

Ю. Т. СТРУЧКОВ и Т. Л. ХОЦЯНОВА

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТРАНС-ТРАНС-ТРАНС-ТРИ-β-ХЛОРВИНИЛДИХЛОРСТИБИНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 V 1953)

Кристаллы получены из раствора в петролейном эфире; это иглы или столбики, вытянутые вдоль оси  $b^*$ . Все рентгенографическое исследование проведено на молибденовом излучении методами качания и фотографирования обратной решетки; основным опытным материалом послужила серия рентгенограмм камеры фотографирования обратной решетки (развертки 0—5 слоевых линий при вращении вокруг оси  $b$ ). Кристаллы принадлежат к пространственной группе  $C2/c$  моноклинной сингонии; число молекул в ячейке 8, т. е. все атомы находятся в общем положении. Параметры элементарной ячейки:  $a = 20,96 \pm 0,10$ ,  $b = 7,00 \pm 0,02$ ,  $c = 17,23 \pm 0,09$  Å,  $\beta = 101^\circ 50' \pm 0^\circ 10'$ ,  $V = 2474$  Å<sup>3</sup>.

Исследование начато с построения проекции ряда межатомных векторов на грань  $ac$ ; координаты  $x$  и  $z$  атомов Sb и Cl установлены минимализацией межатомной функции инвертированием в псевдоцентре симметрии и уточнены построением двух приближений проекции ряда электронной плотности. Координаты  $y$  тяжелых атомов определены по сечениям трехмерного ряда межатомных векторов, причем неоднозначность решения и выбора начала (возникающая из-за близости  $y_{Sb}$  к  $1/4$ ) устранена на основании кристаллохимических соображений (расстояния Cl — — — Cl).

Уточнение координат Sb и Cl и определение положений атомов C проведено построением двух приближений трехмерного ряда электронной плотности (первый вариант знаков определен по координатам Sb и Cl, второй — по координатам всех атомов). Число членов ряда 1202. Окончательные значения координат атомов (в Å) приведены в табл. 1.

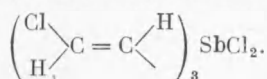
Таблица 1

Атом	$x$	$y$	$z$	Атом	$x$	$y$	$z$
Sb . . . . .	3,00 <sub>9</sub>	1,74 <sub>8</sub>	5,36 <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> . . . . .	0,58	2,79	6,39
Cl <sub>1</sub> . . . . .	1,73 <sub>3</sub>	-0,22 <sub>2</sub>	5,83 <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> . . . . .	2,79	1,35	3,22
Cl <sub>2</sub> . . . . .	4,25 <sub>7</sub>	3,74 <sub>0</sub>	4,88 <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> . . . . .	2,34	0,19	2,73
Cl <sub>3</sub> . . . . .	6,52 <sub>7</sub>	-0,36 <sub>0</sub>	8,35 <sub>3</sub>	H <sub>1</sub> . . . . .	5,75	1,91	6,85
Cl <sub>4</sub> . . . . .	-0,49 <sub>3</sub>	3,94 <sub>2</sub>	6,85 <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> . . . . .	4,19	-0,63	7,15
Cl <sub>5</sub> . . . . .	2,15 <sub>9</sub>	-0,12 <sub>7</sub>	1,02 <sub>9</sub>	H <sub>3</sub> . . . . .	1,84	4,25	5,88
C <sub>1</sub> . . . . .	4,91	1,22	6,70	H <sub>4</sub> . . . . .	0,39	1,74	6,47
C <sub>2</sub> . . . . .	5,03	0,06	7,30	H <sub>5</sub> . . . . .	3,03	2,10	2,55
C <sub>3</sub> . . . . .	1,65	3,20	5,96	H <sub>6</sub> . . . . .	2,10	-0,56	3,40

\* Авторы выражают благодарность А. Е. Борисову, предоставившему препарат для исследования.

Ошибка определения положений атомов С составляет  $\pm 0,01 - 0,03$  Å, атомов Cl — около  $\pm 0,01$  Å; точность значений электронной плотности равна  $\pm 0,5$  эл./Å<sup>3</sup>, валентных углов — примерно 2—3°. Проекция структуры на грань *ac* с указанием кратчайших межмолекулярных расстояний дана на рис. 1.

Результаты исследования с полной достоверностью показывают что строение молекулы адекватно выражается обычной структурной формулой транс-транс-транс-три-β-хлорвинилдихлорстибина:



Все три хлорвинильные группы имеют транс-конфигурацию и в пределах ошибки опыта являются плоскими и тождественными, причем валентные углы C—C—Cl и C—C—Sb равны 120°, т. е. совпадают с теоретическим значением.

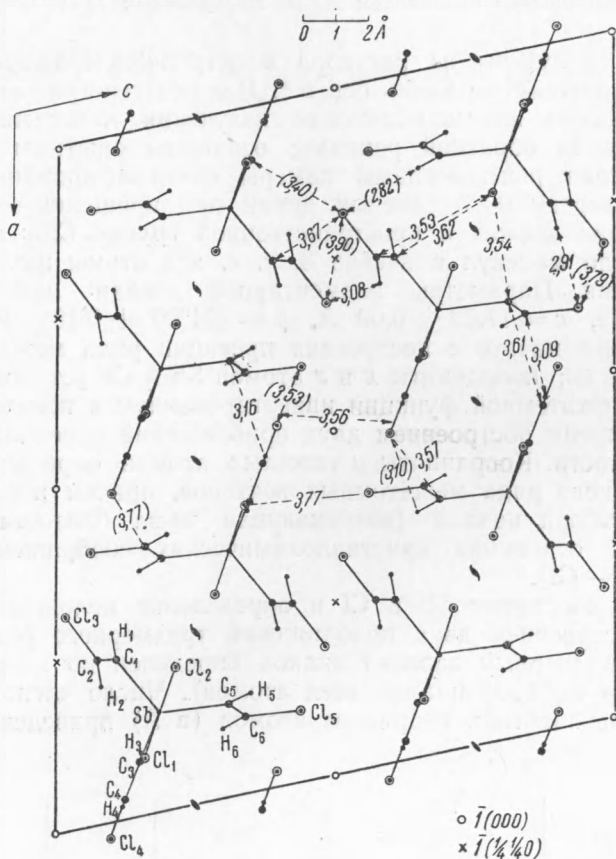


Рис. 1. Проекция *ac* структуры

Длины связей не отличаются от установленных в других соединениях: C—Cl =  $1,70 \pm 0,03$ , C=C =  $1,31 \pm 0,04$ , Sb—C =  $2,15 \pm 0,01$  (в  $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$  2,13), Sb—Cl =  $2,45 \pm 0,01$  Å (в  $\text{SbCl}_5$  2,43). Напомним, что в спектрах комбинационного рассеяния некоторых квази-комплексных соединений также установлена<sup>(1)</sup> частота связи C=C, несущественно отличающаяся от нормального значения. Таким образом, длины связей не отражают своеобразных квази-комплексных свойств этого вещества, причина которых, следовательно, является более тонкой и не сводится к существенному изменению межатомных расстояний.

Согласно опубликованным исследованиям  $\text{SbCl}_5$  (2) и  $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$  (3), валентная конфигурация  $\text{Sb}^{\text{V}}$  соответствует тригональной бипирамиде. Напротив, в молекуле транс-стибина проявляются существенные отклонения от этой конфигурации. Валентный угол  $\text{Cl}_1 - \text{Sb} - \text{Cl}_2$  составляет

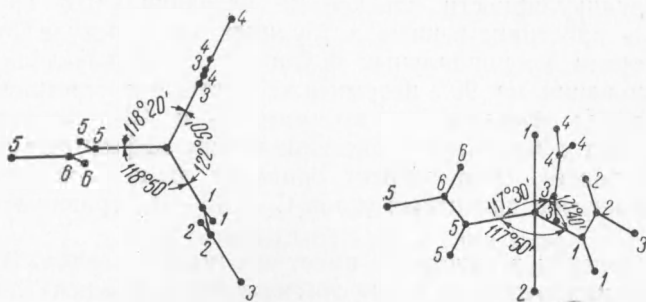


Рис. 2. Конфигурация молекулы в кристалле

$180^\circ$ , но связи  $\text{Sb} - \text{C}$  не перпендикулярны линии  $\text{Cl}_1 - \text{Sb} - \text{Cl}_2$  и не образуют равных углов друг с другом.

Реальная конфигурация молекулы в кристалле представлена на рис. 2 и 3. Второй из них показывает, что все три хлорвинильные группы повернуты вокруг одинарных связей  $\text{Sb} - \text{C}$  в положение, при котором их плоскости приблизительно параллельны линии  $\text{Cl}_1 - \text{Sb} - \text{Cl}_2$ . Такое

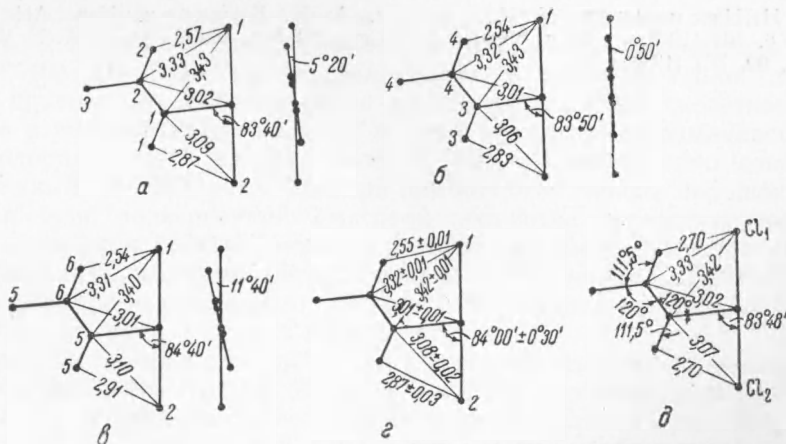


Рис. 3. а, б, в — сокращенные межмолекулярные расстояния и повороты трех хлорвинильных групп, г — усредненные значения, д — выравнивание расстояний  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  изменением валентных углов  $\text{C} - \text{C} - \text{H}$

положение хлорвинильных групп невыгодно в отношении пространственных затруднений из-за существенно сокращенных расстояний между валентно не связанными атомами. Очень важно, что эти сокращения в пределах ошибки опыта одинаковы для всех трех хлорвинильных групп (рис. 3 г).

Валентный угол  $\alpha = \text{Cl}_2 - \text{Sb} - \text{C}$  составляет  $84^\circ$  вместо  $90^\circ$ . Причиной этого искажения, несомненно, является стремление к увеличению сокращенного расстояния  $\text{C} \cdots \text{Cl}_1 = 3,32 \text{ \AA}$ : при  $\alpha = 90^\circ$  это расстояние составляло бы 3,09 вместо суммы межмолекулярных радиусов 3,55  $\text{ \AA}$ . Заметно сокращено также расстояние  $\text{H} \cdots \text{Cl}_1 = 2,55$  вместо 2,95  $\text{ \AA}$ ; напротив, расстояние  $\text{H} \cdots \text{Cl}_2 = 2,87 \text{ \AA}$  мало отклоняется от нормы. Поскольку положения атомов  $\text{H}$  экспериментально не устанавливаются, а задаются в определенных предположениях ( $\text{C} - \text{H} = 1,08 \text{ \AA}$ , валентные углы  $\text{C} - \text{C} - \text{H} = 120^\circ$ ), расстояния

H — — — элемент не могут претендовать на точность свыше 0,1—0,2 Å. Достаточно изменить валентные углы C — C — H на 8°, чтобы расстояния H — — — Cl<sub>1</sub> и H — — — Cl<sub>2</sub> стали одинаковыми и равными 2,70 Å (рис. 3 д).

При перпендикулярности плоскостей хлорвинильных групп линии Cl<sub>1</sub> — Sb — Cl<sub>2</sub> пространственные затруднения в молекуле отсутствуют. Причина поворота хлорвинильных групп из этого, казалось бы, оптимального положения на 90°, несомненно, состоит в стремлении атомов H к наибольшему сближению с атомами Cl<sub>1</sub> и Cl<sub>2</sub>, поскольку такой поворот не может объясняться кристаллическим эффектом (стремлением к плотной упаковке). Этот эффект приводит лишь к незначительному нарушению равенства валентных углов C — Sb — C, сравнимому с ошибкой опыта.

Упаковка молекул в кристалле имеет обычный характер. В сравнении с суммой межмолекулярных радиусов заметно сокращено только одно расстояние Cl — — — H<sub>1</sub> = 2,53 Å. Вышеуказанным изменением валентного угла C — C — H оно доводится до 2,70 Å. Таким образом, стремление H и Cl (связанных непосредственно со Sb) к взаимному сближению не носит исключительно внутримолекулярного характера

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
29 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Батуев, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 567 (1949). <sup>2</sup> См. обзор в Acta Cryst., 3, № 1, 46 (1950). <sup>3</sup> A. F. Wells, Z. Krist., 99, 367 (1938).