреев Павел Валерьевич – ассистент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: andreev@phys.unn.ru

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

Сенчури Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru

Поступила в редакцию 20 мая 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170307

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIS(4-ETHYLPHENYL)ANTIMONY DICHLORIDE AND TRIS(4-ETHYLPHENYL)ANTIMONY DIBROMIDE (4-EtC₆H₄)₃SbCl₂ AND (4-EtC₆H₄)₃SbBr₂

P.V. Andreev¹, andreev@phys.unn.ru

V.V. Sharutin², vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina², sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin², senvl@rambler.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tris(4-ethylphenyl)antimony with copper dichloride or dibromide (1:2 mol) in acetone synthesizes tris(4-ethylphenyl)antimony dichloride and dibromide, respectively, the structure of which has been established by the X-ray diffraction method.

Keywords: dichloride, dibromide, tris (4-ethylphenyl) antimony, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Agilent Technologies. Yarnton, England, 2011.
2. Sheldrick G. M.A Short History of SHELX. *Acta Cryst.*, 2008, vol. A64, pp. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
3. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
4. 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.
5. Somov N.V., Chuprunov E.V. Pseudosymmetry Software for Studying the Pseudosymmetry of Crystal Atomic Structures. *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, pp. 137–139. DOI: 10.1134/S106377451305012X.
6. Batsanov S.S. [Atomic radiuses of the elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
7. 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.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.S., Sergienko A.V. Synthesis and Structure of Tri-*p*-tolylantimony Dibromide. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, vol. 28, no. 12, pp. 831–833. DOI:10.1023/A:1021674010337.

Received 20 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение дихлорида и дибромиды трис(4-этилфенил)сурьмы (4-EtC₆H₄)₃SbCl₂ и (4-EtC₆H₄)₃SbBr₂ / П.В. Андреев, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 59–64. DOI: 10.14529/chem170307

FOR CITATION

Andreev P.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tris(4-ethylphenyl)antimony Dichloride and Tris(4-ethylphenyl)antimony Dibromide (4-EtC₆H₄)₃SbCl₂ and (4-EtC₆H₄)₃SbBr₂. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 59–64. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170307