

НОВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ μ -ОКСОБИС(БРОМОТРИФЕНИЛСУРЬМЫ)

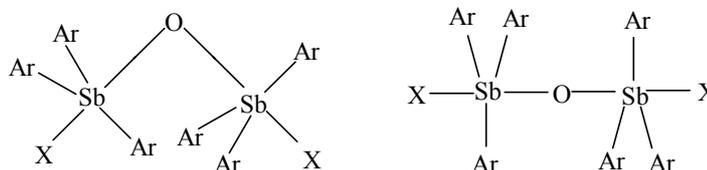
© Шарутин Владимир Викторович,*⁺ Пакулина Антонина Павловна,
Егорова Ирина Владимировна, Шарутина Ольга Константиновна
и Пушилин Михаил Александрович

Кафедра химии. Благовещенский государственный педагогический университет.
Ул. Ленина, 104. г. Благовещенск 675000. Россия. E-mail: svlad@amur.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

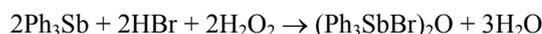
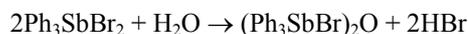
Ключевые слова: μ -оксобис[(бромо)трифенилсурьма], синтез, строение.

Основное различие в геометрии молекул соединений $(Ar_3SbX)_2O$, где атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, заключается в строении фрагмента Sb-O-Sb [1]. В большинстве случаев молекулы имеют угловую форму и лишь иногда – линейную.



Несмотря на то, что к настоящему времени установлено строение достаточно большого числа соединений рассматриваемого типа, вопрос о факторах, влияющих на величину угла при мостиковом атоме кислорода, остается открытым. Мы попытались определить влияние способа получения и условий кристаллизации одного из указанных комплексов – $(Ph_3SbBr)_2O$ (**I**) на геометрию молекул в кристалле.

Соединение (**I**) синтезировали по реакциям гидролиза (ацетон, 20 °С, 1 ч) и окислительного присоединения (эфир, 20 °С, 1 ч) [1].



Показано, что независимо от способа получения, соединение **I** представляет собой известную кристаллическую модификацию μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы] (бесцветные кристаллы с Т.пл. 247 °С [2]), в кристалле которой присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул со значениями углов SbOSb 170.05° и 175.65° [2].

При перекристаллизации этих кристаллов из смеси бензол-гептан или ацетонитрила были получены крупные, слегка окрашенные в желтый цвет тригональные призмы с температурой плавления 170 °С. Из предварительных данных рентгеноструктурного анализа последних следовало, что они представляют собой неизвестную ранее угловую форму структурного изомера μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы], в котором значение угла Sb-O-Sb составляло 138.19°.

Вероятно, сольватные молекулы растворителя, имеющие π -электронные системы (бензол, ацетонитрил), участвуют в образовании связей с атомами сурьмы (π - d взаимодействия) и между собой (взаимодействия типа стеклинг-эффекта), что приводит к изгибу фрагмента Sb-O-Sb молекулы μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы]. Когда же перекристаллизацию μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы] проводят в таких растворителях, как вода или ацетон, взаимодействия координированных на атомах сурьмы молекул растворителя между собой не такие эффективные, как в первом случае и имеет место кристаллизация линейной формы структурного изомера.

В пользу нашего предположения свидетельствуют факты кристаллизации из ацетонитрила угловой формы μ -оксобис-[(иодо)трифенилсурьмы], а из дихлорметана – её линейного изомера [3].

Литература

- [1] Шарутин В.В., Пакулина А.П., Шарутина О.К., Насонова Н.В., Герасименко А.В., Пушилин М.А. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2002. Т.3. №11. С.13.
- [2] A. Ouchi, S. Sato. *Bull.Chem.Soc.Jap.* 1988. Vol.61. No.5. P.1806.
- [3] M.J. Taylor, L.-J. Baker, C.E.F. Rickard, P.W.J. Surman. *J.Organomet.Chem.* 1995. Vol.498. No.1. P.14.