

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.1'186;539.26;546.151;548.315

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ:



и  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}^+[\text{HgI}_4]^{2-} \cdot \text{DMCO}$ . СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2019 г. И. В. Егорова<sup>1, \*</sup>, В. В. Жидков<sup>1</sup>, И. П. Гринишак<sup>1</sup>, И. Ю. Багрянская<sup>2, 3</sup>,  
Н. В. Первухина<sup>3, 4</sup>, И. В. Ельцов<sup>3</sup>, Н. В. Куратьева<sup>3, 4</sup>

<sup>1</sup>Благовещенский государственный педагогический университет, Россия, 675000 Благовещенск, ул. Ленина, 104

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Россия, 630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 9

<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>4</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Россия, 630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

\*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2017 г.

После доработки 19.02.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Установлено, что этилиодацетат и 1,4-диодбутан алкилируют триарилсурьму  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  с образованием  $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}]^+\text{I}^-$  и  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{I}]^+\text{I}^-$ ,  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{SbAr}_3]^{2+}\text{I}_2^-$ , где  $\text{Ar} = 2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3$ . Взаимодействием  $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}]^+\text{I}^-$  и  $[\text{Ar}_3\text{SbMe}]^+\text{I}^-$  с диодидом ртути получены и исследованы методом РСА  $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}]^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  и  $[\text{Ar}_3\text{SbMe}]^+[\text{HgI}_4]^{2-} \cdot \text{DMCO}$ . Атомы сурьмы и иода имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Углы  $\text{CSbC}$  и  $\text{IHgI}$  находятся в интервалах  $103.28(14)^\circ - 116.68(14)^\circ$ ,  $103.7(4)^\circ - 115.5(4)^\circ$  и  $98.122(9)^\circ - 125.590(12)^\circ$ ,  $102.66(2)^\circ - 115.64(2)^\circ$ .

**Ключевые слова:** трис(2,6-диметоксифенил)сурьма, этилиодацетат, 1,4-диодбутан, иодид трис(2,6-диметоксифенил)(этоксикарбонилметил)сурьмы, иодид трис(2,6-диметоксифенил)метилсурьмы, диодид ртути, рентгеноструктурный анализ, ядерный магнитный резонанс

DOI: 10.1134/S0044457X19010070

ВВЕДЕНИЕ

Присоединение иодистого алкила к алкильным моно- и биядерным производным сурьмы(III), сопровождаемое образованием связей  $\text{Sb}-\text{C}$ , приводит к получению широкого ряда иодидов тетраалкилстибония общей формулы  $[\text{R}_3\text{R}'\text{Sb}]^+\text{I}^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{изо-Bu}, n\text{-Am}$ ;  $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) и  $[\text{R}_2\text{SbMe}(\text{CH}_2)_n\text{MeSbR}_2]^{2+}\text{I}_2^-$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{трет-Bu}$ ;  $n = 4, 6$ ) соответственно [1–5]. Взаимодействием бромистого алкила и трибутилсурьмы получены сурьмаорганические соединения общей формулы  $[\text{Alk}_3\text{SbCH}_2\text{E}]^+\text{Br}^-$ , где  $\text{Alk} = n\text{-Bu}$ ;  $\text{E} = \text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}, \text{C}(\text{O})\text{OMe}, \text{CN}, \text{CH}=\text{CHR}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, n\text{-Pr}, \text{изо-Pr}$ . Комплексы применяют в синтезе вторичных спиртов из соответствующих альдегидов  $\text{R}'\text{CHO}$  ( $\text{R}' = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{PhCH}=\text{CH}$ , пиридин-2-ил,  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ) [6, 7]. Проведено алкилирование триэтил- и три-

метилсурьмы метиловым эфиром бромуксусной кислоты [8, 9].

Менее изучено взаимодействие галоидных алкилов с арильными соединениями сурьмы(III). Алкилирование диметил- и диэтилфенилсурьмы иодистым метилом приводит к образованию иодистого триалкилфенилстибония [10]. Долгое время не удавалось присоединить галоидные алкилы к соединениям сурьмы(III) с двумя или тремя ароматическими заместителями [3]. Поэтому для получения стибониевых солей  $[\text{Ar}_3\text{RSb}]^+[\text{BF}_4]^-$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, o\text{-Tol}, m\text{-Tol}, n\text{-Tol}, (3,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3, (2,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3, (2,4,6\text{-Me})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) используют более активные алкилирующие агенты: борфториды триметиллоксония или дифенилиодония [11–14]. Последующее действие иодида натрия приводит к соответствующим иодидным комплексам [7, 10]. Тетрафторборат триметиллоксония и метилтрифторметансульфонат

алкилируют биядерное сурьмаорганическое соединение  $1,2-(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{C}_6\text{H}_4$  с образованием комплексов  $[1,2-(\text{Ph}_2\text{MeSb})_2\text{C}_6\text{H}_4][\text{BF}_4]_2$  и  $[1,2-(\text{Ph}_2\text{MeSb})_2\text{C}_6\text{H}_4][\text{OTf}]$ , эффективно катализирующих гидросилилирование бензальдегида в мягких условиях [15]. Известен метод синтеза  $[\text{Ph}_3\text{MeSb}]^+\text{Cl}^-$  взаимодействием бис(хлорметил)цинка и трифенилсурьмы с последующим гидролизом образующегося цинкорганического соединения [16]. Описано получение трифенилалкилстибониевых цвиттер-ионов, где алкилирующими агентами являлись дибромид бромметилдидиа(III) или хлорангидрид ферилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода [17, 18]. Присоединением галоидных алкилов к триарилсурьме получены галогениды тетраорганилсурьмы  $[\text{Ar}_3\text{RSb}]^+\text{X}^-$  [ $\text{Ar} = 2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $n\text{-Bu}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ] [19].

Цель работы – исследование направленного синтеза стибониевых комплексов, содержащих потенциальные координирующие центры – атомы кислорода карбонильных и/или метоксильных групп – в органических заместителях при атоме сурьмы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена возможность алкилирования *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы этиловым эфиром иодуксусной кислоты и 1,4-диодбутаном. Синтезированы и изучены методом ЯМР-спектроскопии иодид *трис*(2,6-диметоксифенил)(этоксикарбонилметил)сурьмы  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}^+\text{I}^-$  (**1**), иодид *трис*(2,6-диметоксифенил)(4-иодбутил)сурьмы  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{I}\}^+\text{I}^-$  (**2**), иодид 1,4-ди[*трис*(2,6-диметоксифенил)антимонил]бутана  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{Sb}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2-2,6]_3\}^{2+}\text{I}_2^-$  (**3**).

Взаимодействием диодида ртути с соединениями **1**,  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}^+\text{I}^-$  получены и исследованы методом РСА комплексные соединения ртути(II)  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}_2^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  (**4**) и  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-} \cdot \text{DMCO}$  (**5**).

Реакции проводили при комнатной температуре (рис. 1).

**Синтез 1.** К 1.03 г *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы (1.93 ммоль) в 10 мл хлороформа при перемешивании приливали 0.41 г (1.93 ммоль) этилового эфира моноиодуксусной кислоты. Реакционную смесь оставляли на 12 ч. Растворитель испаряли, твердый остаток промывали диэтиловым эфиром ( $5 \times 10$  мл). Получили 1.40 г (97%) соединения **1**,  $t_{\text{пл}} = 184^\circ\text{C}$  (разл.). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3059, 3000, 2973, 2941, 2835, 1728, 1716, 1587, 1576, 1475, 1429, 1400, 1388, 1363, 1305, 1256, 1184, 1173,

1126, 1102, 1022, 891, 866, 804, 792, 775, 740, 713, 615, 594, 499.

	С	Н	О
Найдено, %:	44.56;	4.10;	16.52.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{I}\text{O}_8\text{Sb}$			
вычислено, %:	45.00;	4.59;	17.13.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.88 т (3Н,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 3.63 с (18Н,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 3.65 с (2Н,  $\text{CH}_2-\text{Sb}$ ), 3.85 к (2Н,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 6.65 д (6Н, 3,5-Ph,  $J$  8.4 Гц), 7.49 т (3Н, 4-Ph,  $J$  8.4 Гц).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.65 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ), 29.74 ( $\text{CH}_2-\text{Sb}$ ), 56.52 ( $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 61.69 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ), 104.77 (1-Ph), 104.87 (3,5-Ph), 135.78 (4-Ph), 162.15 (2,5-Ph), 167.32 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**Синтез 2, 3.** К 0.60 г (1.94 ммоль) 1,4-диодбутана в 70 мл хлороформа по каплям при перемешивании в течение 30 мин приливали раствор 1.00 г (1.88 ммоль) *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы в 100 мл хлороформа. Раствор перемешивали 15 мин. Растворитель испаряли, остаток промывали диэтиловым эфиром ( $5 \times 20$  мл). Выделили 1.42 г бесцветного мелкокристаллического продукта, представляющего собой, по данным ЯМР, смесь двух веществ: ~90% **2** и ~10% **3**.

Для **2**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.74 м (2Н, 2-Bu), 1.88 м (2Н, 3-Bu), 2.77 м (2Н, 1-Bu), 3.12 т (2Н, 4-Bu,  $J$  6.6 Гц), 3.62 с (18Н,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 6.64 д (6Н, 3,5-Ph,  $J$  8.3 Гц), 7.47 т (3Н, 4-Ph,  $J$  8.4 Гц).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.11 (1-Bu), 25.65 (2-Bu), 25.73 (1-Bu), 35.00 (3-Bu), 56.52 ( $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 104.29 (1-Ph), 104.73 (3,5-Ph), 135.43 (4-Ph), 162.40 (2,5-Ph).

Для **3**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.73 м (4Н, 2,3-Bu), 2.77 м (4Н, 1,4-Bu), 3.57 с (18Н,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 6.63 д (6Н, 3,5-Ph), 7.47 т (3Н, 4-Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.00 (1,4-Bu), 27.32 (2,3-Bu), 56.71 ( $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 104.13 (1-Ph), 104.87 (3,5-Ph), 135.52 (4-Ph), 162.40 (2,5-Ph).

**Синтез 4, 5.** К 0.50 г (0.66 ммоль) соединения **1** в 20 мл ДМСО приливали раствор 0.30 г (0.66 ммоль) диодида ртути в 10 мл ДМСО при перемешивании. Растворитель испаряли. Получили 0.78 г (97%) светло-зеленых кристаллов комплекса **4**,  $t_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3086, 3069, 3001, 2972, 2937, 2834, 1724, 1587, 1576, 1471, 1427, 1385, 1362, 1306, 1286, 1257, 1180, 1102, 1032, 1017, 889, 869, 804, 800, 781, 771, 740, 715, 708, 617, 596, 584, 499.

	С	Н	О
Найдено, %:	27.60;	2.73;	10.60.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{O}_{16}\text{Sb}_2$			
вычислено, %:	27.99;	2.85;	10.65.

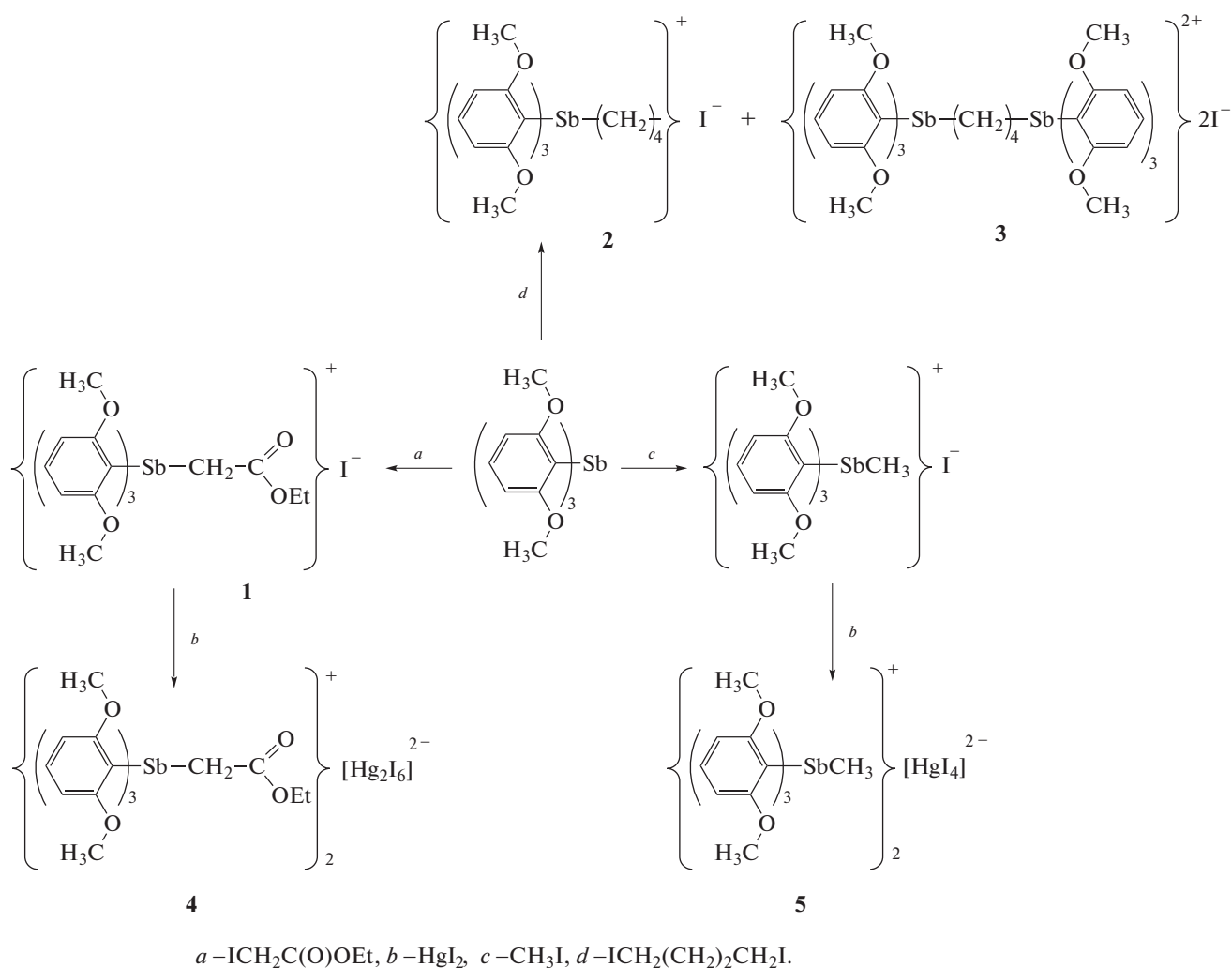


Рис. 1. Схема синтеза стибониевых комплексов.

Соединение **5** получали аналогично из 0.50 г (0.74 ммоль) иодида *трис*(2,6-диметоксифенил)метилстибония, синтезированного в соответствии с [19], и 0.17 г (0.37 ммоль) дииодида ртути. Получили 0.65 г (97%) светло-зеленых кристаллов комплекса **5**,  $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3151, 3066, 3024, 3006, 2991, 2970, 2937, 2848, 2835, 1587, 1576, 1471, 1427, 1303, 1257, 1172, 1151, 1102, 1035, 1020, 950, 891, 829, 781, 773, 740, 717, 696, 594.

	С	Н	О
Найдено, %:	33.07;	3.61;	10.70.

Для  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{HgI}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 0.92\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$   
 $(\text{C}_{51.84}\text{H}_{65.52}\text{HgI}_4\text{O}_{12.92}\text{S}_{0.92}\text{Sb}_2)$

вычислено, %:	33.18;	3.53;	11.02.
---------------	--------	-------	--------

ИК-спектры соединений снимали на Фурье-спектрометре ФСМ 2202 в интервале  $500\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$

в таблетках с KBr. Элементный анализ выполняли на СНН-анализаторе Carlo Erba (модель 1106).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 125.73 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ . Спектры записывали в растворе 25 мг соединения в 0.6 мл  $\text{CDCl}_3$ . В качестве стандартов использовали сигналы растворителя:  $\delta = 7.26$  м.д. для остаточных протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и  $\delta = 77.23$  м.д. для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Отнесение сигналов проводили на основании гомоядерной  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY, гетероядерных  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMBC и  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HSQC двумерных корреляций.

РСА соединений **4**, **5** выполнен на дифрактометре КАРПА АРЕХ II (Bruker) с двухкоординатным CCD-детектором (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении по программе

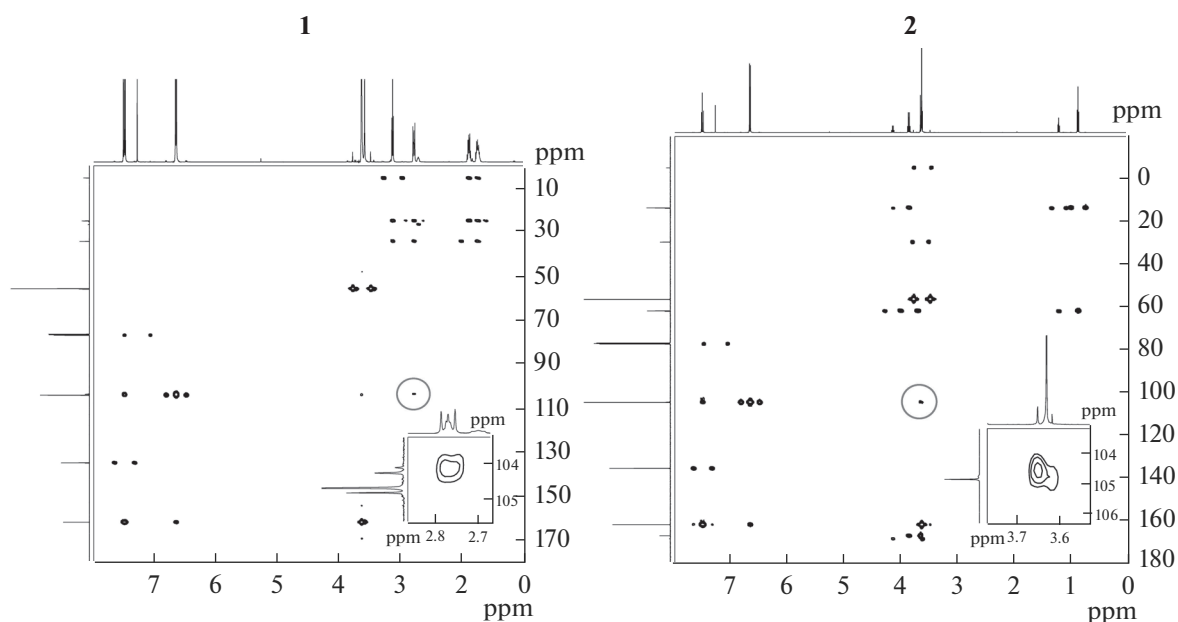


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -НМВС корреляционные спектры соединений **1** и **2**.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений **4** и **5**, данные эксперимента и параметры уточнения структур

Параметр	<b>4</b>	<b>5</b>
Формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{O}_{16}\text{Sb}_2$	$\text{C}_{51.84}\text{H}_{65.52}\text{HgI}_4\text{O}_{12.92}\text{S}_{0.92}\text{Sb}_2$
$M$	2403.18	1876.57
Температура, К	200(2)	173(2)
Сингония	Моноклинная	
Пр. гр.	$C2/c$	$P2_1/n$
$a$ , Å	28.2103(12)	17.8459(9)
$b$ , Å	11.2798(5)	30.1024(16)
$c$ , Å	23.1211(8)	24.3373(13)
$\beta$ , град	104.929(1)	106.236(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	7108.9(5)	12552.7(11)
$Z$	4	8
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.245	1.986
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	7.721	5.347
$F(000)$	4448	7109
Размеры кристалла, мм	0.60 × 0.45 × 0.20	0.65 × 0.45 × 0.35
Диапазон углов $\theta$ , град	2.07–30.07	1.26–26.37
Число измеренных рефлексов	81829	295857
Число независимых рефлексов	10421 ( $R_{\text{int}} = 0.0386$ )	25677 ( $R_{\text{int}} = 0.0626$ )
Пропускание, min/max	0.0903/0.3073	0.1287/0.2562
$GOOF$ по $F^2$	1.012	1.089
$R$ -фактор по $I > 2\sigma(I)$	$R_1$ 0.0305, $wR_2$ 0.0799	$R_1$ 0.0524, $wR_2$ 0.0967
$R$ -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0376$ , $wR_2 = 0.0839$	$R_1 = 0.1002$ , $wR_2 = 0.1092$
Остаточная электронная плотность, max/min, e/Å <sup>3</sup>	2.491/–2.252	1.773/–2.342

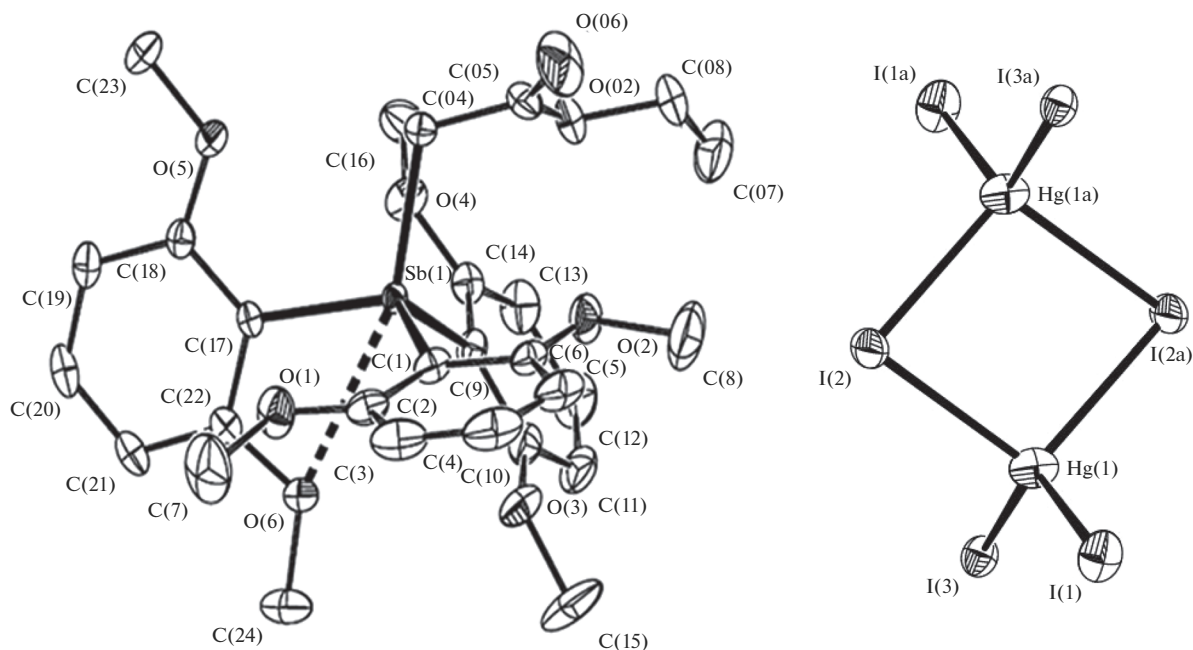


Рис. 3. Общий вид катиона  $\{2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}^+$  и аниона  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  соединения 4. Атомы водорода не показаны.

SHELXL-97 [20]. Положение атомов водорода рассчитано геометрически и уточнено в модели “наездника” (параметры атомов водорода рассчитаны в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов углерода). В соединении 5 частично разупорядочены анион  $[\text{Hg}_4\text{I}_4]^{2-}$  и молекула ДМСО (второе положение молекулы растворителя не определено). Основные кристаллографические характеристики соединений 4, 5, результаты эксперимента и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Данные РСА соединений 4, 5 депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC, № 1549982, 1549983).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одномерные спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений 1–3 по положению и интенсивности сигналов не противоречили предполагаемому присоединению этилиодацетата и 1,4-дииодбутана к *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьме, но и не подтверждали его однозначно. Для адресного отнесения сигналов и подтверждения структур стибониевых соединений были записаны двумерные  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -корреляционные спектры. Анализ полученных данных свидетельствует об образовании в 1 и 2 новой связи  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Алк}}$ . В двумерных спектрах соединений отчетливо наблюдаются кросс-пики, соответствующие взаимодействию присоединенной к атому сурьмы метиленовой группы с *unco*-углеродом фенильного фрагмента (рис. 2). Для

соединения 3 данный сигнал зарегистрировать не удалось ввиду того, что в составе анализируемой смеси содержание продукта незначительно (~10%). Однако отсутствие принадлежащих данному соединению сигналов в высоком поле в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , характерных для фрагмента со связью  $\text{C}-\text{I}$ , позволяет предположить замещение обоих атомов галогена в 1,4-дииодбутане. Другим подтверждением симметричности структуры 3 служит наличие всего двух сигналов алифатического фрагмента в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Состав комплексов 4 и 5, образующихся в реакциях  $\text{HgI}_2$  с 1 и  $\{2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{SbMe}\}^+\text{I}^-$ , определяется мольным соотношением реагентов (1 : 1, 1 : 2). Согласно данным РСА, в centrosymmetric биядерном анионе  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  атомы ртути имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{IHgI}$  составляют  $98.122(9)^\circ$ – $125.590(12)^\circ$ , рис. 3).

Концевые атомы иода более прочно связаны с атомами ртути ( $\text{Hg}-\text{I}_{\text{конц}}$  2.6874(4), 2.6945(3) Å) по сравнению с двухкоординированными мостиковыми атомами иода ( $\text{Hg}-\text{I}_{\text{мост}}$  2.9246(4), 2.9260(4) Å). Эти значения сравнимы с параметрами комплексов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ ,  $[\textit{n}\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  ( $\text{Hg}-\text{I}_{\text{конц}}$  2.6910(4) и 2.6996(4); 2.7028(3) и 2.7222(3) Å;  $\text{Hg}-\text{I}_{\text{мост}}$  2.8250(4) и 3.0748(5); 2.8539(3) и 2.9163(3) Å) [21]. Плоскости  $\text{Hg}(1)\text{I}(2)\text{Hg}(1a)\text{I}(2a)$  и  $\text{I}(1)\text{I}(3)\text{I}(1a)\text{I}(3a)$  практически взаимно перпендикулярны, угол между ними составляет  $87.47^\circ$ .

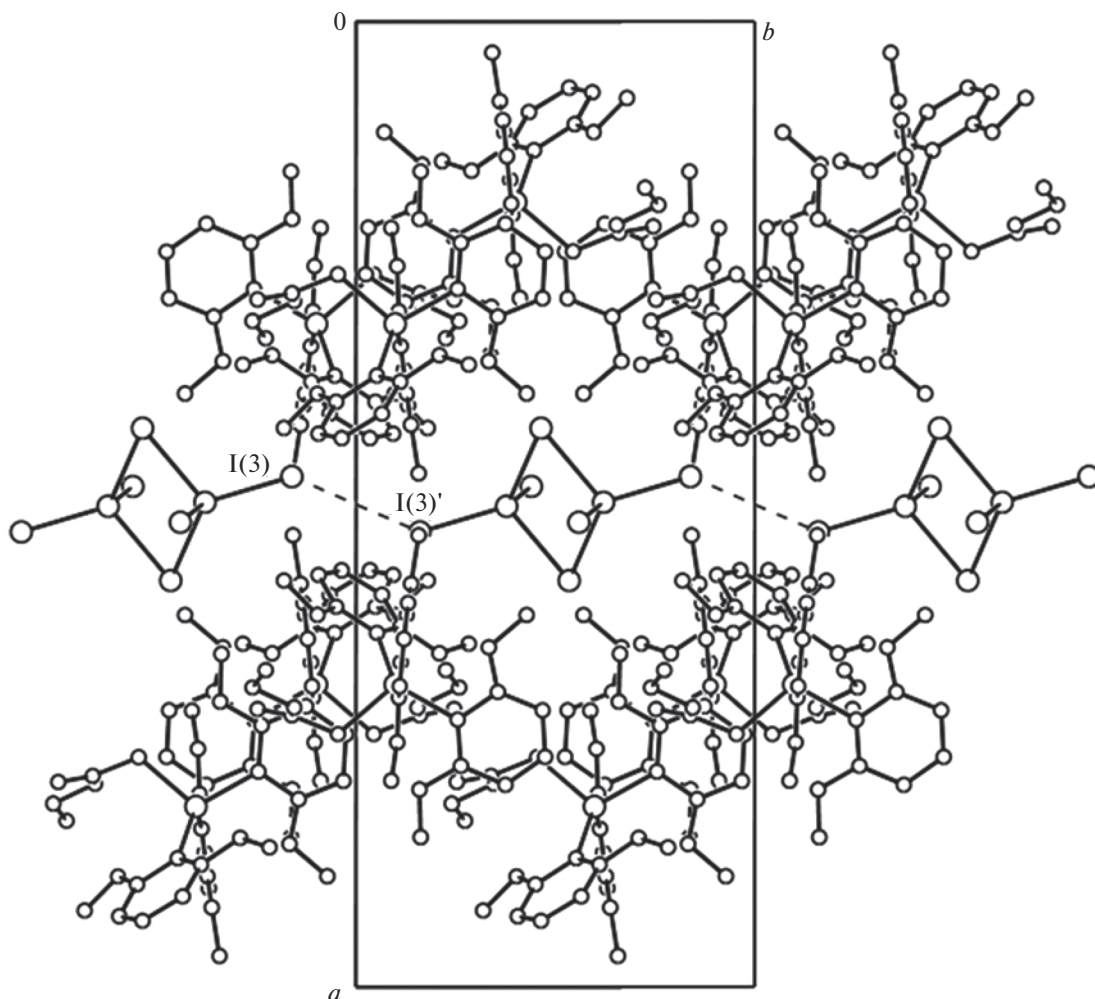


Рис. 4. Фрагмент упаковки структуры соединения **4**. Атомы водорода не показаны.

Концевые атомы иода посредством взаимодействий I...I (3.944 Å) формируют вдоль оси *c* цепочки из анионов  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  (рис. 4).

В элементарной ячейке комплекса **5** присутствуют четыре структурно неэквивалентных катиона  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}^+$  и два аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  (рис. 5). В тетраэдрических анионах углы  $\text{IHgI}$  составляют  $102.66(2)^\circ$ – $115.64(2)^\circ$ . Расстояния  $\text{Hg}-\text{I}$  неравноценны (2.670(5)–2.956(7) Å), что также имело место в комплексе  $[\text{n-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{HgI}_4]^{2-}$  (2.7719(13)–2.7908(12) Å) [21].

В катионах соединений **4**, **5** между атомами сурьмы и кислорода метоксигрупп имеет место дополнительная координация (расстояния  $\text{Sb}\dots\text{O}$  2.853–2.895 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $\text{Sb}$  и  $\text{O}$  3.7 Å [22]), приводящая к появлению в тетраэдрической структуре вклада тригонально-бипирамидальной составляющей (рис. 3, 5). Наблю-

дается отклонение валентных углов  $\text{CSbC}$  ( $103.28(14)^\circ$ – $116.68(14)^\circ$  в **4**,  $103.7(4)^\circ$ – $115.5(4)^\circ$  в **5**) от идеального для тетраэдра значения. Длины связей равны:  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Alk}}$  2.140(4),  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$  2.085(3)–2.093(3) Å в **4**;  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Me}}$  2.085(10)–2.113(9),  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$  2.051(9)–2.114(8) Å в **5** (сумма ковалентных радиусов  $\text{Sb}$  и  $\text{C}$  составляет 2.18 Å [22]).

Отметим близость длин связей  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$ , валентных углов  $\text{CSbC}$  в катионах **4**, **5** и оксиде *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы (2.073(4)–2.098(5) Å,  $107.47(18)^\circ$ – $116.24(18)^\circ$  [23]).

Карбонильные атомы кислорода участвуют в образовании водородных связей  $\text{C}_{\text{Ar}}(21)-\text{H}(21)\dots\text{O}(06)$  ( $\text{H}\dots\text{O}$  2.493 Å), объединяя катионы соединения **4** в цепочку вдоль оси *b* (рис. 6). Включение в координационную сферу атома ртути молекулы растворителя имеет место в анионе  $[\text{HgI}_3(\text{DMCO})]^-$  [24]. Однако в соединении **5** молекулы ДМСО участвуют лишь в образовании слабых



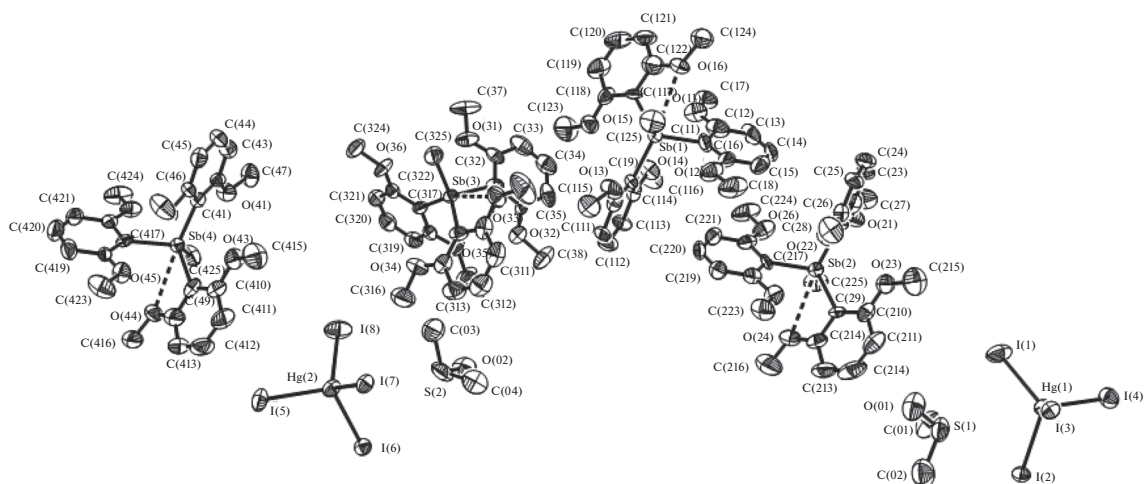


Рис. 5. Независимая часть структуры соединения 5. Атомы водорода, вторая компонента разупорядочения анион-растворитель и некоторые обозначения атомов не показаны.

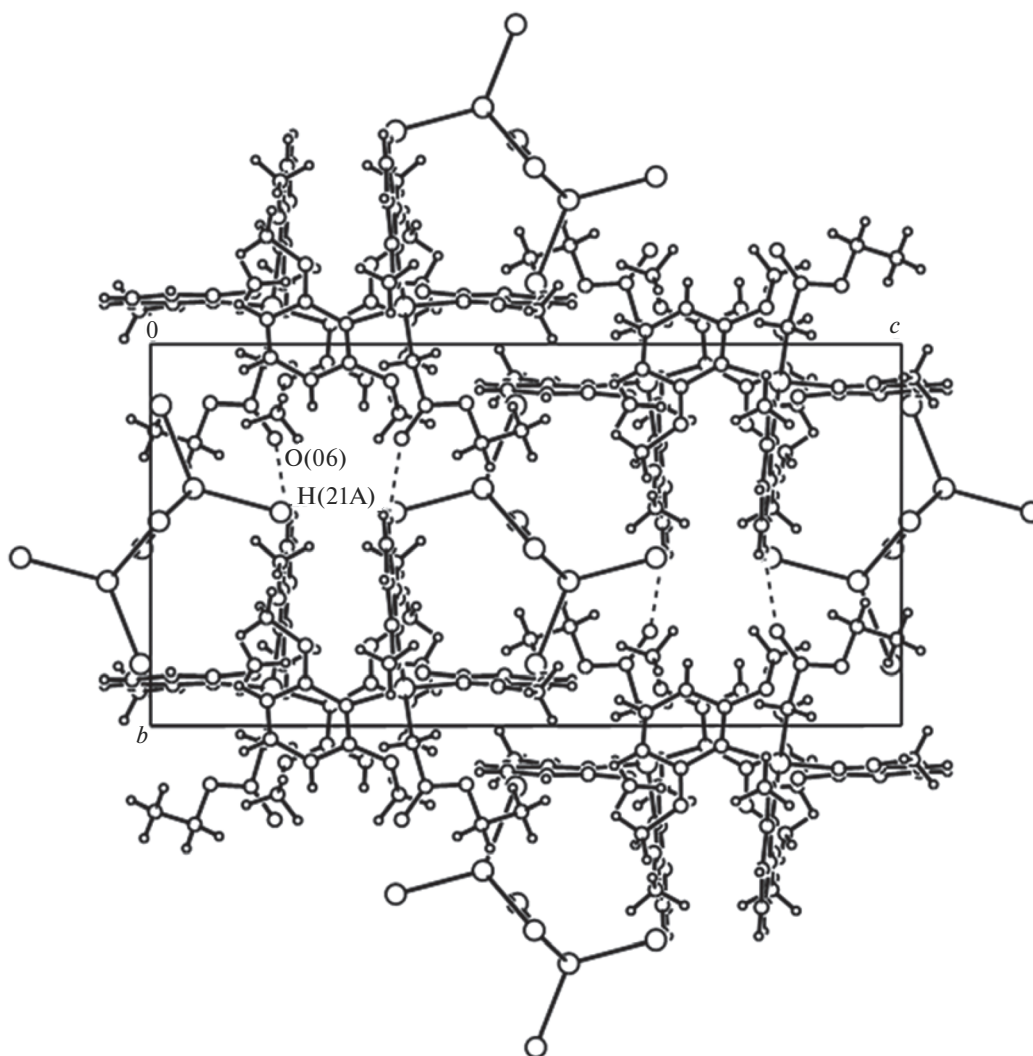


Рис. 6. Фрагмент упаковки структуры соединения 4. Пунктиром показаны водородные связи, формирующие цепочки катионов вдоль оси *b*.

водородных связей O...H—C<sub>Ar</sub> (O...H 2.48–2.67 Å) с катионом стибония.

Полосы поглощения в ИК-спектрах соединений **1–5** отнесены в соответствии с данными [23, 25]. Частоты колебаний связей в спектрах **1, 4, 5** находятся при 1102 см<sup>-1</sup> [ $\nu_s(\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}})$ ]; 1022, 1256 (**1**), 1017, 1257 (**4**), 1020, 1257 (**5**) см<sup>-1</sup> [ $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ]; 2835, 2941 (**1**), 2834, 2937 (**4**), 2835, 2937 (**5**) см<sup>-1</sup> [ $\nu_{\text{s,as}}(\text{C}-\text{H})$ ]; 1716, 1728 (**1**), 1724 (**4**) см<sup>-1</sup> [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ].

## ВЫВОДЫ

Изучено алкилирование *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы, позволяющее расширить ряд стибониевых солей. Состав стибониевых катионов  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}^+$ ,  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{I}\}^+$ ,  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{Sb}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_{2-2,6}]_3\}^{2+}$  определяется природой алкилирующего агента: этилодацетата и 1,4-дииодбутана. Предложен синтетический подход и установлена структура неизвестных ранее меркуратов триарилалкилстибония:  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}_2^+[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  и  $\{[2,6-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbMe}\}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-}$ , содержащих потенциальные координирующие центры в органических заместителях при атоме сурьмы.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы работы выражают благодарность Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение рентгеноструктурного анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Doering W.E., Hoffmann A.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 3. P. 521. doi 10.1021/ja01608a003
2. *Brinnand M.E., Dyke W.J.C., Jones W.H., Jones W.J.* // J. Chem. Soc. 1932. P. 1815. doi 10.1039/JR9320001815
3. *Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н.* Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. С. 184.
4. *Issleib K., Hamann B.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1965. V. 339. № 5–6. P. 289. doi 10.1002/zaac.19653390509
5. *Issleib K., Hamann B., Schmidt L.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1965. V. 339. № 5–6. P. 298. doi 10.1002/zaac.19653390510
6. *Huang Y.-Z., Liao Y.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 4. P. 1381. doi 10.1021/jo00004a010
7. *Huang Y.-Z., Zhang L.-J., Chen C., Guo Z.-G.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 412. № 1–2. P. 47. doi 10.1016/0022-328X(91)86040-W
8. *Issleib K., Linder R.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1967. V. 707. № 1. P. 120. doi 10.1002/jlac.19677070119
9. *Balázs G., Balázs L., Breunig H.J., Lork E.* // Appl. Organomet. Chem. 2002. V. 16. № 1. P. 155. doi 10.1002/aoc.255
10. *Grüttner G., Wiernik M.* // Chem. Ber. 1915. V. 48. № 2. P. 1759. doi 10.1002/cber.19150480271
11. *Henry M.C., Wittig G.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 3. P. 563. doi 10.1021/ja01488a017
12. *Henning D., Kempter G., Ahrens E. et al.* // Z. Chem. 1967. V. 7. № 12. P. 463. doi 10.1002/zfch.19670071213
13. *Henning D., Kempter G., Worlitzer K.-D.* // Z. Chem. 1969. V. 9. № 8. P. 306. doi 10.1002/zfch.19690090813
14. *Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1945. № 6. С. 617.
15. *Hirai M., Cho J., Gabbai F.P.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 19. P. 6537. doi 10.1002/chem.201600971
16. *Wittig G., Schwarzenbach K.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1961. V. 650. № 1. P. 1. doi 10.1002/jlac.19616500102
17. *Felix L.A., Oliveira C.A.F., Kross R.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 603. № 1–2. P. 203. doi 10.1016/S0022-328X(00)00178-9
18. *Пакусуна А.П.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иркутск, 2006. 36 с.
19. *Wada M., Miyake S., Hayashi S. et al.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 507. № 1–2. P. 53. doi 10.1016/0022-328X(95)05716-3
20. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.
21. *Cambridge Structural Database System*, V. 5.38. 2016.
22. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 [*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694].
23. *Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Родионова Н.А.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1841 [*Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. V. 86. № 11. P. 2484. doi 10.1134/S1070363216110141].
24. *Cramer R.E., Carrie M.J.J.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3902. doi 10.1021/ic00344a052
25. *Smith B.C.* Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. Boca Raton, FL. CRC Press, 1998. P. 288.