УДК 546.86;546.712;547.53.024;548.312.5

# РЕАКЦИИ ДИБРОМИДОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ Ar<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> C СОЛЯМИ НАТРИЯ NaX (X = NO<sub>3</sub>, NCS, F)

© 2021 г. В. В. Шарутин\*, О. К. Шарутина, Д. М. Сопшина

Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия \*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

> Поступило в Редакцию 22 июля 2021 г. После доработки 11 августа 2021 г. Принято к печати 13 августа 2021 г.

Взаимодействие дибромида триарилсурьмы с нитратом, роданидом и фторидом натрия в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре приводит к образованию биядерных мостиковых соединений сурьмы [(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbONO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O, (Ph<sub>3</sub>SbNCS)<sub>2</sub>O, [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O, [(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O и моноядерных производных (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(NCS)<sub>2</sub> и (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbF<sub>2</sub>. Атомы металла в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными атомами в аксиальных положениях.

**Ключевые слова:** дибромид триарилсурьмы, нитрат натрия, роданид натрия, фторид натрия, моно(би) ядерные соединения сурьмы

DOI: 10.31857/S0044460X21090158

Особенности синтеза, строения и химического поведения арильных соединений сурьмы описаны в монографии [1] и обзорной статье [2], в которых достаточно подробно рассмотрены реакции обмена между дигалогенидами триарилсурьмы и солями щелочных металлов, серебра или аммония (мольное соотношение 1:2, полярный растворитель, комнатная температура), позволяющие получать самые разнообразные соединения сурьмы в зависимости от аниона соли. Как правило, в указанных реакциях получаются соединения Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub>, однако в некоторых случаях удается выделить только биядерные соединения сурьмы с мостиковым атомом кислорода (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O, которые образуются, как предполагают авторы [1], в результате частичного гидролиза дигалогенидов Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub>, если их гидролитическая устойчивость недостаточно высока. Стойкость к гидролизу определяется не только группой Х, но и органическими лигандами при атоме сурьмы. Например, устойчивые к гидролизу дифториды триарилсурьмы с практически ковалентными связями SbF не претерпевают изменений [3–6]. Однако дибромиды и дихлориды трифенилсурьмы гидролизуются в жестких условиях (кипячение в спиртовом растворе щелочи) [1], а эти же дигалогениды трис(пентафторфенил)сурьмы легко превращаются в «ангидридные» структуры в водно-спиртовом растворе [7].

Нами исследовано взаимодействие дибромидов трифенил-, трис(4-метилфенил)-, трис(3-метилфенил)-, трис(2-метилфенил)- и трис(3-фторфенил)сурьмы с нитратом, роданидом и фторидом натрия при комнатной температуре в водно-ацетоновой среде при комнатной температуре.

Реакции дибромидов трифенил-, трис(4-метилфенил)-, трис(3-метилфенил)сурьмы с нитратом и роданидом натрия приводят к образованию мостиковых соединений сурьмы[(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbONO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (1), [Ph<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O (2), [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O (3), [(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O (4, схема 1).

В аналогичных реакциях дибромидов трис-(2-метилфенил)сурьмы и трис(3-фторфенил)сурьмы с роданидом натрия и фторидом натрия Схема 1. 2 Ar<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> + 4 NaX + H<sub>2</sub>O/Me<sub>2</sub>CO  $\rightarrow$  (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O + 4 NaBr 1–4

1, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $X = NO_3$ ; 2, Ar = Ph, X = NCS; 3, Ar = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = NCS; 4, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = NCS.

Схема 2.  
(2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> + 2 NaNCS 
$$\rightarrow$$
 (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(NCS)<sub>2</sub> + 2 NaBr  
5

$$(3-FC_6H_4)_3SbBr_2 + 2NaF \rightarrow (3-FC_6H_4)_3SbF_2 + 2NaBr_6$$

Схема 3.  
Ar<sub>3</sub>SbHlg<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 Ar<sub>3</sub>Sb(OH)<sub>2</sub> + 2Hlg + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
Ar<sub>3</sub>SbHlg<sub>2</sub> + Hlg + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  $\longrightarrow$  Ar<sub>3</sub>Sb(OH)Hlg + 2H<sub>2</sub>O

образуются только моноядерные производные (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(NCS)<sub>2</sub> (**5**) и (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbF<sub>2</sub> (**6**) соответственно (схема 2).

Можно предположить, что стадии гидролиза соединений  $Ar_3SbX_2$  обратимы, и тогда строение продукта реакции дибромида триарилсурьмы с солями натрия определяется не только склонностью к гидролизу дигалогенида триарилсурьмы (а значит, количеством галогенид-ионов и ионов гидроксония), но также растворимостью соединений  $Ar_3SbHlg_2$ ,  $(Ar_3SbHlg)_2O/Ar_3SbX_2$  и  $(Ar_3SbX)_2O$  (схема 3).

Следовательно, соединения (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O получаются либо в реакции обмена с последующим гидролизом образующегося дигалогенида Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub>, либо на первой стадии гидролизуется исходный дигалогенид триорганилсурьмы до (Ar<sub>3</sub>SbHlg)<sub>2</sub>O, который затем реагирует с солью NaX.

В реакции трис(3-фторфенил)сурьмы с фторидом натрия ожидаемо образуется дифторид триарилсурьмы, как и в других случаях, независимо

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 9 2021

от природы и количества заместителей в арильных лигандах при атоме сурьмы [1–6].

О влиянии стерических факторов на устойчивость металлоорганических соединений сообщалось ранее [8, 9]. С учетом пространственных факторов, образование соединения с мостиковым атомом кислорода в реакции дибромида трис(2-метилфенил)сурьмы с роданидом натрия было бы предпочтительным. Однако продуктом реакции был дитиоизоцианат трис(2-метилфенил)сурьмы 5. Следовательно, стерические затруднения в исходном дибромиде триарилсурьмы не оказывают влияния на структуру продукта реакции, а решающую роль играют факторы, перечисленные выше.

При добавлении растворов дибромида триарилсурьмы в ацетоне к водному раствору соли натрия при комнатной температуре образуется бесцветный осадок. С целью получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований, осадок сушили и перекристаллизовывали из смесей ацетонитрил–октан (1), бензол–октан (2,

N⁰	Соединение		Длина с	Угол, град		
		Sb–X	Sb-O <sub>MOCT</sub>	Sb–C	SbOSb	XSbO
1	$(4-MeC_6H_4)_3SbONO_2)_2O$	2.277(2),	1.956(2),	2.068(2)-2.094(3)	140.64(9)	176.93(6),
		2.288(2)	1.959(2)			179.35(6)
2	(Ph <sub>3</sub> SbNCS) <sub>2</sub> O	2.282(6)	1.952(1)	2.104(6)-2.116(6)	180.0	178.37(18)
3	$(3-MeC_6H_4)_3SbNCS)_2O$	2.333(5),	1.967(3),	2.097(4)-2.116(5)	141.91(17)	179.02(14),
		2.356(6)	1.979(3)			175.05(15)
4	$(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS})_2\text{O}$	2.275(8)	1.952(3)	2.076(13)-2.087(10)	180.0	179.80(19)

Таблица 1. Основные геометрические параметры комплексов (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O

4), ацетонитрил-бутан-1-ол (3, 6), хлороформоктан (5). Полученные соединения 1-6 представляют собой бесцветные кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, тетрагидрофуране, хлороформе, ацетонитриле.

В ИК спектрах соединений **1–6** наблюдаются интенсивные полосы в областях 424–484 (Sb–C), 1470–1493 (Ar), 3022–3067 см<sup>-1</sup> (H–C<sub>Ar</sub>), а также при 2920 (**1**), 2918 (**3**), 2818 (**4**), 2924 (**5**) см<sup>-1</sup> (H–C<sub>Alk</sub>). Кроме того, в ИК спектрах соединений **2–5** наблюдаются интенсивные полосы в области 2018–2045 см<sup>-1</sup>, отвечающие валентным колебаниям групп NCS, а в спектре комплекса **6** – полосы при 1211 и 1086 см<sup>-1</sup> (C–F) [10, 11].

Из анализа данных РСА полученных соединений (табл. 1) следует, что атомы сурьмы в биядерных структурах 1–4 имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мостиковым атомом кислорода и монодентатным лигандом Х в аксиальных положениях (рис. 1).

В экваториальной плоскости располагаются арильные заместители. Такой же координационный полиэдр для атомов сурьмы реализуется в моноядерных комплексах 5 и 6. Молекулы соединений 2, 4 с линейным фрагментом Sb–O–Sb центросимметричны (центр симметрии – мостиковый атом кислорода); в «уголковых» молекулах соединений 1, 3 [углы SbOSb 140.64(9), 141.91(17)° соответственно] два фрагмента Ar<sub>3</sub>SbX несколько



Рис. 1. Общий вид молекулы µ-оксобис[(изотиоцианато)трифенилсурьмы] 2 в кристалле (атомы водорода не показаны).



Рис. 2. Общий вид молекулы ди(тиоцианато)трис(2-метилфенил)сурьмы 5 в кристалле(атомы водорода не показаны).

### РЕАКЦИИ ДИБРОМИДОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ

Параметр	1	2	3	4	5	6
М	971.33	838.26	922.42	922.41	511.29	445.03
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная	$P\overline{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\overline{1}$	$P2_1/n$	$P\overline{1}$
группа		1	1		1	
a, Å	10.790(8)	10.591(7)	10.729(4)	10.92(2)	12.162(13)	6.867(6)
b, Å	11.474(10)	9.309(5)	30.355(11)	10.923(18)	14.693(14)	8.558(10)
<i>c</i> , Å	18.308(12)	19.118(11)	13.097(5)	10.923(19)	12.721(11)	14.431(11)
α, град	75.78(3)	90.00	90.00	69.59(13)	90.00	88.19(3)
β, град	83.95(3)	97.66(2)	92.451(16)	69.6(2)	91.42(5)	85.56(3)
ү, град	75.88(4)	90.00	90.00	69.60(15)	90.00	78.68(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2128(3)	1868.1(19)	4261(3)	1106(4)	2272(4)	828.9(13)
Ζ	2	2	4	1	4	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.516	1.490	1.438	1.385	1.494	1.783
μ, мм	1.321	1.588	1.399	1.348	1.408	1.711
<i>F</i> (000)	976.0	828.0	1848.0	462.0	1024.0	432.0
Размер кристалла,	0.27×0.24×0.2	0.65×0.11×0.1	0.5×0.35×0.28	0.3×0.27×0.19	0.38×0.2×0.11	0.24×0.19× 0.17
MM						
Область сбора	5.882-56.998	5.84-66.26	5.882-56.998	7.614–56.94	6.404–57.652	5.662–56.994
данных по 20, град						
Интервалы индек-	$-14 \le h \le 14,$	$-16 \le h \le 16,$	$-17 \le h \le 17$ ,	$-13 \le h \le 13,$	$-16 \le h \le 16,$	$-9 \le h \le 9,$
сов	$-15 \le k \le 15,$	$-14 \le k \le 14,$	$-49 \le k \le 48,$	$-14 \le k \le 14,$	$-19 \le k \le 19,$	$-11 \le k \le 11,$
отражений	$-24 \le l \le 24$	$-29 \le l \le 29$	$-21 \le l \le 20$	$-14 \le l \le 14$	$-17 \le l \le 17$	$-19 \le l \le 19$
Измерено	101685	56396	179247	7823	35915	34155
отражений						
Независимых	10799	7074	18720	3774	5890	4196
отражений	$(R_{int} \ 0.0318)$	$(R_{int} \ 0.1168)$	$(R_{int} \ 0.0571)$	$(R_{int} \ 0.0637)$	$(R_{int} \ 0.0844)$	$(R_{int} \ 0.0228)$
Отражений	10799	7074	18720	3774	5890	3835
$c I > 2\sigma(I)$		• • •			• 10	
Переменных	520	205	466	259	248	218
уточнения	1.0.40	1.072	1 100	1.000	1.004	1.000
GOOF	1.049	1.073	1.198	1.089	1.004	1.096
R-Факторы по	$R_1 0.0238,$	$R_1 0.1017,$	$R_1 0.0744,$	$R_1 0.0756,$	$R_1 0.0614,$	$R_1 0.0259,$
$F^2 > 2\sigma(F^2)$	$wR_2 0.0519$	$wR_2 0.1218$	$wR_2 0.1228$	$wR_2 0.1433$	$wR_2 0.115/$	$WR_2 0.0599$
<i>R</i> -Факторы по	$R_1 0.0356,$	$R_1 0.19/0,$	$R_1 0.1210,$	$R_1 0.1364,$	$R_1 0.1469,$	$R_1 0.0302,$
всем	$WR_2 0.0585$	$wR_2 0.1452$	$wR_2 0.1359$	$wR_2 0.1/32$	$wR_2 0.1465$	$WR_2 0.0615$
отражениям	0.76/ 0.55	1 20/ 1 54	1 77/ 1 92	1 42/ 1 04	0 (2/ 0 57	0.59/ 0.42
остаточная	0.70/-0.55	1.30/-1.34	1.///-1.82	1.43/-1.04	0.03/-0.3/	0.38/-0.42
электронная						
$(\min/\max) e/\lambda^3$						
(IIIII/IIIax), e/A						

Таблица 2. Кристаллографические данные, примеры эксперимента и уточнения структур соединений 1–6

отличаются друг от друга. Величина угла SbOSb изменяется от 125.5° [12] до 180° [17], причины, вызывающие его изменение, являются предметом дискуссии [13–20].

Вопрос о факторах, влияющих на величину угла при мостиковом атоме кислорода, остается открытым, и нельзя спрогнозировать, линейную или угловую форму будет иметь фрагмент Sb–O–Sb



Рис. 3. Межмолекулярные контакты в кристалле соединения 5.

той или иной молекулы. Искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул 1–4 проявляется в отклонении валентных углов от теоретических значений и в выходе атомов сурьмы из экваториальной плоскости к мостиковому атому кислорода. Длины связей между атомами сурьмы и мостиковым атомом кислорода Sb–O меньше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.07 Å [21]). Расстояния Sb–X в  $\mu$ -оксопроизводных (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O значительно меньше аналогичных связей в соединениях Ar<sub>4</sub>SbX и немного больше, чем в соединениях Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> [12]. В молекулах изотиоционата тетрафенилсурьмы и ди(изотиоционата) трифенилсурьмы длины связей



**Рис. 4.** Общий вид молекулы дифторида трис(3фторфенил)сурьмы 6 в кристалле (атомы водорода не показаны).

Sb–N – 2.507(2) Å [22] и 2.128(4)–2.162(4) Å [23] соответственно, в соединениях **2**, **3**, **4** –2.282(6); 2.333(5), 2.356(6); 2.275(8) Å соответственно, при этом в молекулах соединений **2**, **4** с линейным центральным фрагментом указанные связи короче, чем в молекуле соединения **3** с угловым строением этого фрагментом. Несмотря на одинаковую конфигурацию молекул **2** и **4**, эти соединения не изоструктурны: сингония моноклинная и триклинная, пространственные группы  $P2_1/n$  и P-1 соответственно (табл. 2).

По данным PCA, атом сурьмы в соединении **5** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами азота изотиоцианатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 2).

Величина аксиального угла NSbN составляет 178.9(2)°, сумма углов в экваториальной плоскости равна 359.9°. Углы между экваториальными фенильными заместителями неравноценны [124.3(2), 123.6(4), 112.0(4)°] и существенно отличаются от теоретического значения. Подобное неравенство экваториальных углов отмечалось во многих арильных производных сурьмы  $Ar_3SbX_2$ [12]. Длины связей Sb–N [2.177(6), 2.170(6) Å] и Sb–C [2.077(7)–2.108(7) Å] в комплексе **5** незначительно превышают сумму ковалентных радиусов указанных атомов (2.15 и 2.19 Å [21]). Кристалл соединения **5** включает полимерные цепи молекул, связанных между собой межмолекулярными контактами S…H (2.80 Å) (рис. 3).

Молекула дифторида (3-фторфенил)сурьмы имеет мало искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами фтора в аксиальных положениях и атомами углерода арильных групп в экваториальной плоскости (рис. 4).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 9 2021

Углы в экваториальной плоскости CSbC [115.92– 122.16(10)°], сумма углов в экваториальной плоскости (359.99°) близки по своим значениям к наблюдаемым в дифториде трифенилсурьмы [24]. Длины связей Sb–F [1.970(2) и 1.976(2) Å] короче суммы ковалентных радиусов атомов (2.13 Å [21]). Все три бензольных кольца в молекуле **6** имеют стерически напряженную конформацию, близкую к заслоненной с аксиальными связями Sb–F и диапазоном соответствующих торсионных углов FSbCC 8.04–15.51°.

В структуре соединения 6 обнаружена сложная система внутримолекулярных водородных связей С-Н...F, в которых участвуют шесть *орто*-атомов водорода трех фенильных заместителей. Все расстояния Н…F (2.29, 2.34, 2.35 Å с одним атомом фтора и 2.39, 2.41, 2.41 Å – с другим атомом фтора) заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и фтора (2.7 Å [21]), и это – главный геометрический критерий существования водородных связей. Сокращенные контакты могли бы легко исчезнуть при повороте бензольных колец вокруг связей Sb-C. То, что этого не происходит, свидетельствует об энергетически выгодном взаимодействии орто-атомов водорода с атомами фтора. Внутримолекулярные водородные связи не вызывают искажения аксиального угла FSbF и углов между аксиальными и экваториальными связями FSbC, которые имеют практически идеальные значения [179.86(6) и 89.70(10)-90.44(9)°].

Таким образом, из дибромида триарилсурьмы и солей натрия по реакции замещения синтезирован ряд биядерных и моноядерных арилпроизводных сурьмы и изучены особенности их строения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см-<sup>1</sup>).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений 1–6 проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST Bruker (Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 9 2021

SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [26] и OLEX2 [27]. Структуры соединений 1–6 определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–6 приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [ССDC 2070388 (1), 2076856 (2), 2074538 (3), 2074510 (4), 2076852 (5), 2074518 (6)].

[(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbONO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (1)·MeCN. К раствору 0.13 г (0.8 ммоль) нитрата серебра в 100 мл воды прибавляли раствор 0.22 г (0.4 ммоль) дибромида трис(4-метилфенил)сурьмы в 10 мл ацетона и выдерживали 24 ч при 20°С. Нерастворимый в воде остаток перекристаллизовывали из смеси октан–ацетонитрил (1:2, по объему). Выход 0.22 г, (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 205°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3024, 2920, 2253, 1591, 1491, 1395, 1314, 1283, 1272, 1209, 1186, 1119, 1070, 982, 799, 733, 714, 696, 586, 484. Найдено, %: С 54.29; H 4.53. С<sub>44</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.38; H 4.63.

Соединения 2-6 получали аналогично.

[**Ph<sub>3</sub>SbNCS**]<sub>2</sub>**O** (2). Выход 60%, бесцветные кристаллы, т. пл. 228°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3051, 2043, 1477, 1435, 1306, 1180, 1067, 1020, 997, 735, 718, 689, 455. Найдено, %: С 54.38; Н 3.62. С<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.54; Н 3.58.

[(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O (3). Выход 55%, бесцветные кристаллы, т. пл. 164°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3051, 2918, 2035, 2018, 1589, 1472, 1402, 1097, 991, 772, 726, 687, 505, 424. Найдено, %: С 57.12; H 4.62. C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.27; H 4.56.

**[(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbNCS]<sub>2</sub>O (4).** Выход 82%, бесцветные кристаллы, т. пл. 269°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3022, 2918, 2045, 1591, 1493, 1447, 1395, 1312, 1188, 1119, 1067, 804, 770, 698, 586, 480. Найдено, %: С 57.16; Н 4.61. С<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.27; Н 4.56.

**(2-МеС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(NCS)<sub>2</sub> (5).** Выход 57%, бесцветные кристаллы, т. пл. 230°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3040, 2924, 2018, 1537, 1560, 1470, 1446, 1363, 1274, 1204, 1183, 1121, 1026, 858, 799, 748, 700, 540, 436, 409. Найдено, %: С 53.98; H 4.18. С<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb. Вычислено, %: С 54.01; H 4.11. **(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbF<sub>2</sub> (6).** Выход 85%, бесцветные кристаллы, т. пл. 276°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3067, 1578, 1521, 1474, 1412, 1304, 1267, 1211, 1161, 1124, 1086, 1061, 999, 980, 899, 856, 765, 679, 662, 544, 525, 505, 440. Найдено, %: С 48.47; Н 2.81. С<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>5</sub>Sb. Вычислено, %: С 48.54; Н 2.70.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шарутин Владимир Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2582-4893

Сопшина Дарья Михайловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-3402-621X

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов,

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976, 483 с.
- Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. хим. 2020. Т. 46. № 10. С. 579; Sharutin V.V., Poddel'skiy A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. N 10. P. 663. doi 10.31857/ S0132344X20100011
- 3. Чехлов А.Н. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 328. № 2. С. 205.
- Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Акулова Е.В. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 12. С. 1999; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Akulova E.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 12. P. 2344. doi 10.1134/S1070363208120098
- Sen S., Ke I.S., Gabbai F.P. // J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N 18. P. 9162. doi 10.1021/acs. inorgchem.6b01290
- Jones J.S., Wade C.R. Gabbai F.P. // Organometallics. 2015. Vol. 34. N 11. P. 2647. doi 10.1021/om501291g
- Otero A., Royo P. // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 154. N. 1. P. 13. doi 10.1016/S0022-328X(00)82787-4
- Tolman C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. N 10. P. 2956. doi 10.1021/ja00713a007
- 9. Захаров Л.Н., Домрачев Г.А., Стручков Ю.Т. // ЖСХ. 1982. Т. 24. № 3. С. 75.
- Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
- 11. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.

- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В., Пакусина А.П., Бондарь Е.Н., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 1507; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Bondar' E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 9. P. 1426. doi 10.1023/A:1013910120594
- Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. // Aust. J. Chem. 1997. Vol.50. N 6. P. 675. doi 10.1071/C96042
- Tiekink E.R.T. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 333. N 2. P. 199. doi 10.1016/0022-328X(87)85152-5
- Ouchi A., Sato S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. Vol. 61. N 5. P. 1806. doi 10.1246/bcsj.61.1806
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Смирнова С.А. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 10. С. 1705; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 10. P. 1630. doi 10.1134/S0036023609100209
- Gibbons M.N., Blake A.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1997. Vol. 543. N 2. P. 217. doi 10.1016/S0022-328X(97)00208-8
- Balazs L., Breunig H.J., Ghesher I., Lork E. // J. Organometal. Chem. 2002. Vol. 648. N 1. P. 33. doi 10.1016/S0022-328X(01)01467-X
- Taylor M.J., Baker L.-J., Rickard C.E.F., Surman P.W.J. // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 498. N 1. P. C14. doi 10.1016/0022-328X(95)05555-4
- Almond M.J., Drew M.G.B., Rice D.A., Salisbury G., Taylor M.J. // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 522. N 2. P. 265. doi 10.1016/0022-328X(96)06304-8
- 21. Бацанов С.С. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
- 22. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К., Платонова Т.П., Смирнова С.А., Герасименко А.В., Пушилин М.А. // Бутлеровск. сообщ. Химия и компьютерное моделирование. 2003. № 1. С. 22.
- Forster G.E., Begley M.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 507. N 1–2. P. 263. doi 10.1016/0022-328X(95)05775-K
- 24. Чехлов А.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 2. С. 205.
- SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: (WI, USA), 1998.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/ S0021889808042726

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 9 2021

# Reactions of Triarylantimony Dibromides Ar<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> with Sodium Salts NaX (X = NO<sub>3</sub>, NCS, F)

## V. V. Sharutin\*, O. K. Sharutina, and D. M. Sopshina

National Research South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia \*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Received July 22, 2021; revised August 11, 2021; accepted August 13, 2021

The reaction of triarylantimony dibromide with sodium nitrate, thiocyanate and fluoride in an aqueous acetone solution at room temperature leads to the formation of bridging binuclear antimony compounds  $(p-\text{Tol}_3\text{SbONO}_2)_2\text{O}$ ,  $(Ph_3\text{SbNCS})_2\text{O}$ ,  $(m-\text{Tol}_3\text{SbNCS})_2\text{O}$ ,  $(p-\text{Tol}_3\text{SbNCS})_2\text{O}$  and mononuclear derivatives  $o-\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$  and  $(3-\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$ . The metal atoms in the molecules of the obtained compounds have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with electronegative atoms in the axial positions.

Keywords: triarylantimony dibromide, sodium nitrate, sodium thiocyanate, sodium fluoride, mono(bi)nuclear antimony compounds