

МИНОРНЫЙ ПРОДУКТ $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$ В РЕАКЦИИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГАНДОВ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ

А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Одним из продуктов реакции дихлорида трифенилсурьмы и бис(2,4-дибромфеноксидом) трифенилсурьмы (1:1 мольн.) в бензоле в атмосфере воздуха является соединение трехкоординированного углерода $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$ (**1**). Соединение **1** идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт является сольватом с бензолом $[\text{C}_{61}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Sb}_3]$, $M = 1303,65$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; a 17,17(2), b 18,75(2); c 17,322(18) Å; α 90,00, β 90,58(5), γ 90,00 град.; V 5576(11) Å³; Z 4; μ 1,630 мм⁻¹; $F(000)$ 2580,0; размер кристалла 0,28×0,22×0,11 мм; область сбора данных по 2θ 6,4–36,8 град.; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 24392; независимых отражений 3981; R_{int} 0,0516; переменных уточнения 632, $GOOF$ 1,141; $R_1 = 0,0392$; $wR_2 = 0,0912$; остаточная электронная плотность 0,43/–0,35 е/Å³. Углы COSb в соединении изменяются в интервале 123,3(8)–127,1(8)°. Укороченные по сравнению с суммой ковалентных радиусов углерода и кислорода (1,51 Å) расстояния C–O (1,365(15)–1,385(15) Å) свидетельствуют о повышении кратности указанных связей. Аномальное сокращение расстояний Sb–O (1,986(7), 2,001(7), 2,011(7) Å) в нейтральной молекуле **1** по сравнению с суммой ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2,14 Å) предполагает делокализацию электронной плотности по остову CO_3Sb_3 . Расстояния Sb–Cl несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и хлора и длиннее, чем в дихлориде трифенилсурьмы. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с гетероатомами в аксиальных положениях. Формирование кристаллической структуры происходит за счет образования слабых водородных связей типа $\text{C}\cdots\text{H}$ (2,72–2,90 Å) и $\text{Cl}\cdots\text{H}$ (2,94 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1851485; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: дихлорид трифенилсурьмы, бис(2,4-дибромфеноксид) трифенилсурьмы, реакция перераспределения лигандов, трехкоординированный углерод, нейтральный комплекс, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Реакции перераспределения лигандов являются наиболее перспективными для синтеза смешаннолигандных производных пятивалентной сурьмы общей формулы Ar_3SbXY (X, Y – электроотрицательные лиганды). Большинство таких реакций протекает в атмосфере воздуха, что не препятствует образованию целевого продукта [1–13]. Однако вероятность взаимодействия соединений сурьмы с углекислым газом и кислородом воздуха достаточно велика, что подтверждается реакциями пентафенильных соединений элементов 15 группы с кислородом, оксидами углерода, серы и азота [14–17].

В настоящей работе из продуктов реакции перераспределения лигандов между дихлоридом трифенилсурьмы и бис(2,4-дибромфеноксидом) трифенилсурьмы в бензоле в атмосфере воздуха был выделен в кристаллическом виде минорный продукт $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$ (**1**) и определены его особенности строения методом рентгеноструктурного анализа.

По литературным данным в кристаллическом виде выделено и структурно охарактеризовано небольшое количество соединений, содержащих centrosymmetricную группу $\text{C}(\text{OMXY})_3$

(M – металл) [18, 19]. Однако данные соединения получены только для переходных металлов и имеют ионную структуру.

Экспериментальная часть

$[Ph_3Sb(Cl)O]_3C \cdot PhH$ (1). Раствор 25 мг (0,059 ммоль) дихлорида трифенилсурьмы и 50,4 мг (0,059 ммоль) бис(2,4-дибромфеноксида) трифенилсурьмы в 3 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане при 80 °С в течение часа. После охлаждения и вскрытия ампулы к смеси прибавляли 0,5 мл октана и выдерживали при комнатной температуре в атмосфере воздуха до полного удаления растворителей. Получили следовые количества бесцветных кристаллов соединения **1** с т. разл. 203 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3367, 3049, 3020, 2945, 2920, 2864, 2823, 2769, 2657, 1633, 1600, 1585, 1494, 1456, 1446, 1396, 1363, 1313, 1294, 1276, 1232, 1188, 1155, 1120, 1087, 1068, 1029, 1014, 904, 862, 844, 833, 796, 769, 734, 705, 615, 584, 532, 486, 480, 418. Найдено, %: С 56,01; Н 4,08. $C_{61}H_{51}Cl_3O_3Sb_3$. Вычислено, %: С 56,19; Н 3,95.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на 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 по программам SMART и SAINT-Plus [20]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [21], OLEX2 [22]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 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 (№ 1851485; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
<i>M</i>	1303,65
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	P2 ₁ /c
<i>a</i> , \AA	17,17(2)
<i>b</i> , \AA	18,75(2)
<i>c</i> , \AA	17,322(18)
α , град.	90,00
β , град.	90,58(5)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , \AA^3	5576(11)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1,553
μ , мм ⁻¹	1,630
<i>F</i> (000)	2580,0
Размер кристалла, мм	0,28 × 0,22 × 0,11
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,4–36,8
Интервалы индексов отражений	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	24392
Независимых отражений	3981 (<i>R</i> _{int} = 0,0516)
Переменных уточнения	632
<i>GOOF</i>	1,141
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0392, <i>wR</i> ₂ = 0,0912
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0524, <i>wR</i> ₂ = 0,0983
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,43/-0,35

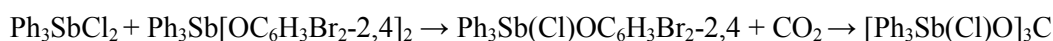
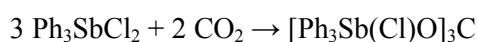
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–Cl(1)	2,560(4)	O(1)Sb(1)Cl(1)	177,1(2)
Sb(1)–O(1)	1,986(7)	C(21)Sb(1)C(1)	119,0(4)
Sb(1)–C(21)	2,127(12)	C(11)Sb(1)C(21)	126,5(5)
Sb(1)–C(1)	2,139(11)	C(11)Sb(1)C(1)	114,0(5)
Sb(1)–C(11)	2,087(12)	O(2)Sb(2)Cl(2)	174,7(2)
Sb(2)–Cl(2)	2,544(4)	C(41)Sb(2)C(51)	117,5(5)
Sb(2)–O(2)	2,001(7)	C(31)Sb(2)C(41)	120,4(6)
Sb(2)–C(41)	2,090(12)	C(31)Sb(2)C(51)	121,8(6)
Sb(2)–C(51)	2,124(13)	O(3)Sb(3)Cl(3)	172,8(2)
Sb(2)–C(31)	2,085(13)	C(71)Sb(3)C(81)	119,3(7)
Sb(3)–Cl(3)	2,550(4)	C(71)Sb(3)C(61)	121,2(6)
Sb(3)–O(3)	2,011(7)	C(81)Sb(3)Cl(3)	86,9(4)
Sb(3)–C(71)	2,075(14)	C(81)Sb(3)C(61)	119,1(5)
Sb(3)–C(81)	2,094(12)	C(61)Sb(3)Cl(3)	90,7(5)
Sb(3)–C(61)	2,100(14)	C(7)O(1)Sb(1)	123,3(8)
O(1)–C(7)	1,392(15)	C(7)O(2)Sb(2)	126,6(8)
O(2)–C(7)	1,368(16)	C(7)O(3)Sb(3)	127,1(8)
O(3)–C(7)	1,385(15)	O(3)Sb(3)C(71)	94,9(4)

Обсуждение результатов

При появлении в Южно-Уральском государственном университете современного дифрактометра D8 Quest возможность определения кристаллических структур элементоорганических соединений неизмеримо возросла, поэтому определялось строение не только основных кристаллических продуктов реакций, но и минорных, иногда выделяемых из реакционной смеси в следовых количествах.

Неожиданное строение имел минорный продукт **1**, образующийся в реакции перераспределения лигандов с участием дихлорида трифенилсурьмы и диароксида трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{Br}_{2-2,4}]_2$ в бензоле. Очевидно, что появление в кристаллической структуре соединения **1** центросимметричной группы атомов CO_3 можно объяснить только взаимодействием углекислого газа воздуха с исходными сурьмаорганическими производными или же продуктом реакции перераспределения лигандов.



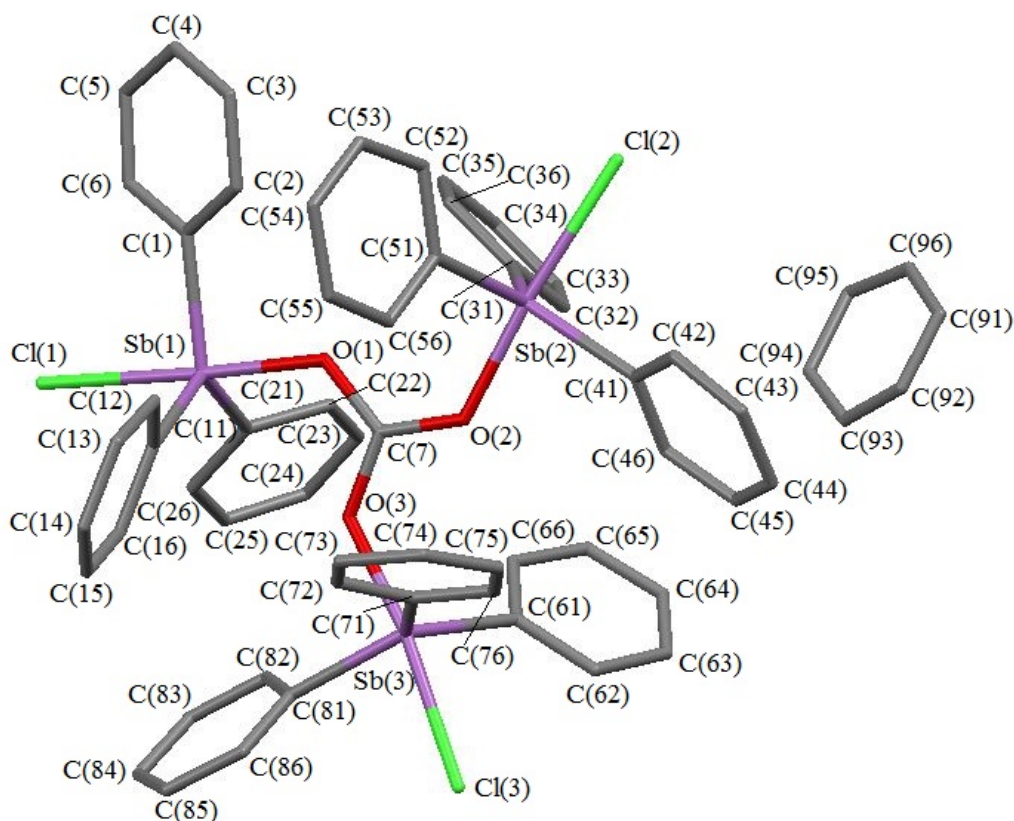
В литературе описаны синтез и строение только ионных комплексов переходных металлов, катионы которых содержат центросимметричную группу $\text{C}(\text{OCuXY})_3$ [18, 19], а анионами являются нитрат- и хлорат-анионы, однако подобные соединения для непереходных металлов неизвестны.

Диароксид трифенилсурьмы был получен нами реакцией окислительного присоединения между трифенилсурьмой, 2,4-дибромфенолом и *трет*-бутилгидропероксидом по методике, приведенной в работе [12]. Важно отметить, что целевого продукта реакции перераспределения лигандов и исходных соединений в кристаллическом виде не было обнаружено.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полоса поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_3 при 480 см^{-1} . Также присутствует интенсивная полоса поглощения при 1232 см^{-1} , характеризующая валентные колебания связей C–O.

По данным РСА, соединение **1** закристаллизовалось в виде сольвата с одной молекулой бензола (см. рисунок). Углы COSb в соединении изменяются в интервале $123,3(8)^\circ$ – $127,1(8)^\circ$. Укороченные по сравнению с суммой ковалентных радиусов углерода и кислорода ($1,51 \text{ Å}$), расстояния C–O ($1,365(15)$ – $1,385(15) \text{ Å}$) свидетельствуют о повышении кратности указанных связей.

Аномальное сокращение расстояний Sb–O (1,986(7), 2,001(7), 2,011(7) Å) в нейтральной молекуле **1** по сравнению с суммой ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2,14 Å [23]) предполагает делокализацию электронной плотности по остову CO_3Sb_3 .



Строение комплекса **1**

Длины связей Sb–C варьируют в пределах 2,075(14)–2,139(11) Å. Расстояния Sb–Cl (2,560(4), 2,544(4), 2,550(4) Å) несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и хлора (2,40 Å [24]). Важно отметить, что длины связей Sb–Cl в соединении **1** длиннее, чем в дихлориде трифенилсурьмы (среднее значение 2,4810(6) Å) [24].

Атомы сурьмы в молекуле **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с гетероатомами в аксиальных положениях. Аксиальные углы OSbCl в молекуле составляют $177,1(2)^\circ$, $174,7(2)^\circ$, $178,8(2)^\circ$. Суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют 360° , при этом значения индивидуальных углов изменяются в интервалах $114,0(5)–126,5(5)^\circ$, $117,5(5)–121,8(6)^\circ$, $119,1(5)–121,2(6)^\circ$. Фрагменты SbC_3 практически плоские, атом сурьмы выходит из плоскости $[C_3]$ на 0,093 Å ($Sb(1)C_3$), 0,056 Å ($Sb(2)C_3$), 0,071 Å ($Sb(3)C_3$) к атому кислорода в аксиальных положениях. Величины валентных углов между аксиальными и экваториальными заместителями незначительно отличаются от теоретического значения 90° и варьируются в пределах $86,3(4)^\circ–95,3(4)^\circ$ (CSbO), $84,7(3)^\circ–90,7(5)^\circ$ (CSbCl). Конформация фенильных лигандов по отношению к соответствующей экваториальной плоскости $[C_3]$ пропеллерная. Двугранные углы между плоскостями фенильных групп и экваториальной плоскостью составляют $64,40^\circ$ [C(1)–C(6)], $24,67^\circ$ [C(11)–C(16)], $57,18^\circ$ [C(21)–C(26)]; $11,16^\circ$ [C(31)–C(36)], $39,35^\circ$ [C(41)–C(46)], $62,35^\circ$ [C(51)–C(56)]; $67,19^\circ$ [C(61)–C(66)], $22,05^\circ$ [C(71)–C(76)], $35,91^\circ$ [C(81)–C(86)].

Формирование кристаллической структуры обусловлено слабыми водородными связями типа $C \cdots H$ (2,72–2,90 Å) и $Cl \cdots H$ (2,94 Å).

Выводы

Таким образом, контакт реакционной смеси, содержащей дихлорид трифенилсурьмы и бис(2,4-дибромфеноксид) трифенилсурьмы в бензоле, с воздухом приводит к образованию соль-

вата производного трехкоординированного углерода с бензолом $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$. Образование данного соединения, содержащего симметричную группу CO_3 , можно объяснить только взаимодействием углекислого газа воздуха с исходными производными трифенилсурьмы или же продуктом реакции перераспределения лигандов. Продукта реакции перераспределения лигандов и исходных соединений в кристаллическом виде обнаружено не было. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы сурьмы в молекуле $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C}$ имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с гетероатомами в аксиальных положениях.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.

Литература

1. Synthesis and Structure of Chlorotriphenylantimony Pentafluoro- and Pentachloroaroxides / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov et al. // J. Fluorine Chem. – 2018. – V. 216, № 9. – P. 7–10.
2. Sharutin, V.V. Triphenylantimony Chloro(2-oxybenzaloximate): Synthesis, Structure, and Reaction with Pentaphenylantimony / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60. – P. 166–169.
3. *Bis*(4-nitrophenoxy)triphenylantimony Toluene Solvate and Chloro(4-nitrophenoxy) triphenylantimony: Synthesis and Structure / V.S. Senchurin, V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.O. Shchelokov // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60. – P. 1204–1209.
4. Sharutin, V.V. New Preparation Method of Chlorotriphenylantimony Aryloxides $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Rus. J. Coord. Chem. – 2016. – V. 42. – P. 32–36.
5. Sharutin, V.V. Tri(*meta*-tolyl)antimony Chloro(benzenesulfonate): Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin // Rus. J. Inorg. Chem. – 2016. – V. 61. – P. 708–711.
6. Quan, L.L. Chlorido(2-chloronicotinato)triphenylantimony(V) / L. Quan L., H. Yin H., D. Wang // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64E, № 10. – P. m1302.
7. Intramolecular Nucleophilic Substitution in C_6F_5 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.
8. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, J.C. Yin, M. Hong et al. // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3708–3717.
9. Triorganoantimony(V) Carboxylates: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of $[\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / K.R. Chaudhari, V.K. Jain, V.S. Sagoria, E.R.T. Tiekink // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – P. 4928–4932.
10. Triorganoantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{Br})\text{L}]$, $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})\text{L}]$ and $[\text{R}_3\text{SbL}_2]$, Crystal and Molecular Structures of $[\text{Me}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\}_2]$, $[\text{Me}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\}_2]$, 2- $\text{OC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$ and 2- $\text{SC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // J. Organomet. Chem. – 2002. – V. 645. – P. 118–126.
11. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 2387–2392.
12. Шарутин, В.В. Именные реакции в химии элементоорганических соединений / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 427 с.
13. Ефремов, А.Н. Синтез и строение хлоро(пентахлорфеноксида) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3- FC_6H_4) $_3\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)$ / А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Вып. 11, № 1. – С. 34–41.
14. μ -*Oxo-Bis*(Tetraphenylantimony): Synthesis, Structure, and Reactions / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Rus. J. Coord. Chem. – 2001. – V. 27, № 9. – P. 669–675.

15. Термолиз пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев и др. // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.
16. Sharutin, V.V. Insertion of SO_3 into the Bi–C Bond in Pentaphenylbismuth / V.V. Sharutin, I.V. Egorova, T.K. Ivanenko // Rus. J. Gen. Chem. – 2002. – V. 72, № 1. – P. 153–153.
17. Шарутин, В.В. Взаимодействие трифенилстибина и пентафенилсурьмы с оксидом азота N_2O_4 / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков // Металлорг. химия. – 1991. – Т. 4, № 5. – С. 1191–1192.
18. Kolks, G. A Tricopper (II) Complex Containing a Triply Bridging Carbonate Group / G. Kolks, S.J. Lippard, J.V. Waszczak // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102. – P. 4832–4833.
19. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Behavior of $(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Cu}_3(\text{Medpt})_3(\text{ClO}_4)_3](\text{ClO}_4)$: A New Copper(II) Carbonato-Bridged Complex with a Triangular Array / A. Escuer, R. Vicente, E. Peñalba et al. // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35, № 1. – P. 248–251.
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. 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.
22. OLEX2: a 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.
23. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
24. MacDonald, D.J. A New Polymorph of Dichloridotriphenylantimony / D.J. MacDonald, M.C. Jennings, K.E. Preuss // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2010. – V. 66, № 5. – P. m137–m140.

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190206

THE MINOR PRODUCT $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$ IN THE LIGAND REDISTRIBUTION REACTIONS OF PENTAVALENT ANTIMONY ARYL DERIVATIVES

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

One of the reaction products of triphenylantimony dichloride and triphenylantimony *bis*(2,4-dibromophenoxide) (1:1 mol.) in benzene in air is the compound of three-coordinated carbon $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}]_3\text{C} \cdot \text{PhH}$ (**1**). The compound has been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis the target product is a benzene solvate $[\text{C}_{61}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Sb}_3]$, $M = 1303.65$; the monoclinic system, space group $\text{P}2_1/\text{c}$; a 17.17(2), b 18.75(2); c 17.322(18) Å; α 90.00, β 90.58(5), γ 90.00 град.; V 5576(11) Å³; Z 4; μ 1.630 mm⁻¹; $F(000)$ 2580.0; crystal size 0.28 × 0.22 × 0.11 mm; 2θ for data collection 6.4 – 36.8 degrees; index ranges $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 24392; independent reflections 3981; R_{int} 0.0516; variables 632, GOOF 1.141; $R_1 = 0.0392$; $wR_2 = 0.0912$; residual electron density 0.43/–0.35 e/Å³. The COSb angles in the compound **1** vary in the interval 123.3(8)–127.1(8)°. The C–O shortened distances (1.365(15)–1.385(15) Å) compared to the sum of the covalent radii of carbon and oxygen atoms (1.51 Å) indicate an increase in the multiplicity of these bonds. The abnormal reduction of Sb–O distances (1.986(7), 2.001(7), 2.011(7) Å) in the neutral molecule **1** compared to the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.14 Å) implies delocalization of the electron density in the CO_3Sb_3 core. The Sb – Cl distances

are slightly longer than the sum of the covalent radii of antimony and chlorine atoms and are longer than ones in triphenylantimony dichloride. The antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with heteroatoms in axial positions. The formation of the crystal structure is due to the formation of weak hydrogen bonds such as C \cdots H (2.72–2.90 Å) and Cl \cdots H (2.94 Å). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1851485; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: triphenylantimony dichloride, triphenylantimony bis(2,4-dibromophenoxide), ligand redistribution reaction, neutral complex, three-coordinated carbon, X-ray diffraction analysis.

References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Il'inykh E.S., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Chlorotriphenylantimony Pentafluoro- and Pentachloroaroxides. *J. Fluorine Chem.*, 2018, vol. 216, no. 9, pp. 7–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005.
2. 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.
3. 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.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. New Preparation Method of Chlorotriphenylantimony Aryloxides Ph₃SbCl(OAr). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1134/S1070328415120076.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri(*meta*-tolyl)antimony Chloro(benzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, pp. 708–711. DOI: 10.1134/S0036023616060164.
6. Quan L., Yin H., Wang D. Chlorido(2-chloronicotinato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr.*, 2008, vol. 64E, no. 10, P. m1302. DOI: 10.1107/S1600536808029632.
7. Shutov P.L., Karlov S.S., Harms K., Sundermeyer J., Lorberth J., Zaitseva G.S. Intramolecular Nucleophilic Substitution in C₆F₅ Moiety. The Fluoride-dialkylamino Exchange in Decafluorodiphenylamino Moiety. *J. Fluorine Chem.*, 2009, vol. 130, no. 11, pp. 1017–1021. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2009.08.006.
8. 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: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
9. Chaudhari K.R., Jain V.K., Sagoria V.S., Tiekink E.R.T. Triorganoantimony(V) Carboxylates: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of [Me₃Sb(O₂C-C₅H₄N)₂] · H₂O. *J. Organomet. Chem.*, 2007, vol. 692, pp. 4928–4932. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.07.033.
10. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Triorganoantimony(V) Complexes with Internally Functionallized Oximes: Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of [R₃Sb(Br)L], [R₃Sb(OH)L] and [R₃SbL₂], Crystal and Molecular Structures of [Me₃Sb{ON=C(Me)C₄H₃O}₂]₂, [Me₃Sb{ON=C(Me)C₄H₃S}₂]₂, 2-OC₄H₃C(Me)=NOH and 2-SC₄H₃C(Me)=NOH. *J. Organomet. Chem.*, 2002, vol. 645, pp. 118–126. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01338-9.
11. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionallized Oximes: Crystal and Molecular Structure of [Ph₃Sb{ON=C(Me)C₅H₄N-2}₂]. *Polyhedron*, 2002, vol. 21, pp. 2387–2392. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01155-5.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.S. *Imennyye reaktsii v khimii elementoorganicheskikh soedineniy*. [Nominal Reactions in the Chemistry of Organoelement Compounds]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2011, 427 p.

13. Efremov A.N. [Synthesis and Structure of *Tris*(3-Fluorophenyl)antimony Chloro(pentachlorophenoxide) ($3-FC_6H_4$)₃SbCl(OC₆Cl₅)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 1, pp. 34–41. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190104.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Platonova T.P., Nasonova N.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko S.S. μ -Oxo-Bis(Tetraphenylantimony): Synthesis, Structure, and Reactions. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2001, vol. 27, no. 9, pp. 669–675. DOI: 10.1023/A:1017909824029.
15. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A., Bochkova R.I., Kuz'min Ye.A. [Thermolysis of Pentaphenylphosphorane in the Presence of Carbon Dioxide]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. Insertion of SO₃ into the Bi–C Bond in Pentaphenylbismuth. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 153–153. DOI: 10.1023/A:1015382304377.
17. Sharutin V.V., Bychkov V.T. [The Interaction of Triphenylstibine and Pentaphenylantimony with Nitric Oxide N₂O₄]. *Russian Journal of Organometallic Chemistry*, 1991, vol. 4, no. 5, pp. 1191–1192. (in Russ.)
18. Kolks G., Lippard S.J., Waszczak J.V. A Tricopper (II) Complex Containing a Triply Bridging Carbonate Group. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, pp. 4832–4833. DOI: 10.1021/ja00534a045.
19. Escuer A., Vicente R., Peñalba E., Solans X., Font-Bardía M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Behavior of (μ_3 -CO₃)[Cu₃(Medpt)₃(ClO₄)₃](ClO₄): A New Copper(II) Carbonato-Bridged Complex with a Triangular Array. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, no. 1, pp. 248–251. DOI: 10.1021/ic950331q.
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. 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.
22. 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.
23. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
24. MacDonald D.J., Jennings M.C., Preuss K.E. A New Polymorph of Dichloridotriphenylantimony. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2010, vol. 66, pp. m137–m140. DOI: 10.1107/S010827011001437X.

Received 26 February 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Минорный продукт $[Ph_3Sb(Cl)O]_3C \cdot PhH$ в реакции перераспределения лигандов арильных производных пятивалентной сурьмы / А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 58–65. DOI: 10.14529/chem190206

FOR CITATION

Efremov A.N. The Minor Product $[Ph_3Sb(Cl)O]_3C \cdot PhH$ in the Ligand Redistribution Reactions of Pentavalent Antimony Aryl Derivatives. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 58–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190206