МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА
Рецензент, д.х.н., проф.
_____В.В. Шарутин
«12» июля 2016 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К. Шарутина
«13» июля 2016 г.

Синтез и строение дисульфононатов триарилсурьмы

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 020100.62. 2016.12-331-1887. ВКР

Руководитель, к.х.н., доцент
_____В.С.Сенчурин
«13» июля 2016 г.

Автор
студент группы Хим – 441
_____ М.К. Карцева
«13» июля 2016 г.

Нормоконтролер, к.т.н., доцент
_____ Л.А. Сидоренкова
«13» июля 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет Химический
Кафедра «Теоритическая и прикладная химия»
Специальность «Химия»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____О.К. Шарутина
1 сентября 2016 г.

З А Д А Н И Е
на выпускную квалификационную работу студента
Карцевой Марии Константиновны

Группа Хим-441

1 Тема работы «Синтез и строение дисульфонатов триарилсурьмы»
утверждена приказом по университету от 15 апреля 2016 г. № 661

2 Срок сдачи студентом законченной работы 5 июня 2016г.

3 Исходные данные к работе (проекту)

В настоящее время структура установлена методом рентгеноструктурного анализа для довольного малого количества дисульфонатов триарилсурьмы, содержащие различные арильные заместители, полученных в присутствии окислителя пероксида водорода, необходимо изучить реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в присутствии окислителя *трет*-бутилгидропероксида.

Поэтому необходимо расширить ряд дисульфонатов триарилсурьмы содержащих различные арильные заместители и изучить их структурные особенности методом РСА.

4 Перечень вопросов, подлежащих разработке
- изучение и анализ научных публикаций по проблеме НИР;
- синтез *п*-толуолсульфоновой и *п*-ксилолсульфоновой кислот;

- исследование реакций триарилсурьмы с сульфокислотами в присутствии окислителя *трет*-бутилгидропероксида;
- идентификация полученных веществ (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ);

5 Иллюстративный материал (плакаты, альбомы, раздаточный материал, макеты, электронные носители и др.)

Общее количество иллюстраций – 10 наименований

6 Дата выдачи задания 1.09.15

Руководитель _____ (подпись) В.С. Сенчурин

Задание принял к исполнению _____ (подпись студента) М.К. Карцева

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы (проекта)	Срок выполнения этапов работы (проекта)	Отметка о выполнении руководителя
Анализ литературных данных.	1.09.15 - 15.09.15	
Составление литературного	1.10.15 – 1.02.16	
обзора, методами синтеза.	1.10.15 – 1.02.16	
Выполнение экспериментальных исследований	1.09.15 – 27.03.16	
Обработка результатов исследования	15.10.15 – 30.05.16	
Оформление выпускной квалификационной работы	30.05.16 – 30.06.16	
получение резензии, отзыва, подготовка доклада	30.06.16 – 5.07.16	

Заведующий кафедрой _____ О.К. Шарутина
(подпись)

Руководитель работы (проекта) _____ В.С. Сенчурин
(подпись)

Студент _____ М.К. Карцева
(подпись)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА
Рецензент, д.х.н., проф.
_____В.В. Шарутин
«___» _____2016 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К. Шарутина
«___» _____2016 г.

Синтез и строение дисульфононатов триарилсурьмы

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 020100.62. 2016.12-331-1887. ВКР

Руководитель, к.х.н., доцент
_____В.С.Сенчурин
«____» _____2016 г.

Автор
студент группы Хим – 441
_____ М.К. Карцева
«____» _____2016 г.

Нормоконтролер, к.т.н., доцент
_____ Л.А. Сидоренкова
«____» _____2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет Химический
Кафедра «Теоритическая и прикладная химия»
Специальность «Химия»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____О.К. Шарутина
_____2016 г.

З А Д А Н И Е
на выпускную квалификационную работу студента
Карцевой Марии Константиновны

Группа Хим-441

1 Тема работы «Синтез и строение дисульфонатов триарилсурьмы»

утверждена приказом по университету от _____2016 г. № _____

2 Срок сдачи студентом законченной работы _____2016г.

3 Исходные данные к работе (проекту)

В настоящее время структура установлена методом рентгеноструктурного анализа для довольного малого количества дисульфонатов триарилсурьмы, содержащие различные арильные заместители, полученных в присутствии окислителя пероксида водорода, необходимо изучить реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в присутствии окислителя *трет*-бутилгидропероксида.

Поэтому необходимо расширить ряд дисульфонатов триарилсурьмы содержащих различные арильные заместители и изучить их структурные особенности методом РСА.

4 Перечень вопросов, подлежащих разработке
- изучение и анализ научных публикаций по проблеме НИР;
- синтез *п*-толуолсульфоновой и *п*-ксилолсульфоновой кислот;

- исследование реакций триарилсурьмы с сульфокислотами в присутствии окислителя *трет*-бутилгидропероксида;
- идентификация полученных веществ (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ);

5 Иллюстративный материал (плакаты, альбомы, раздаточный материал, макеты, электронные носители и др.)

Общее количество иллюстраций – 10 наименований

6 Дата выдачи задания_____

Руководитель_____
(подпись) В.С. Сенчурин

Задание принял к исполнению_____
(подпись студента) М.К. Карцева

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы (проекта)	Срок выполнения этапов работы (проекта)	Отметка о выполнении руководителя

Заведующий кафедрой _____ О.К. Шарутина
(подпись)

Руководитель работы (проекта)_____В.С. Сенчурин
(подпись)

Студент _____М.К. Карцева
(подпись)

РЕФЕРАТ

Карцева М.К. Синтез и строение дисульфонатов триарилсурьмы – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-441, 2016. – 44 с., 27 ил., 5 табл., библиогр. список – 41 наим., 3 прил.

Триарилсурьма, сульфоновые кислоты, *трет*-бутилгидропероксид, окисление, молекулярные структуры, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования является реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в присутствии окислителя.

Цель работы – синтез новых дисульфонатов триарилсурьмы, содержащие различные заместители в арильных лигандах с использованием в качестве окислителя водного раствора *трет*-бутилгидропероксида и установление строение полученных продуктов методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

– проведен литературный обзор по проблеме исследования;

– проведен синтез *п*-толуолсульфоновой и *п*-ксилолсульфоновой кислот;

– изучено взаимодействие триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида;

– идентифицированы полученные соединения по температурам плавления и ИК-спектрам;

– установлено строение синтезированных соединений методом рентгеноструктурного анализа.

Область применения – полученные результаты позволяют применять реакции окислительного присоединения для синтеза дисульфонатов триарилсурьмы, являющихся потенциальными биологически активными веществами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения……. 7
ВВЕДЕНИЕ…… 8
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…… 9
ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ…… 21
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ…… 24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… 33
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК…… 34
ABSTRACT…….. 37
ПРИЛОЖЕНИЯ……... 39
ПРИЛОЖЕНИЕ А…… 39
ПРИЛОЖЕНИЕ Б…… 40
ПРИЛОЖЕНИЕ В…… 42

Обозначения и сокращения

Me – метил
Et – этил
Pr – пропил
All - аллил
i-Bu – *изо*-бутил
n-Bu – *н*-бутил
t-Bu – *трет*-бутил
Hxc – циклогексил
Ph – фенил
o-Tol – *о*-толил
m-Tol – *м*-толил
p-Tol – *п*-толил
R – радикал
Ar – арил
Hal – галоген
БСК – бензолсульфокислота
п-ТСК – толуолсульфокислота
о-КСК – *орто*-ксилолсульфокислота
п-КСК – *пара*-ксилолсульфокислота
TNX – тринитроксилол

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к органическим соединениям сурьмы вызван большой перспективой их использования в качестве стерео-селективных фенилирующих агентов и катализаторов химических реакций. Например, как катализатор при синтезе тиокарбоновых кислот, карбоциклических эфиров, амидов и замещенных мочевин используется смесь оксида трифенилсурьмы с сульфидом фосфора.

Так же сурьмаорганические соединения нашли применение в качестве компонентов антиоксидантов, добавок к маслам, антисептических средств. Установлена антибактериальная активность и способность подавлять рост опухолевых клеток, к тому же органические соединения сурьмы по сравнению с неорганическими менее токсичны. Что тоже определяет интерес к синтезу новых соединений, разработке методик синтеза и изучению строения сурьмаорганических соединений.

Целью настоящей работы является синтез новых дисульфонатов триарилсурьмы содержащих различные арильные лиганды с использованием в качестве окислителя водного раствора гидроперекиси *трет*-бутила.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач:

– синтезировать *п*-толуолсульфоновую и *п*-ксилолсульфоновую кислоты;

– изучить реакции триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в различных условиях: в присутствии пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида, с использованием различных растворителей, с различными мольными соотношениями реагентов;

– установить строение полученных продуктов.

Дипломная работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, библиографический список и приложение. Дипломная работа написана на 44 страницах, список используемых источников включает 41 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор посвящен рассмотрению окислительных методов синтеза пятивалентной сурьмы, в частности дисульфонатов, и анализу структур дисульфонатов триарилсурьмы.

В экспериментальной части описаны синтезы *п*-толуолсульфоновой и *п*-ксилолсульфоновой кислот и реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с различными ароматическими сульфокислотами.

В обсуждении результатов приведены собственные исследования реакций триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами, анализ данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Органические соединения сурьмы находят широкое практическое применение в современной жизни человека. На протяжении многих лет их используют в медицине, и хотя они достаточно токсичны, их применение в некоторых случаях безальтернативно, например, при лечении сифилиса, в случаях, когда у пациента наблюдается индивидуальная непереносимость антибиотиков. Соединения со связью Sb–O–Sb могут проявлять антибактериальный эффект [1]. Большой интерес вызывают соединения трёхвалентной сурьмы со связью Sb–S, биологическая активность которых малоизучена [2–6]. Некоторые соединения пятивалентной сурьмы показали высокую эффективность в борьбе с лейшманием и некоторыми видами раковых опухолей [7]. Ряд арильных соединений сурьмы может использоваться при лечении лейкоза [8–12]. Поэтому синтез и исследование строения новых органических соединений пятивалентной сурьмы является актуальной задачей.

В литературном обзоре рассмотрены некоторые окислительные методы синтеза производных пятивалентной сурьмы, и дисульфонатов в частности, исходя из соединений трехвалентной сурьмы. В монографиях, вышедших под редакцией Несмеянова [13] и Кочешкова [14] подробно рассмотрены методы синтеза таких соединений с применением различных окислительных систем, таких как органические и неорганические пероксиды, окиси ртути или серебра, галогены, халькогены и их производные и т. д.

Наиболее простым и доступным реагентом для окисления соединений сурьмы типа R_3Sb, в том числе и разнолигандных, до соответствующих оксидов является кислород воздуха [14]:

$$2\ R_3Sb + O_2 \rightarrow 2\ R_3Sb{=}O,$$
$$R = Pr,\ n\text{-}Bu,\ C_5H_{11},\ CH_2Ph,\ Hxc$$

Схема 1.1

$$2\ R^1R^2R^3Sb + O_2 \rightarrow 2\ R^1i\text{-}BuPrSb{=}O,$$
$$R^1 = i\text{-}Bu,\ C_5H_{11}$$

Схема 1.2

Таким способом были получены не только окиси алифатических стибинов, но и соединения имеющие галоген или цианогруппу в качестве заместителя у атома углерода [15]:

$$2\ R_2SbHal + O_2 \rightarrow 2\ R_2Sb(O)X,$$
$$R = Me,\ Ph;\ X = Cl,\ Br,\ CN$$

Схема 1.3

Селениды и сульфиды триалкилсурьмы типа $R_3Sb{=}X$ (X = S, Se) образуются при взаимодействии триалкилстибина с серой или селеном в атмосфере азота [16].

бис-Бензоилсульфид триметилсурьмы получен взаимодействием дибензоилдисульфида с триметилстибином в бензоле. Для полного завершения реакции смесь кипятили 7 часов [17]:

$$Me_3Sb + C_6H_5C(O)S\text{-}SC(O)C_6H_5 \rightarrow Me_3Sb(SC(O)C_6H_5)_2$$

Схема 1.4

В ароматическом ряду способность сурьмы к окислению менее выражена, поэтому оксид триарилсурьмы и соответствующие сульфиды, помимо реакций окисления, зачастую, получают реакцией лигандного обмена с использованием, в качестве исходных соединений дигалогениды триарилсурьмы [13].

Дигалогениды триорганилсурьмы синтезируют путем взаимодействия триорганилсурьмы с галогенами, в растворах органических растворителей, таких как хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод и т.д [13].

Хлорирование R_3Sb можно осуществлять действием молекулярного хлора, а так же галогенидов, с образованием соответствующего R_3SbCl_2 [18]:

$$R_3Sb + Cl_2 \rightarrow R_3SbCl_2,$$
$$R = Me,\ n\text{-}Bu,\ C_6F_5,\ All,\ CF_3$$

Схема 1.5

Фторирование осуществляют молекулярным фтором с образованием соответствующего дифторида. Например, при фторировании *трис*-(пентафторфенил)сурьмы молекулярным фтором в растворе трихлорфторметана при – 40 °С, выход соответствующего дифторида равен 98 % [19]:

$$(C_6F_5)_3Sb + F_2 \rightarrow (C_6F_5)_3SbF_2$$

Схема 1.6

Дифторид *трис*-(пентафторфенил)сурьмы представляет собой кристаллы, растворимые в органических растворителях, стабильные на воздухе.

Бромирование триорганилсурьмы проводят в хлороформе, выход продукта по данной реакции окислительного присоединения 80 % [20]:

$$R_3Sb + Br_2 \rightarrow R_3SbBr_2,$$
$$R = All,\ p\text{-}Tol,\ CF_3$$

Схема 1.7

Так же дихлориды и дибромиды *трис*-(пентахлорфенил)сурьмы можно получить взаимодействием триарилсурьмы и галогенводородной кислоты, продукты реакции устойчивы к влаге и кислороду воздуха, плавятся без разложения [21].

Трехвалентные соединения таллия и железа так же окисляют триарилсурьму в соединения пятивалетной сурьмы [18]:

$$(C_6F_5)_3Sb + TlCl_3 \rightarrow (C_6F_5)_3SbCl_2 + TlCl$$

Схема 1.8

Диалкоксиды триарилсурьмы невозможно превратить в дихлориды действием хлора, так как при этом отщепляются арильные лиганды. В этом случае применяют более мягкий окислитель – спиртовой раствор $CuCl_2$ [18]:

$$R_3Sb + 2CuCl_2 \rightarrow R_3SbCl_2 + 2CuCl,$$
$$R = C_6F_5, TNX$$

Схема 1.9

Взаимодействие триарилсурьмы и соединений ртути (II) протекает по схеме 1.10, с выходом продукта 70–85 % [22]:

$$Ar_3Sb + 2\ HgX_2 \rightarrow Ar_3SbX_2 + 2\ HgX,$$
$$Ar = Ph, p\text{-}Tol;\ X = Cl, Br, I$$

Схема 1.10

Дифторид *трис*-(пентафторфенил)сурьмы можно получить, помимо действия молекулярного фтора, так же взаимодействием *трис*-(пентафторфенил)сурьмы и дифторида ксенона в растворе ацетонитрила при –30 °С [23]:

$$(C_6F_5)_3Sb + XeF_2 \rightarrow (C_6F_5)_3SbF_2 + Xe$$

Схема 1.11

При фторировании трифенилсурьмы дифтордифенилсерой (дейтерированный хлороформ, 30 °С) выделен дифторид трифенилсурьмы, с выходом близким к количественному [24]:

$$Ph_3Sb + Ph_2SF_2 \rightarrow Ph_3SbF_2 + Ph_2S$$

Схема 1.12

Окислительно-восстановительная реакция триэтилсурьмы с трибромидом сурьмы приводит к образованию дибромида триэтилсурьмы и металлической сурьмы [20]:

$$3\ Et_3Sb + 2\ SbBr_3 \rightarrow 3\ Et_3SbBr_2 + 2\ Sb$$

Схема 1.13

Дироданид *трис*-перфторфенилсурьмы получен по реакции окислительного присоединения дородана к *трис*-перфторфенилсурьме в ацетонитриле при –10 °C [25]:

$$(C_6F_5)_3Sb + (SCN)_2 \rightarrow (C_6F_5)_3Sb(SCN)_2$$

Схема 1.14

Под действием азотной кислоты или перманганата калия производные сурьмы (III) окисляется до соответствующих дигидроксидов [14]:

$$R_3Sb + 2\ HNO_3 \rightarrow R_3Sb(OH)_2 + 2\ NO_2$$

Схема 1.15

$$R_3Sb + 2\ KMnO_4 + 2\ NaOH \rightarrow R_3Sb(OH)_2 + K_2MnO_4 + Na_2MnO_4$$

Схема 1.16

$$5\ R_3Sb + 3\ MnO_4^- + 14\ H^+ \rightarrow 5\ R_3Sb(OH)_2 + 3\ Mn^{2+} + 2\ H_2O$$

Схема 1.17

С препаративной точки зрения удобными окислительными системами являются пероксиды металлов, растворы пероксида водорода или гидроперекисей.

Так, трифенилсурьма легко окисляется пероксодисульфатом калия в водном растворе ацетонитрила до оксида [26]:

$$Ph_3Sb + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow Ph_3SbO + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

Схема 1.18

Окисление трифенилсурьмы π-комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу, протекает с образованием оксида трифенилсурьмы [27]:

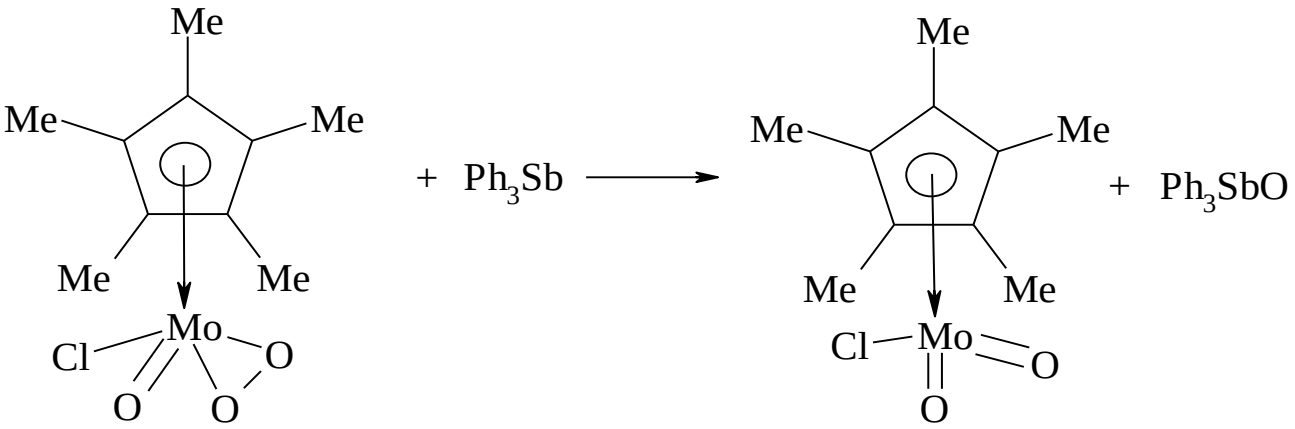


Схема 1.19

Взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми и сульфоновыми кислотами и спиртами, в присутствии пероксида водорода, при мольном соотношении 1:2:1 приводит к образованию продукта Ar_3SbX_2, увеличение объема остатка кислоты сопровождается понижением выхода целевого продукта [28, 29]:

$$Ar_3Sb + 2HX + H_2O_2 \rightarrow Ar_3SbX_2 + 2H_2O,$$

Ar = *m*-Tol, *p*-Tol, *o*-Tol, Ph; X = 3-C_5H_4NCOO, OSO_2Ar', PhO;
Ar' = Ph, *p*-Tol, *o*-Tol, *m*-Tol, CF_3, CH_2Ph

Схема 1.20

Предполагают [28], что схема 1.20 идет в две стадии. На первой стадии образуется дигидроксид триарилсурьмы. На второй стадии происходит замещение гидроксильных групп на остаток кислоты:

$$Ar_3Sb + H_2O_2 \rightarrow Ar_3Sb(OH)_2$$

Схема 1.21

$$Ar_3Sb(OH)_2 + 2HX \rightarrow Ar_3SbX_2 + 2H_2O$$

Схема 1.22

При уменьшении концентрации кислоты в реакционной смеси (мольное соотношение 1:1:1) сурьмаорганический продукт имеет другое строение – $(Ar_3SbX)_2O$. При избытке пероксида возможно образование би- и тетраядерных пероксидных соединений сурьмы [28]:

$$2Ar_3Sb + 2HX + 2H_2O_2 \rightarrow [Ar_3SbX]_2O + 3H_2O,$$
Ar = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol; X = RCOO, OSO_2Ar', PhO, $R^1PhC{=}NO$
Ar' = Ph, *p*-Tol, *o*-Tol, *m*-Tol, $C_6H_4(OH)$-2, $C_6H_4(OH)$-4, $C_{10}H_7$-1, $C_{10}H_7$-2,
R= Me, Et, Ph, $CH{=}CH_2$; R^1 = H, Ph

Схема 1.23

Для получения дигидрокситрифенилсурьмы трифенилсурьму окисляют пероксидом водорода в присутствии гидроксида калия. Выход продукта достигает 90%. Таким же образом можно получить и дигидрокси-три-*n*-толилсурьму [14]:

$$Ar_3Sb + KOH + H_2O_2 \rightarrow Ar_3Sb(OH)_2,$$
Ar = Ph, *p*-Tol

Схема 1.24

Трифенилсурьма окисляется *трет*-бутилгидропероксидом с образованием оксида трифенилсурьмы:

$$Ph_3Sb + t\text{-BuOOH} \rightarrow Ph_3SbO + t\text{-BuOH}$$

Схема 1.25

Окисление трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в инертном органическом растворителе при комнатной температуре приводит к образованию соответствующего продукта [30]:

$$Ph_3Sb + 3\ t\text{-BuOOH} \rightarrow Ph_3Sb(OOBu\text{-}t)_2 + t\text{-BuOH} + H_2O$$

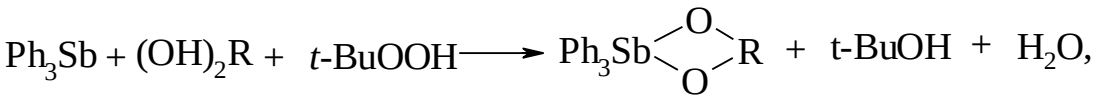
Схема 1.26

В присутствии избытка гидропероксида продуктами являются устойчивые диперокcиды и *μ*-окси-*бис*пероксиды трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OOBu\text{-}t)_2$ и $(Ph_3SbOOBu\text{-}t)_2O$ [30]. Синтез $Ph_3Sb(OSiR_3)_2$, $Ph_3Sb(OCH_2CH_2)_2NH$, $Ph_3Sb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ был осуществлен исходя из трифенилсурьмы, соответствующих силанолов и *трет*-бутилгидропероксида в толуоле [31]:

$$Ph_3Sb + 2\ HOSiR_3 + t\text{-BuOOH} \rightarrow Ph_3Sb(OSiR_3)_2 + t\text{-BuOH} + 2\ H_2O,$$
R = Me, Ph

Схема 1.27

Так же трифенилсурьма реагирует с вицинальными диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила с образованием гетероциклических соединений сурьмы (V) с выходом 71–91 % [32]:

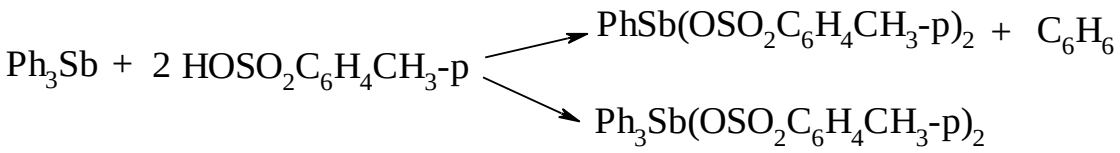


$$Ph_3Sb + (OH)_2R + t\text{-BuOOH} \longrightarrow Ph_3Sb(O)_2R + \text{t-BuOH} + H_2O,$$

$R = CH_2CH_2$, $CHMeCHMe$, CMe_2CMe_2, CPh_2CPh_2, $CH_2CH(CH_2OH)$, 1,2-C_6H_4

Схема 1.28

Трифенилсурьма реагирует с ТСК в толуоле при 110 °С, с образованием аренсульфоната трехвалентной сурьмы, второй продукт-дисульфонат, в данной реакции выделен с выходом 4,5 % [33]:



$$Ph_3Sb + 2\ HOSO_2C_6H_4CH_3\text{-p} \rightarrow PhSb(OSO_2C_6H_4CH_3\text{-p})_2 + C_6H_6$$

$$Ph_3Sb + 2\ HOSO_2C_6H_4CH_3\text{-p} \rightarrow Ph_3Sb(OSO_2C_6H_4CH_3\text{-p})_2$$

Схема 1.29

По реакции окислительного присоединения (схема 1.20) между триарилсурьмой (Ar = Ph, *m*-Tol, *p*-Tol), соотвествующей сульфоновой кислотой и пероксидом водорода в диэтиловом эфире были синтезированы с высоким выходом (более 90 %) *бис*-(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы (I) (рисунок 1.1), *бис*-(бензолсульфонат)-три-*м*-толилсурьмы (II) (рисунок 1.2), *бис*-(2,5-диметилбензолсульфонат)-три-*п*-толилсурьмы (III) (рисунок 1.3) и *бис*-(*п*-толуолсульфонат) трифенилсурьмы (IV) (рисунок 1.4) *бис*-(трифторметансульфонат) трифенилсурьмы (V) (рисунок 1.5), *бис*-(фенилсульфонат) трифенилсурьмы (VI) (рисунок 1.6) и *бис*-(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы (VII) (рисунок 1.7) [35–40].

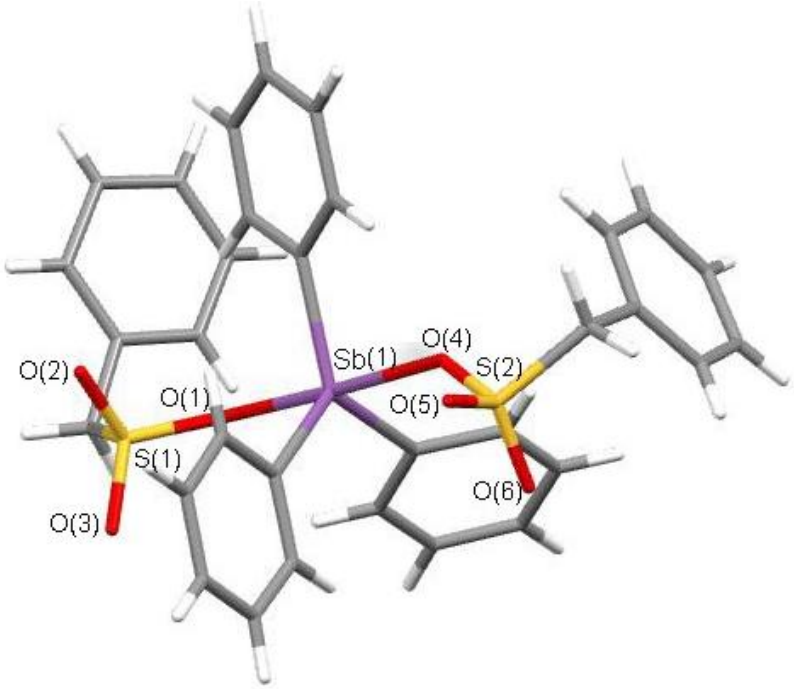


Рисунок 1.1 – *бис*-(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы (I)

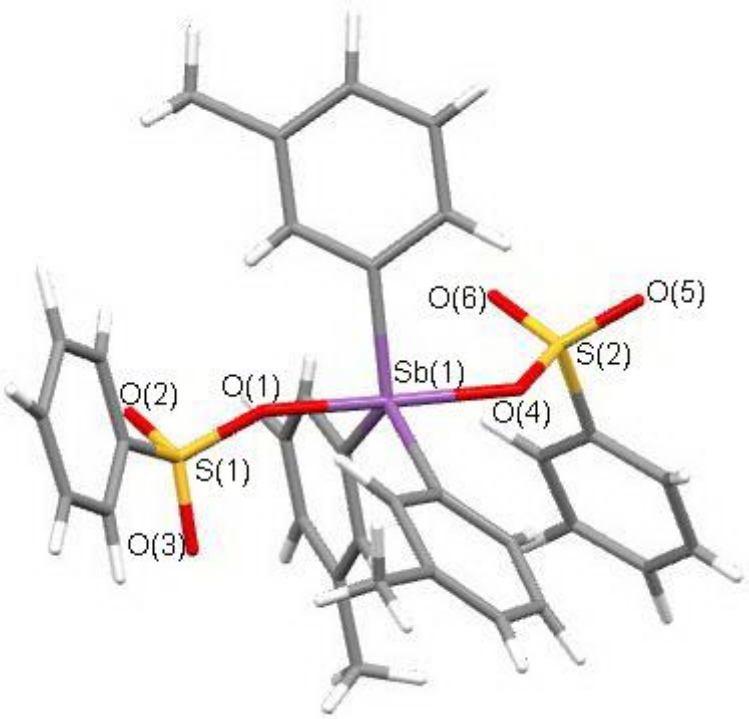


Рисунок 1.2 – *бис*-(бензолсульфонат) три-*м*-толилсурьмы (II)

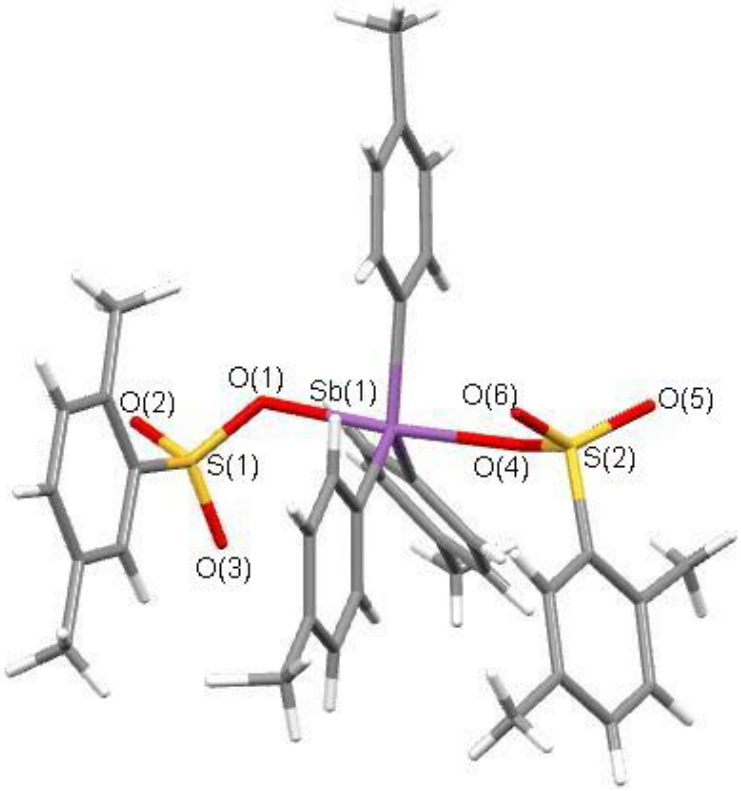


Рисунок 1.3 – *бис*-(2,5-диметилбензолсульфонат) три-*п*-толилсурьмы (III)

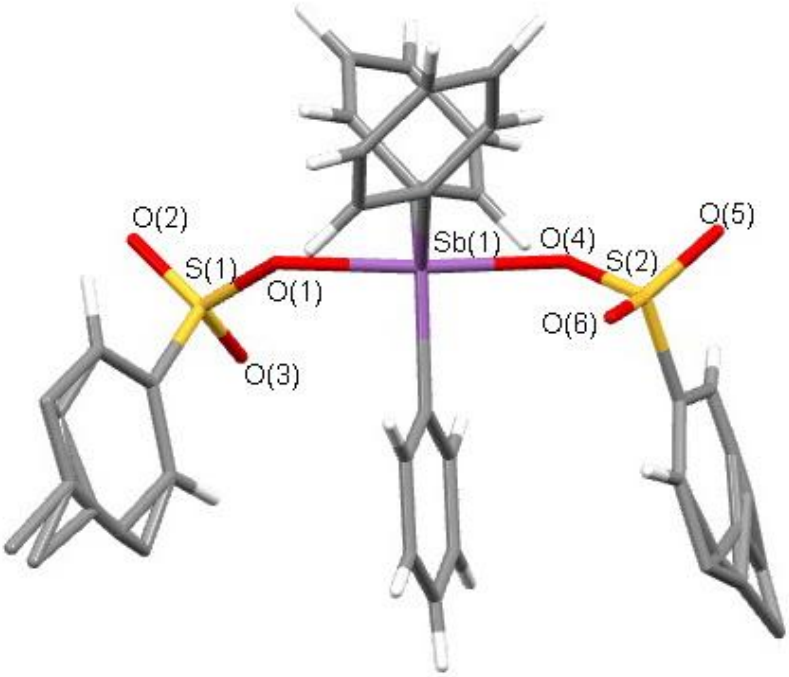


Рисунок 1.4 – *бис*-(*п*-толуолсульфонат) трифенилсурьмы (IV)

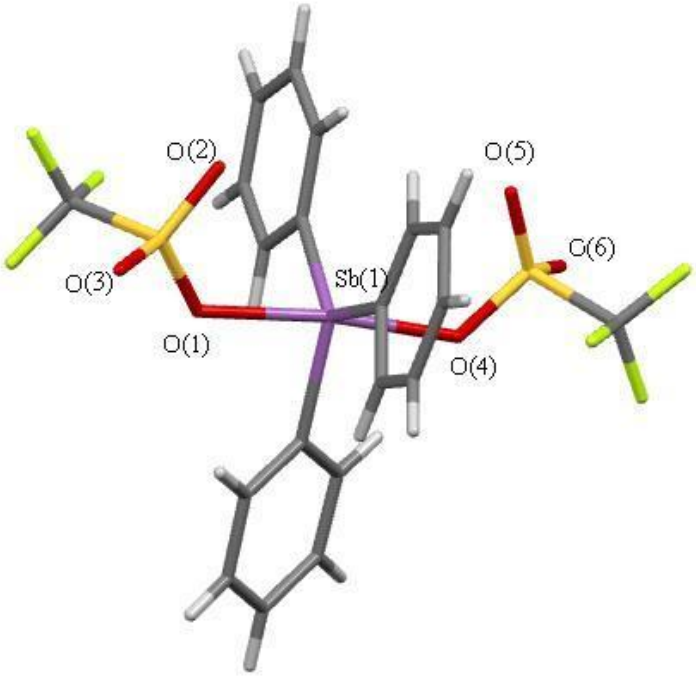


Рисунок 1.5 – *бис*-(трифторметансульфонат) трифенилсурьмы (V)

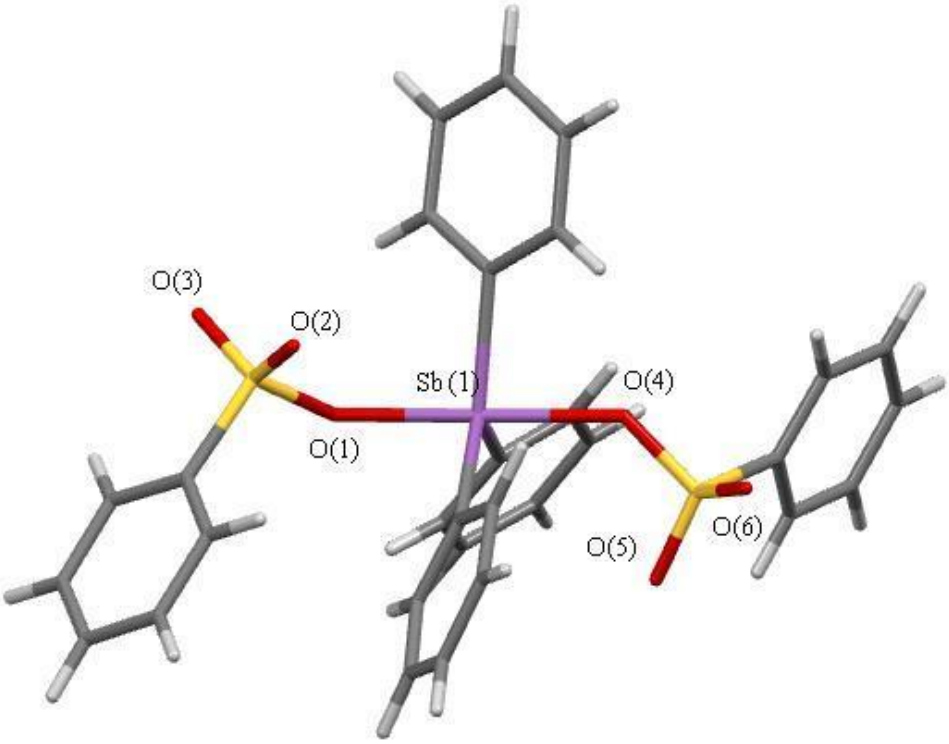


Рисунок 1.6 – *бис*-(бензолсульфонат) трифенилсурьмы (VI)

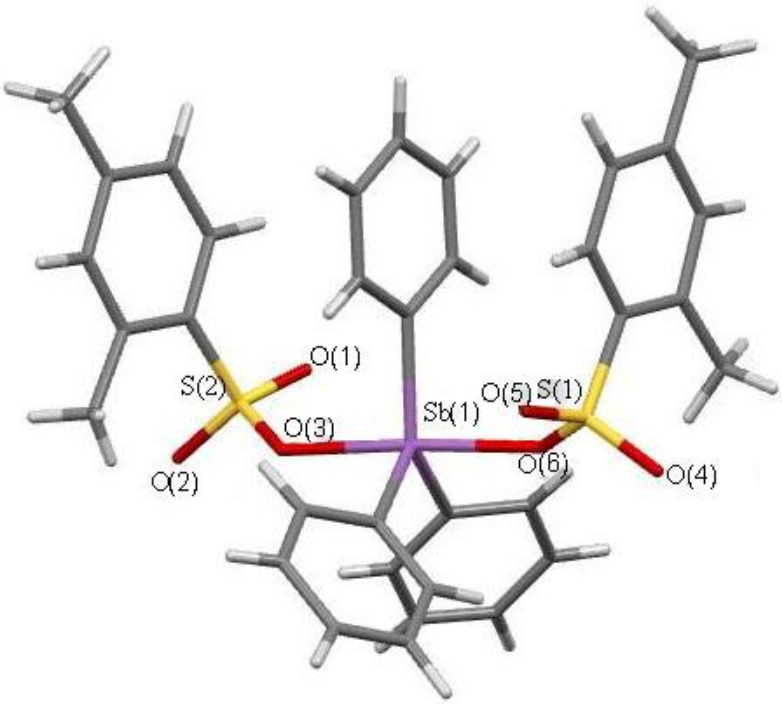


Рисунок 1.7 – *бис*-(2,4-диметилбензолсульфонат) трифенилсурьмы (VII)

По данным РСА атомы сурьмы в дисульфонатах триарилсурьмы имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Длины связей Sb–C и Sb–O изменяются в интервалах 2,077–2,115 Å и 2,077–2,172 Å соответственно, экваториальные углы CSbC изменяются в интервалах 112,19–129,84°, аксиальные углы OSbO изменяются 170,55–178,62°. Сумма экваториальных углов в I, III, IV, V, VI, VII равна 360°, в II – 356,82°. Основные длины связей и валентные углы соединений I–VII приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Длины связей и валентные углы для соединений I –VII

	Формула соединения	Длина связи, Å		Углы, °		Ссылка
I	$Ph_3Sb(OSO_2CH_2C_6H_5)_2$	Sb–C	2,101–2,102	CSbC	112,19–128,42	[35]
		Sb–O	2,111, 2,111	OSbO	175,8	
		Sb···O	3,762–4,294			
II	*m*-$Tol_3Sb(OSO_2Ph)_2$	Sb–C	2,097–2,112	CSbC	116,63–126,64	[36]
		Sb–O	2,123, 2,107			
		Sb···O	3,425–4,346	OSbO	170,55	

Окончание таблицы 1.1

	Формула соединения	Длина связи, Å		Углы, °		Ссылка
III	*p*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_4(CH_3)$-2,5$)_2$	Sb–C	2,086–2,091	CSbC	115,22–124,64	[37]
		Sb–O	2,124, 2,158	OSbO	174,33	
		Sb···O	3,334–4,423			
IV	$Ph_3Sb(OSOC_6H_4CH_3)_2$	Sb–C	2,087–2,115	CSbC	114,87–123,43	[37]
		Sb–O	2,115, 2,123	OSbO	176,12	
		Sb···O	3,374–4,355			
V	$Ph_3Sb(OSO_2CF_3)_2$	Sb–C	2,082–2,087	CSbC	114,20–129,84	[38]
		Sb–O	2,171, 2,172	OSbO	173,21	
		Sb···O	3,320–4,323			
VI	$Ph_3Sb(OSO_2Ph)_2$	Sb–C	2,098–2,104	CSbC	112,19–128,42	[39]
		Sb–O	2,111, 2,106	OSbO	178,62	
		Sb···O	3,273–4,294			
VII	$Ph_3Sb(OSO_2\ C_6H_4(CH_3)$-2,4$)_2$	Sb–C	2,077–2,100	CSbC	113,53–127,11	[40]
		Sb–O	2,105, 2,133	OSbO	176,87	
		Sb···O	3,251–4,394			

В производных II–VII наблюдается внутримолекулярный контакт Sb···O в интервале 3,25–3,45 Å, (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода 3,7 Å) [40] что приводит к увеличению одного из экваториальных углов со стороны контакта и как следствие к возрастанию координационного числа атома сурьмы до 6 в II и до 7 в III–VII соединениях.

Таким образом, дисульфонаты пятивалентной сурьмы содержащие арильные лиганды отличные от фенила получены исходя из триарилсурьмы, сульфоновой кислоты и раствора пероксида водорода. Структура дисульфонатов установлена методом РСА в основном для фенильных производных и только для двух толильных. Поэтому цель нашей работы синтез новых дисульфонатов триарилсурьмы содержащих различные арильные лиганды с использованием в качестве окислителя водного раствора гидроперекиси *трет*-бутила и изучение структурных особенностей полученных производных методом РСА.

Экспериментальная часть

Синтез *п*-ТСК.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл прилили 32 мл (0,3 моль) толуола и 19 мл (0,36 моль) серной кислоты, колбу соединили с обратным холодильником и водоотделителем, нагревали смесь до слабого кипения в течение 5 часов. Затем к содержимому колбы добавили 2,5 мл воды и отфильтровали на воронке со стеклянным пористым фильтром. Осадок растворили в небольшом объеме воды и прибавили тройной объем концентрированной соляной кислоты. Раствор охладили, и выпавшие кристаллы промыли небольшим количеством холодной соляной кислоты и отфильтровали через воронку с пористым стеклянным фильтром. Выполнили повторную перекристаллизацию. Выпавшие кристаллы промыли соляной кислотой и сушили в эксикаторе над твердым гидроксидом калия. Выход продукта составил 9,3 г (18 %) с $T_{пл}$ = 105 °С.

Синтез *п*-КСК.

В трехгорлую колбу на 100–150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, внесли 42 мл (0,2 моль) *п*-ксилола и 30 мл (0,56 моль) концентрированной серной кислоты. Колбу поместили на водяную баню и нагревали в течении 15 минут при температуре 90–95 °С. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь влили 50 мл холодной воды, затем с помощью льда понизили температуру до –10 °С, выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюрхнера, промыли раствором холодной соляной кислоты и тщательно отжали.

Полученную кислоту перекристаллизовали из 40 мл концентрированной соляной кислоты разбавленной 25 мл воды.

Выход кислоты составил 22 г (60 %) с $T_{пл}$ = 85 °С.

Синтез дисульфонатов триарилсурьмы осуществлялся по реакции окислительного присоединения исходя из триарилсурьмы, соответствующей сульфоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире:

$$Ar_3Sb + 2\ RSO_2OH + t\text{-}BuOOH \rightarrow Ar_3Sb(OSO_2R)_2 + t\text{-}BuOH + H_2O,$$

Ar = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol, *m*-Tol, 5-Br-2MeOC$_6$H$_3$

R = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol

Схема 2.1

Синтез (5-Br-2MeOC$_6$H$_3$)$_3$Sb(OSO$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-2,5)$_2$ (I).

К смеси 0,231 г (0,34 ммоль) *трис*-(5-бром-2-метоксибензол)сурьмы и 0,140 г (0,68 ммоль) *p*-КСК в диэтиловом эфире, по каплям прибавляли 0,031 г (0,34 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из толуола. Получили 0,252 г (86 %)

неокрашенных кристаллов *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с $T_{разл}$ = 229 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3068, 3030, 2968, 2935, 2839, 2382, 2308, 1579, 1475, 1438, 1379, 1282, 1257, 1186, 1157, 1093, 1068, 1049, 1018, 956, 931, 877, 833, 808, 702, 617, 594, 580, 555, 534, 516, 443.

Синтез *o*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$ (II).

К смеси 0,124 г (0,31 ммоль) *o*-Tol_3Sb и 0,130 г (0,63 ммоль) *p*-КСК (90 %-ный раствор), добавили 15 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,040 г (0,31 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Затем смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,147 г (82 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) три-*o*-толилсурьмы с $T_{пл}$ = 210 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3055, 3022, 2922, 2866, 2380, 2310, 1591, 1494, 1448, 1394, 1305, 1211, 1188, 1157, 1143, 1095, 1068, 1029, 1012, 954, 908, 873, 813, 798, 734, 702, 632, 617, 590, 516, 486.

Синтез *m*-$Tol_3Sb(OSO_2Ph)_2$ (III).

К смеси 0,250 г (0,63 ммоль) *m*-Tol_3Sb и 0,220 г (1,3 ммоль) БСК (90 %-ный раствор), добавили 15 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,018 г (0,63 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Затем смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,314 г (90 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(бензолсульфоната) три-*м*-толилсурьмы с $T_{пл}$ = 154 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3057, 3030, 2922, 2360, 2335, 1589, 1477, 1444, 1406, 1381, 1319, 1282, 1199, 1165, 1138, 1095, 1070, 1049, 1022, 1001, 948, 906, 788, 777, 765, 752, 729, 682, 626, 609, 603, 578, 557, 501, 486.

Синтез *p*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}3,4)_2$ (IV).

К навеске 0,116 г (0,29 ммоль) *p*-Tol_3Sb добавили 0,121г (0,58 ммоль) *o*-КСК (90 %-ный раствор) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,039 г (0,29 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,132 г (79 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*n*-толилсурьмы с $T_{пл}$ = 178 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3055, 3028, 2972, 2949, 2922, 2349, 1593, 1490, 1452, 1386, 1311, 1292, 1226, 1211, 1192, 1159, 1130, 1093, 1070, 1016, 943, 920, 825, 802, 790, 734, 705, 690, 680, 620, 599, 528, 490, 457, 443.

Синтез *p*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2$-2,5$)_2$ (V).

Смесь 0,272 г (0,66 ммоль) *p*-Tol_3Sb и 0,321 г (1,3 ммоль) *p*-КСК в диэтиловом эфире, по каплям прибавляли 0,084 г (0,66 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристаллизовывали из толуола. Получили 0,301 г (81 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) три-*n*-толилсурьмы с $T_{пл}$ = 106 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3055, 2920, 2866, 2378, 2349, 2310, 1589, 1494, 1448, 1394, 1303, 1190, 1157, 1068, 1012, 906, 873, 800, 734, 702, 617, 590, 516, 484.

Синтез *o*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,4$)_2$ (VI):

К навеске 0,200 г (0,51ммоль) *o*-Tol_3Sb добавили 0,209 г (0,1 моль) *o*-КСК (90 %-ный раствор) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,066 г (0,51ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,233 г (79 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*o*-толилсурьмы с $T_{разл}$ = 192 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3051, 2972, 2924, 2864, 2360, 2345, 1589, 1475, 1450, 1386, 1307, 1290, 1192, 1155, 1130, 1095, 1024, 933, 883, 754, 680, 592, 526, 487.

Синтез *o*-$Tol_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3))_2$ (VII):

К навеске 0,125 г (0,30 ммоль) *o*-Tol_3Sb добавили 0,121 г (0,60 ммоль) ТСК (90 %-ный раствор) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,038 г (0,30 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,158 г (76 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(метилбензолсульфоната) три-*o*-толилсурьмы с $T_{разл}$ = 222 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3049, 3005, 2981, 2922, 2866, 1589, 1473, 1448, 1382, 1282, 1224, 1203, 1163, 1149, 1132, 1095, 1078, 1055, 1039, 1014, 966, 929, 879, 819, 748, 694, 636, 611, 584, 565, 486.

Синтез $Ph_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2$-2,5$)_2$ (VIII):

К навеске 0,269 г (0,76 ммоль) Ph_3Sb добавили 0,329 г (1,6 ммоль) *p*-КСК (90 %-ный раствор) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,102 г (0,76 ммоль) *t*-BuOOH (70 %-ный раствор). Смесь без перемешивания оставили для медленного испарения растворителя. Полученные кристаллы перекристализовывали из толуола. Получили 0,330 г (76 %) неокрашенных кристаллов *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы с $T_{разл}$ = 290 °С.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3053, 2985, 2926, 2862, 2349, 1577, 1481, 1436, 1392, 1290, 1280, 1141, 1095, 1072, 995, 948, 819, 810, 754, 704, 688, 623, 592, 559, 516, 455.

Обсуждение результатов

Соединения (I–VIII) синтезировали из триарилсурьмы, соответствующей сульфоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире при комнатной температуре.

Структуры соединений I–IV установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α}-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов [41]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в таблице А.1, основные длины связей и валентные углы приведены в таблице Б.1.

По данным РСА атом сурьмы в соединениях I–IV имеет тригонально-бипирамидальную координацию, с атомами кислорода в аксиальных положениях. Значения аксиальных углов OSbO варьируются 169,59–175,67° и имеют аналогичные значения, как у вышерассмотренных дисульфонатов триарилсурьмы (170,55–178,62°) [34–39]. Углы CSbO – 81,25–94,96 °. Длины связей Sb–C 2,032–2,212 Å сравнимы с аналогичными длинами связей структурно охарактеризованных сульфонатов сурьмы (V) (2,077–2,115 Å). Длины связей Sb–O 2,100–2,158 Å, близки к суммам ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,07 Å [40]) и незначительно отличается от вышерассмотренных примеров (2,077–2,172 Å).

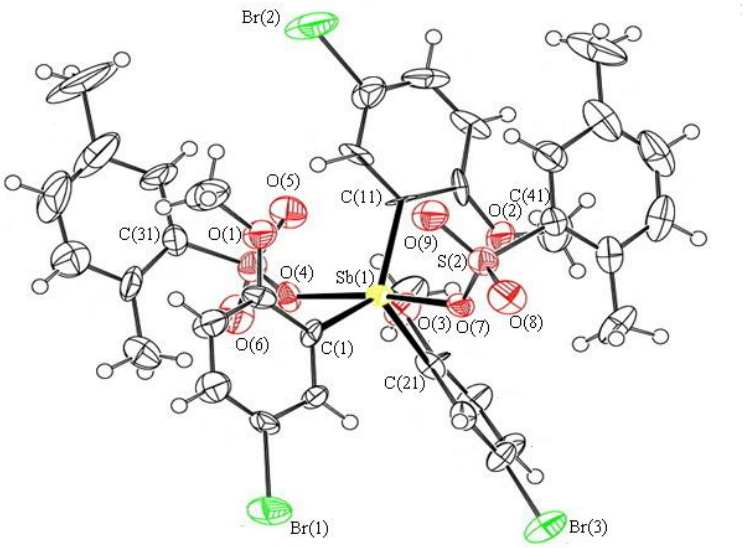
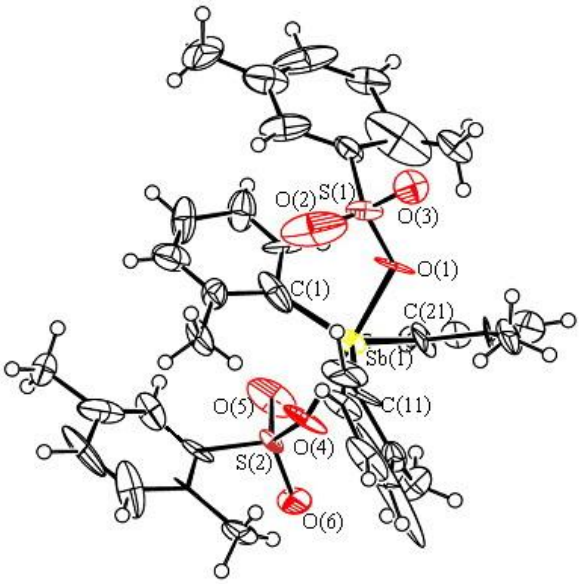


Рисунок 3.1 – Структура *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (I)



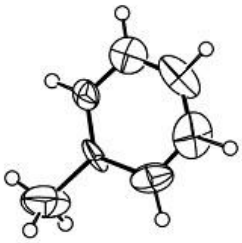


Рисунок 3.2 – Структура сольвата *бис*-(2,5-диметилсульфоната) три-*о*-толилсурьмы с толуолом (II)

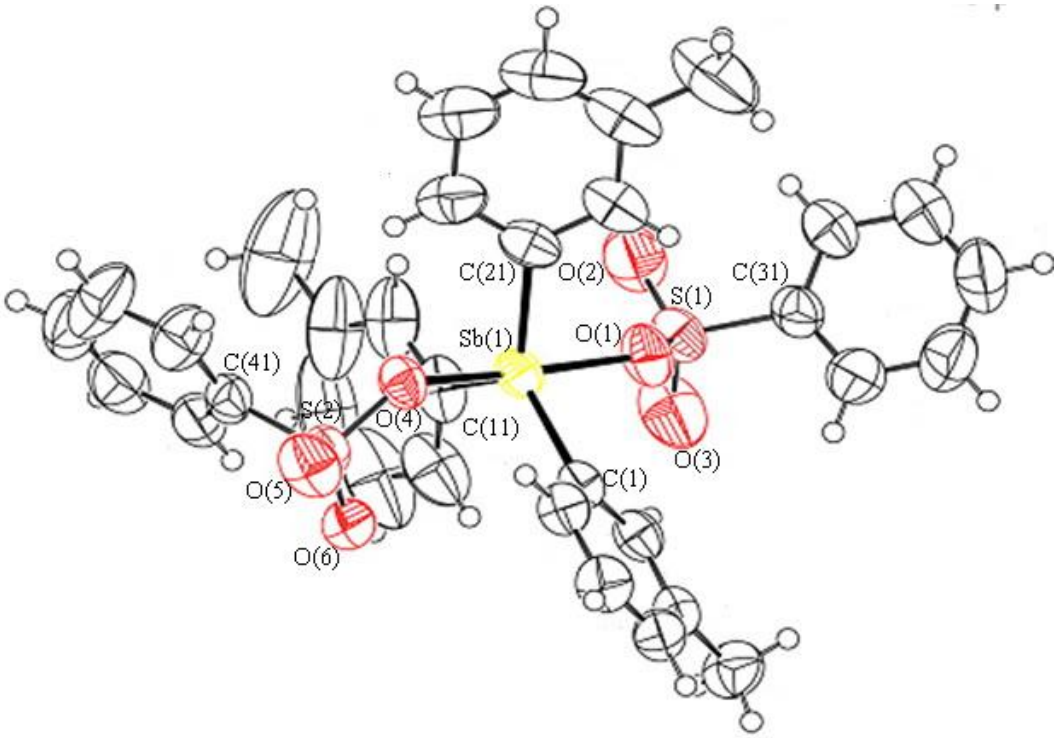


Рисунок 3.3 – Структура *бис*-(бензолсульфоната) три-*м*-толилсурьмы (III)

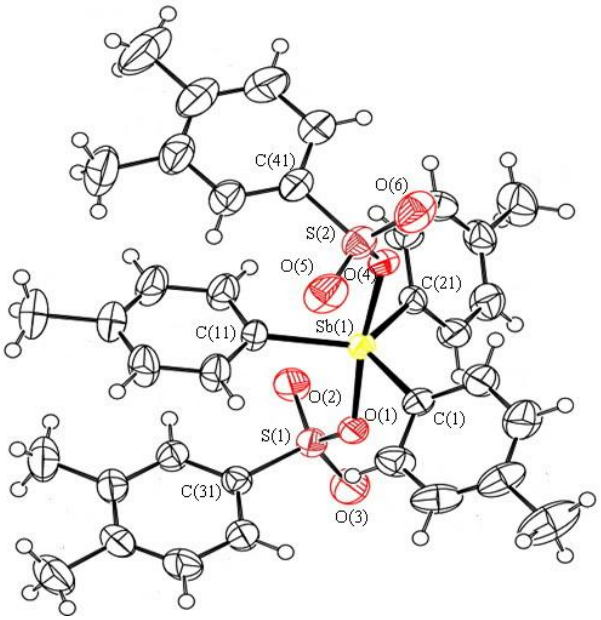


Рисунок 3.4 – Структура *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*п*-толилсурьмы (IV)

В соединениях I–IV наблюдаются межмолекулярные контакты O···H 2,41–2,59 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода 2,7 Å [40]) между атомами кислорода сульфонатных лигандов одной молекулы и атомами водорода арильных групп другой.

Молекулы в данных соединениях упакованы в стопки ориентированные вдоль кристаллографической оси b.

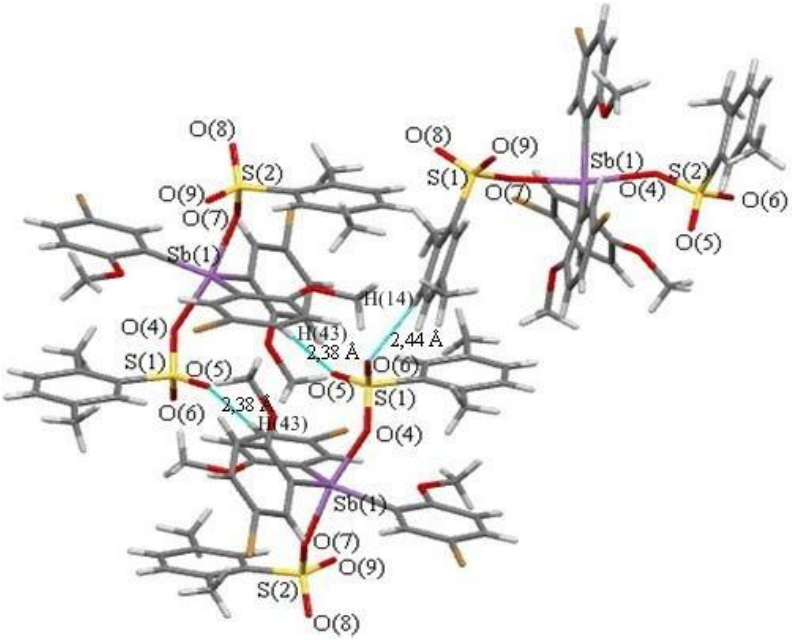


Рисунок 3.5 – Водородные связи между молекулами *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы

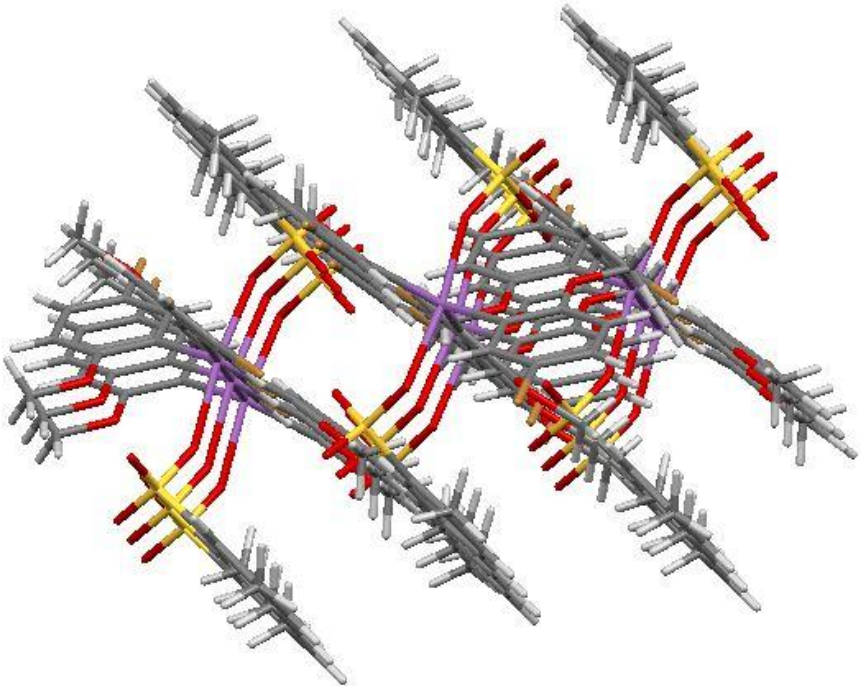


Рисунок 3.6 – Упаковка молекул в кристалле *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (проекция вдоль кристаллографической оси *b*)

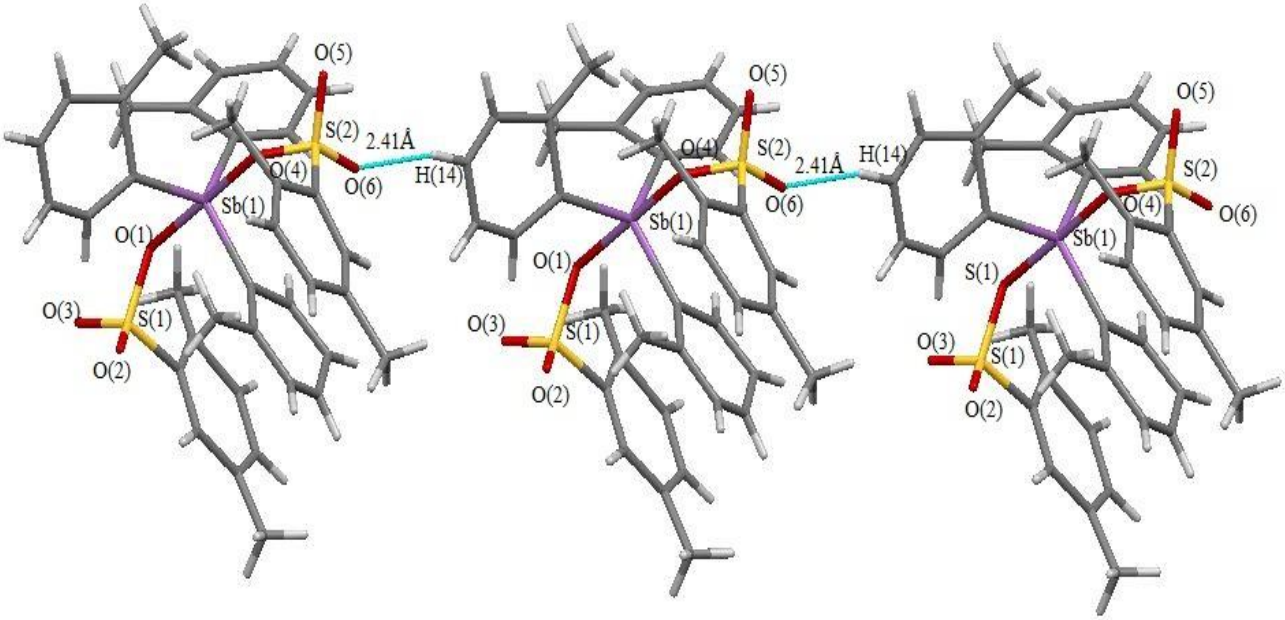


Рисунок 3.7 – Межмолекулярные водородные связи в

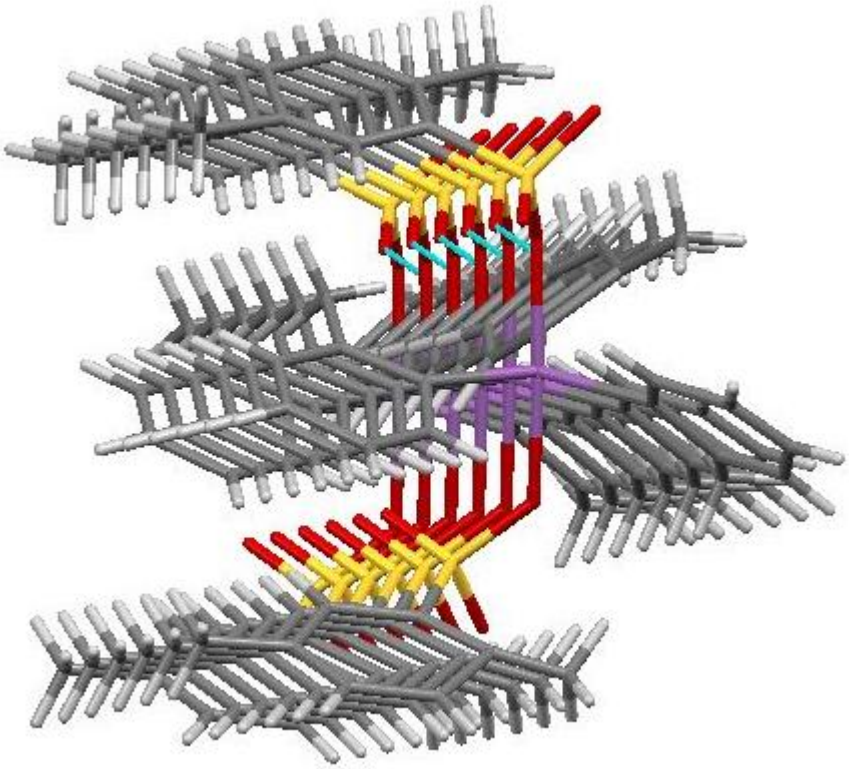


Рисунок 3.8 – Упаковка молекул в кристалле *бис*-(2,5-диметилбензолсульфонате) три-*о*-толилсурьмы (проекция вдоль кристаллографической оси *b*)

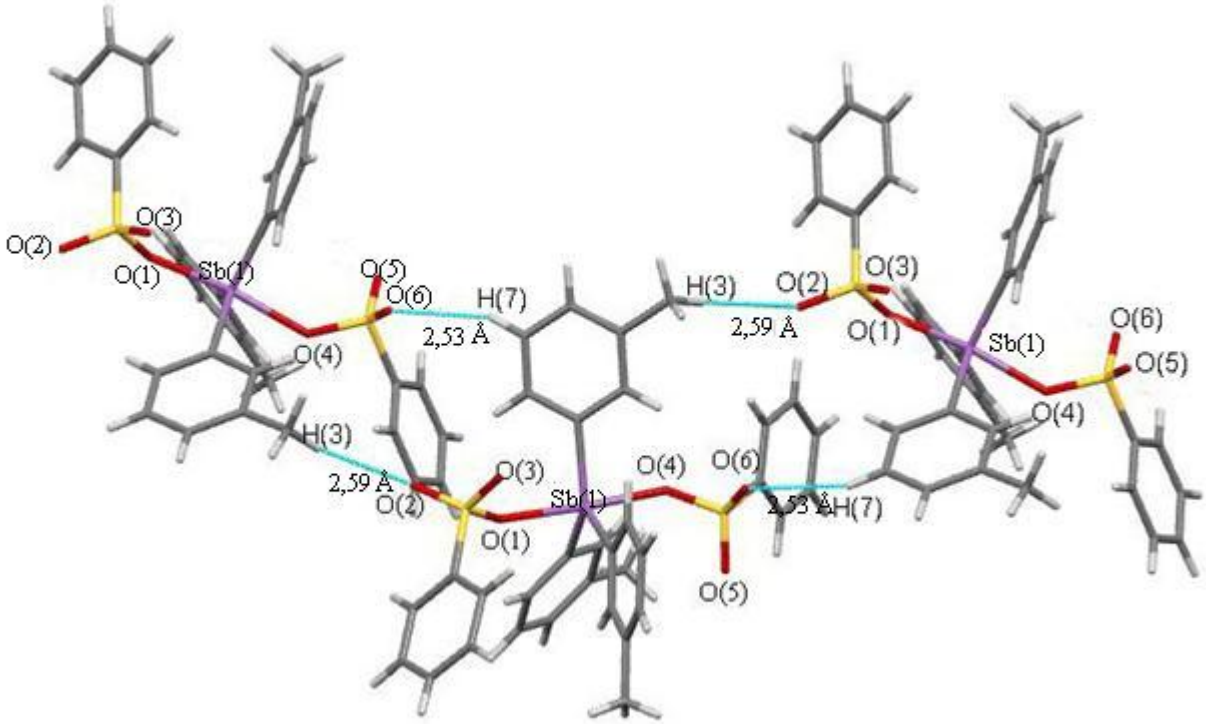


Рисунок 3.9 – Водородные связи в молекуле *бис*-(бензолсульфонат) три-*м*-толилсурьмы

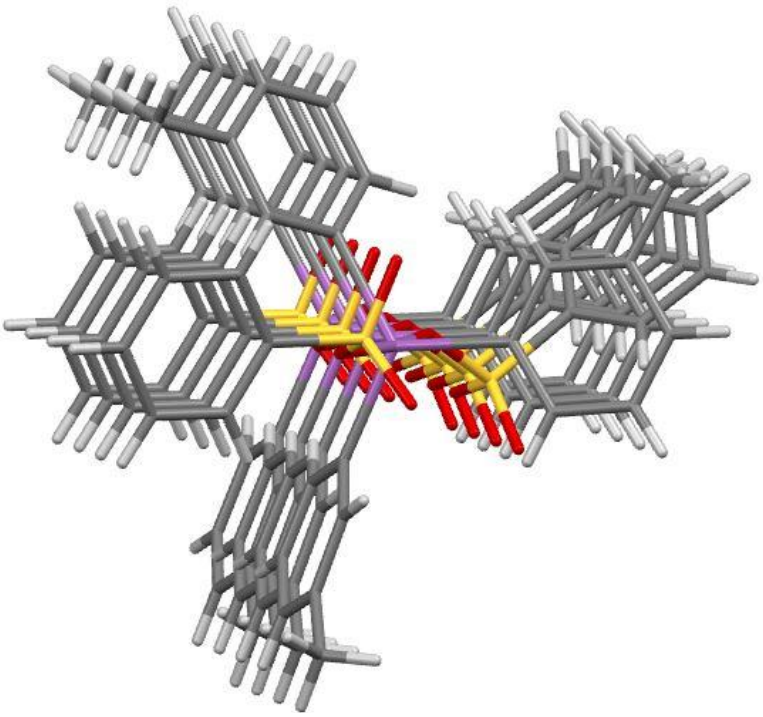


Рисунок 3.10 – Упаковка молекул в кристалле *бис*-(бензолсульфоната) три-*м*-толилсурьмы (проекция вдоль кристаллографической оси *b*)

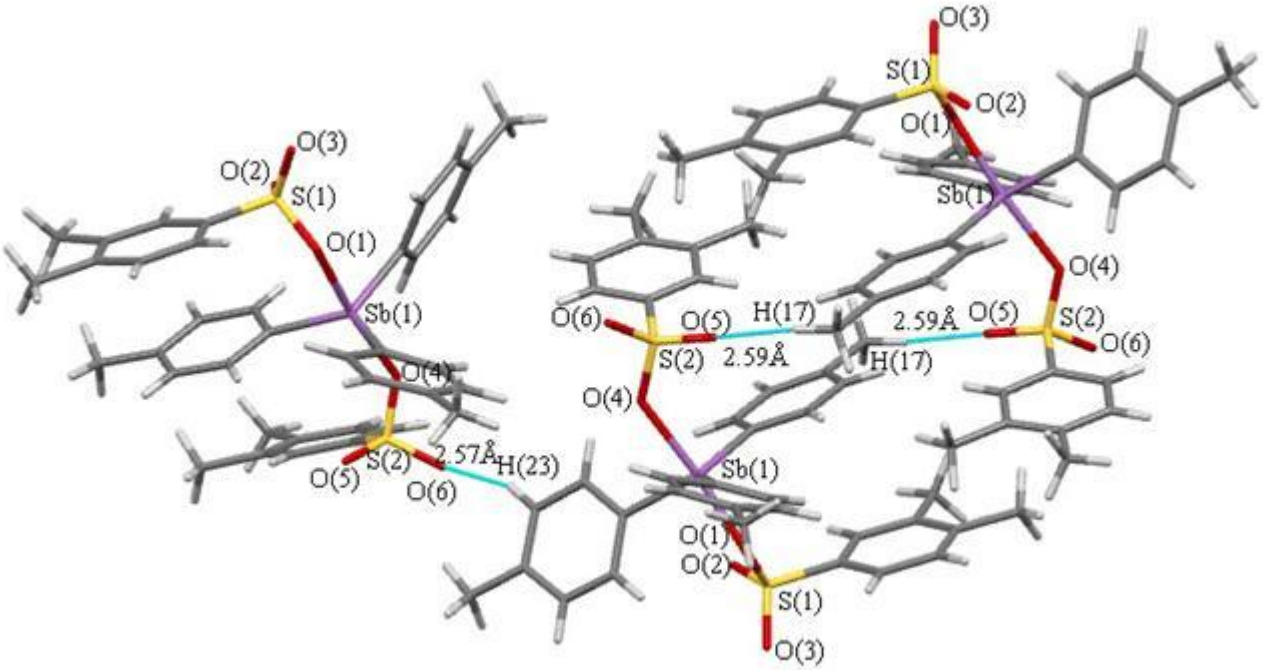


Рисунок 3.11 - Водородные связи в молекуле *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*п*-толилсурьмы

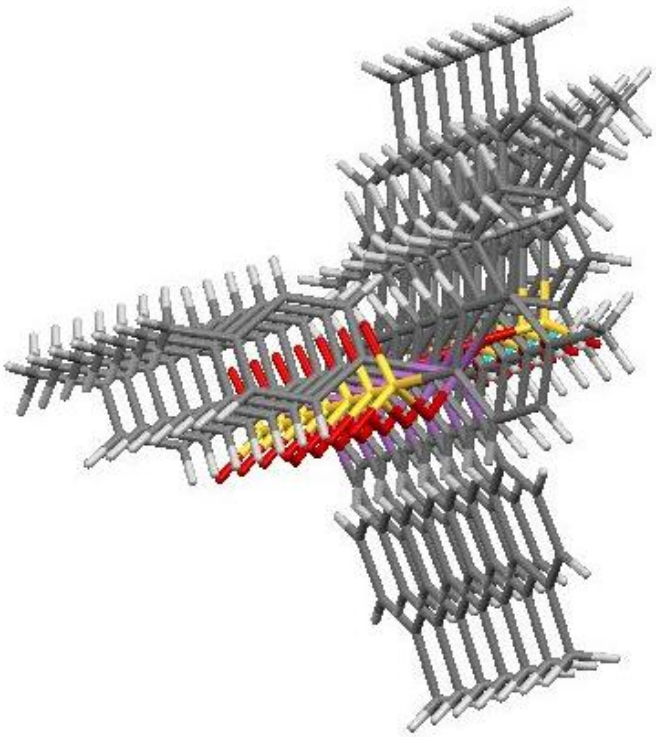


Рисунок 3.12 – Упаковка молекул в кристалле *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*n*-толилсурьмы (проекция вдоль кристаллографической оси *b*)

В соединениях I–IV наблюдается дополнительная координация атома кислорода одного (I–III) или двух (IV) сульфонатных лигандов на атом сурьмы. Длина координационной связи Sb···O 3,38–3,70 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода 3,7 Å [40].

ИК-спектры соединений (I–VIII) записывали на ИК спектрометре Bruker Tensor 27 в области 4000–400 см$^{-1}$. Твердые образцы готовили в таблетках KBr.

ИК-спектры приведены в приложении В.

Таблица 3.1 – Полосы поглощения связей S=O, Sb–C и Sb–O в соединениях I–VIII

	Формула	ν_{as} SO_2, см$^{-1}$	ν_s SO_2, см$^{-1}$	νSb–C, см$^{-1}$	νSb–O, см$^{-1}$
I	$(5\text{-Br-2MeOC}_6H_3)_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1379	1157	617–580	555–516
II	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1394	1143	632–590	516–486
III	$m\text{-Tol}_3Sb(OSO_2Ph)_2$	1381	1138	629–578	514–465
IV	$p\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}3,5)_2$	1386	1159	599–590	528–490
V	$p\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1394	1151	617–590	516–484
VI	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}3,4)_2$	1386	1143	590–526	526–487
VII	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3))_2$	1382	1132	636–584	565–486
VIII	$Ph_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1392	1141	623–559	516–455

Таблица 3.2 – Полосы поглощения связей С–С и С–Н в соединениях I–VIII

	Формула	νAr С–С, $см^{-1}$	νС–Н, $см^{-1}$	$ν_{as}$ –CH_3, $см^{-1}$	$ν_s$ –CH_3, $см^{-1}$
I	$(5\text{-Br-2MeOC}_6H_3)_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1579	3053	2974	2862
II	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1591	3055	2922	2866
III	$m\text{-Tol}_3Sb(OSO_2Ph)_2$	1589	3057	2922	2866
IV	$p\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}3,5)_2$	1593	3055	2972	2845
V	$p\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1577	3055	2920	2866
VI	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}3,4)_2$	1589	3051	2972	2864
VII	$o\text{-Tol}_3Sb(OSO_2C_6H_3CH_3)_2$	1589	3049	2981	2866
VIII	$Ph_3Sb(OSO_2C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5)_2$	1577	3053	2985	2862

В ИК-спектрах дисульфонатов триарилсуры присутствуют полосы поглощения в интервале 455–536 $см^{-1}$ относящиеся к валентным колебаниям связей Sb–O, 580–650 $см^{-1}$ (Sb–C), 3049–3057 $см^{-1}$ (C–H), 2849–2866 $см^{-1}$ (CH_3 *симм.*), 2920–2985 $см^{-1}$ (CH_3 *асимм.*), 1577–1593 $см^{-1}$ (C–C *ароматич.*).

Валентные колебания сульфогрупп наблюдаются в области 1379–1394 $см^{-1}$ (*асимметрич.*) и 1132–1157 $см^{-1}$ (*симметрич.*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведённых исследований в работе сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что реакции триарилсурьмы с сульфоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида протекают с образованием соответствующих дисульфонатов триарилсурьмы, выход которых близок к теоритическому.

2. Методом РСА установлено молекулярное строение *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*-(2,5-диметилсульфоната) три-*о*-толилсурьмы, *бис*-(бензолсульфоната) три-*м*-толилсурьмы, *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*п*-толилсурьмы. В которых атом сурьмы имеет слабо искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В молекулах дисульфонатов триарилсурьмы наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb···O, а так же слабые межмолекулярные взаимодействия O···H.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Sun, R.-Z. Syntheses, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Complexes [$(C_9H_{18}NS_2)_3M(III)$] (M = Sb and Bi) / R.- Z. Sun, Y.-C. Guo, W.-M. Liu, Y.-Q. Feng // Chinese J. Struct. Chem. – 2012. – V. 31, N 5. – P. 655–660.

2 Jenkins, R.O. Formation of methylantimony species by an aerobic prokaryote: Flavobacterium sp. / R.O. Jenkins, S.N. Forster, P.J. Craig // Arch. Microbiol. – 2002. – V. 178. – P. 274–278.

3 Bentley R. Microbial methylation of metalloids: arsenic, animony, and bismuth / R. Bentley, T.G. Chasteen // Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 2002. – V. 66. – P. 250–271.

4 Andrewes, P. Confirmation of the aerobic production of trimethylstibine by Scopulariopsis brevicaulis./ P. Andrewes, W.R. Cullen, E. Polishchuk // Organomet. Chem. – 1999. – V. 13. – P. 659–664.

5 Andrewes, P. Methylantimony compound formation in the medium of Scopulariopsis brevicaulis cultures: 13 CD3−L-methionine as asource of the methyl group / P. Andrewes, W.R. Cullen, J. Feldmann, I. Koch, E. Polishchuk // Organomet. Chem. – 1999. – V. 13. – P. 681–687.

6 Ferreira, C.S. Thiol-induced reduction of antimony(V) into antimony(III): a comparative study with trypanothione, cysteinylglycine, cysteine and glutathione / C.S. Ferreira, P.S. Martins, C. Demicheli, C. Brochu, M. Ouellette, F. Frezard // Biometals. – 2003. – V. 16. – P. 441–449.

7 de Andrade-Neto, V.F. Antimalarial activity of phenazines from lapachol, β-lapachone and its derivatives against Plasmodium falciparum in vitroand Plasmodium berghei in vivo / V.F. de Andrade Neto, M.O.F. Goulart, J.F. da Silva Filho, M.J. da Silva, M.C.F.R. Pinto, A.V. Pinto, M.G. Zalis, L.H. Carvalho, A.U. Krettli // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – V. 14. – P. 1145–1149.

8 Fujiwara, Y. An Organobismuth Compound that Exhibits Selective Cytotoxicity to Vascular Endothelial Cells in Vitro / Y. Fujiwara, M. Mitani, S. Yasuike, J. Kurita, T. Kaji // J. Health Science. – 2005. – V. 51(3). – P. 333–340.

9 Desoize, B. Metals and metal compounds in cancer treatment //Anticancer Res. – 2004. – V. 24. – P. 1529–1544.

10 Попов, А.М. Цитотоксическая противоопухолевая активность нитрилотриацетатных комплексных соединений сурьмы (III) $M_2SB(NTA)(HNTA)\cdot NH_2O$ (M-NH_4, NA; N-1,2) / А.М. Попов, Р.Л. Давидович, И.А. Ли, А.В. Скульбеда, Ч.-Дж. Ху // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 9–11.

11 Müller, S. Trivalent antimonials induce degradation of the PML-RAR oncoprotein and reorganization of the promyelocytic leukemia nuclear bodies in acute promyelocytic leukemia NB4 cells / S. Müller, W.H. Miller, Jr. and A. Dejean // Blood. – 1998. – V. 92. – P. 4308–4316

12 Тарасенко, О.В. Цитотоксический эффект сурьмаорганических соединений, содержащих координирующие центры в арильных заместителях / О.В. Тарасенко, А.П. Пакусина, В.В. Шарутин // Перспективы науки. – 2013. – № 7. – С. 5–8.

13 Несмеянов, А.Н. Начала органической химии: учебное пособие: в 2 т. / А.Н. Несмеянов, Н.Л. Несмеянов. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – Т. 2. – С. 153–157.

14 Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков. – М.: Изд-во «Наука», 1976. – 483с.

15 Mirbach, M. Organoantimony Compounds: Compounds of Pentavalent Antimony with Three, Two and One Sb–C Bonds / M. Mirbach. – New York: Springer, 2013. –V. 5. – P. 407.

16 Mirbach, M. Organoantimony Compounds: Compounds of Pentavalent Antimony with Three, Two and One Sb–C Bonds / M. Mirbach. – New York: Springer, 1994. –V. 3. – P. 386.

17 Mirbach, M. Organoantimony Compounds: Compounds of Pentavalent Antimony with Three, Two and One Sb–C Bonds / M. Mirbach. – New York: Springer, 1998. –V. 4. – P. 426.

18 Ray, P. The preparation of pentafluorophenil antimony (III) and antimony (V) halides and mixed halides / P. Ray, A.K. Aggarval, A.K. Saxena // Journal of Fluorine Chemistry. – 1989. – V. 42, N 2. – P. 163–172.

19 Kasemann, R. Low temperature liquid phase fluorination of pentafluorophenyl compounds. Preparation and properties of $(C_6F_5)_3AsF_2$, $(C_6F_5)_3SbF_2$, $(C_6F_5)_2SeF_2$, $(C_6F_5)SeO$, $C_6F_5TeF_3$, $Cs[(C_6F_5)_3EF_3]$ (E = As, Sb) / R. Kasemann, D. Naumann // Journal of Fluorine Chemistry. – 1988. – V. 41, N 3. – P. 321–334.

20 Ates, M. Alkylantimondichloride und -bromide. / M. Ates, H.J. Breunig, S. Gules // J. Organomet. Chem. – 1989. – V. 364, N 1–2. – P. 67–71.

21 Ali, M.F. Chlorine-containing mixed halogen adducts of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine / M.F. Ali, G.S. Harris // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1980. – N 9. – P. 1545–1549.

22 Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylarsines and triaryl-stibines with copper(II) and mercury(II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // Indian J. Chem. – 1979. – V. 18A, N 6. – P. 515–516.

23 Tyrra, W. On pentavalentperfluoroorganobismuth compounds / W. Tyrra, D. Naumann // Can. J. Chem. – 1989. – V. 67, N 11. – P. 1949–1951.

24 Ruppert, I. Diorganylchalkogen (S, Se, Te) - difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide,Selenide und Telluride / I. Ruppert // Chem. Ber. – 1979. – Bd. 112, N 8. – S. 3023–3030.

25 Raj, P. Synthesis and some reactions of tris(pentafluorophenyl)antimony compounds / P. Raj, A.K. Saxena, K. Singhal, A. Ranjan // Polyhedron. – 1985. – V. 4, N 2. – P. 251–258.

26 Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylctibine by potassium peroxydi = sulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // Int. J. Chem. Kinet. – 1982. – V. 14, N 12. – P. 1315–1324.

27 Faller, J.W. Reactions and properties of oxo- and peroxo- detivatives of (pentamethylcycbopentadienul)-molybdenum and tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // J. Organomet. Chem. – 1989. –V. 368, N 1. – P. 45–56.

28 Шарутин, В.В. Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2012. – № 13. – С. 10–21.

29 Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ (Ar = Ph, n-Tol; R = 2-C_4H_3O, 3- C_5H_4N) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова, В.В. Жидков, М.А. Пушилин, А.В. Герасименко // Координационная химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.

30 Покровская, И.Е. Пероксидные соединения трифенилсурьмы, их синтез и строение / И.Е. Покровская, В.А. Додонов, З.А. Старикова и др. // Журн. общ. химии. – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1247–1253.

31 Ladilina, E.Y. One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives $Ph_3Sb(OSiR_3)_2$, $Ph_3Sb(OCH_2CH_2)_2NH$ and $Ph_3Sb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$: X-ray molecular structure of $Ph_3Sb(OSiMe_3)_2$ / E.Y. Ladilina, V.V. Semenov, G.K. Fukin et al. // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692, N 26. –P. 5701–5708.

32 Додонов, В.А. Реакции трифенилсурьмы с α-диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, С.Н. Забурдяева, Н.Н. Невкина // Металлорг. хим. – 1989. – Т. 2, № 6. – С. 1296–1297.

33 Панова, Л.П. Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: автореферат дис. … канд.хим.наук / Л.П. Панова. – Благовещенск, 1998. – 91 с.

34 Шарутин, В.В. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67. – Вып. 9. – С. 1531–1535.

35 Синтез и строение сульфонатов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 380–384.

36 Шарутин, В.В. Синтез и строение бис-(бензолсульфоната) три-м-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Кривопалов, А.Т. Губадуллин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2000. – Т.70. – С. 1668.

37 Robertson, P. M. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+}: Beyond Pnictonium Cations / P. M. Robertson, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson // Angew. Chem., Int. Ed. –2014. – V. 53. – P. 3480.

38 Rüther, R.Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Rüther, F. Huber, H. Preut // ZAAC. – 1986. – V. 539, N 8. – C. 110 – 125.

39 The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) – www.ccdc.cam.ac.uk/ - 2016.

40 Бацанов, С.С Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. –1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.

41 Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

ABSTRACT

Kartseva M.K. Synthesis and structure of triarylantimony disulphonates – Chelyabinsk: SUSU, Chem-441, 2016. – 44 p., 27 fig., 5 table., 41 references, 3 app.

Triarylantimony, sulphoacides, *tert*-butylhydroperoxide, oxidation, molecular structures, X-ray analysis.

The research object is oxidative addition reactions of triarylantimony with sulphoacides in the presence of an oxidizing agent.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

– literature review on the research problem was compiled;

–*p*-toluensulfoacid and *p*-xylenesulfoacid were synthesized;

– interaction between triarylantimony and sulfonic acids in the presence of *tert*-butylhydroperoxide was intdied;

– synthesized compound were identified by melting points and IR spectra;

– molecular structure of oxidative addition reaction products were determined by X-ray analysis.

The field of application includes: the obtained data can be used for oxidative addition synthesis of triarylantimony disulphonates, which are potentially biologically active compounds.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Таблица А.1 - Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
Соединение	I	II	III	IV
Формула	$C_{37}H_{36}O_9S_2Br_3Sb$	$C_{37}HO_6S_2Sb$	$C_{33}H_{31}O_6S_2Sb$	$C_{37}H_{39}O_6S_2Sb$
M	1050,30	778,17	709,45	765,55
T, К	273,15	273,15	273,15	273,15
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	P1	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a, Å	9,5832(11)	10,6723(11)	14,4831(6)	14,4098(5)
b, Å	23,462(3)	12,1600(13)	12,7730(5)	12,0175(4)
c, Å	18,011(2)	16,3915(17)	17,7157(7)	21,1392(8)
α,°	90	76,382(4)	90,00	90,00
β,°	92,836(4)	81,430(4)	99,4680(10)	105,3170(10)
γ,°	90	87,317(4)	90,00	90,00
V, $Å^3$	4044,6(8)	2044,2(4)	3232,6(2)	3530,6(2)
Z	4	2	4	4
ρ(выч.), г/$см^3$	1,7247	1,2641	1,458	1,440
μ, $мм^{-1}$	3,800	0,816	1,024	0,944
F(000)	2068,2	802,6	1440,0	1568,0
Размер кристалла, мм	0,13 × 0,07 × 0,07	0,7 × 0,45 × 0,32	0,68 × 0,38 × 0,26	0,34 × 0,34 × 0,16
Область сбора данных по θ, °	Mo Kα (λ = 0,71073)	Mo Kα (λ = 0,71073)	Mo Kα (λ = 0,71073)	Mo Kα (λ = 0,71073)
Интервалы индексов отражений	6,6 до 34,8	3,86 до 52,6	6,54 до 51,4	6,5 до 53,58
Измерено отражений	$-8 \le h \le 8$, $-19 \le k \le 19$, $-15 \le l \le 15$	$-12 \le h \le 12$, $-14 \le k \le 14$, $-20 \le l \le 20$	$-17 \le h \le 17$, $-15 \le k \le 15$, $-21 \le l \le 21$	$-17 \le h \le 18$, $-15 \le k \le 15$, $-26 \le l \le 26$
Независимых отражений	17889	51115	40302	61000
R_{int}	2493 [R_{int} = 0,0664, R_{sigma} = 0,0348]	13998 [R_{int} = 0,0416, R_{sigma} = 0,0409]	6147 [R_{int} = 0,0288, R_{sigma} = 0,0172]	7510[R_{int} = 0,0322]
Переменных уточнения	2493/0/475	13998/6/860	6147/0/382	7510/0/423
GOOF	1,129	1,054	1,081	1,045

Окончание таблицы А.1

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	R_1 = 0,0274, wR_2 = 0,0559	R_1 = 0,0977, wR_2 = 0,2701	R_1 = 0,0387, wR_2 = 0,0866	R_1 = 0,0307, wR_2 = 0,0713
R-факторы по всем отражениям	R_1 = 0,0445, wR_2 = 0,0618	R_1 = 0,1048, wR_2 = 0,2774	R_1 = 0,0513, wR_2 = 0,0973	R_1 = 0,0395, wR_2 = 0,0769
Остаточная электронная плотность (min/max), e/A^3	0,66/-0,43	2,52/-1,32	0,80/-0,49	1,60/-0,67

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Длины связей и валентные углы для структур I–IV

Таблица Б.1 - Длины связей и валентные углы для структур I–IV

Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град
I			
Sb(1)–O(4)	2,100(5)	O(4)Sb(1)O(7)	169,58(17)
Sb(1)–O(6)	2,129(5)	C(1)Sb(1)C(11)	129,8(5)
Sb(1)–C1	2,098(8)	C(1)Sb(1)C(21)	111,7(4)
Sb(1)–C(11)	2,110(8)	C(11)Sb(1)C(21)	118,5(5)
Sb(1)–C(21)	2,080(8)	C(21)Sb(1)O(4)	96,8(3)
Sb(1)···O(5)	3,754	C(1)Sb(1)O(4)	81,2(3)
Sb(1)···O(6)	4,322	C(11)Sb(1)O(4)	94,0(3)
Sb(1)···O(8)	4,380	C(1)Sb(1)O(7)	88,7(3)
Sb(1)···O(9)	3,381	C(11)Sb(1)O(7)	94,5(3)
		C(21)Sb(1)O(7)	84,2(3)
II			
Sb(1)–O(1)	2,128(9)	O(1)Sb(1)O(4)	175,7(4)
Sb(1)–O(4)	2,129(9)	C(1)Sb(1)C(11)	122,8(7)
Sb(1)–C(1)	2,12(2)	C(1)Sb(1)C(21)	121,5(7)
Sb(1)–C(11)	2,103(11)	C(11)Sb(1)C(21)	115,6(6)
Sb(1)–C(21)	2,03(2)	C(1)Sb(1)O(1)	95,8(6)
Sb(1)···O(2)	3,573	C(11)Sb(1)O(1)	86,7(4)
Sb(1)···O(3)	4,450	C(21)Sb(1)O(1)	86,7(5)
Sb(1)···O(5)	4,406	C(1)Sb(1)O(4)	95,8(6)
Sb(1)···O(6)	3,740	C(11)Sb(1)O(4)	86,7(4)
		C(21)Sb(1)O(4)	86,7(5)
III			
Sb(1)–O(1)	2,116(3)	O(1)Sb(1)O(4)	171,05(11)
Sb(1)–O(4)	2,105(2)	C(1)Sb(1)C(11)	117,38(18)
Sb(1)–C(1)	2,098(4)	C(1)Sb(1)C(21)	126,40(15)
Sb(1)–C(11)	2,091(4)	C(11)Sb(1)C(21)	116,21(19)
Sb(1)–C(21)	2,115(4)	C(1)Sb(1)O(1)	85,33(13)
Sb(1)···O(2)	3,741	C(11)Sb(1)O(1)	94,96(14)
Sb(1)···O(3)	3,921	C(21)Sb(1)O(1)	88,98(15)
Sb(1)···O(5)	4,314	C(1)Sb(1)O(4)	92,74(12)
Sb(1)···O(6)	3,421	C(11)Sb(1)O(4)	93,68(14)
		C(21)Sb(1)O(4)	85,13(14)
IV			
Sb(1)–O(1)	2,1235(18)	O(1)Sb(1)O(4)	172,98(7)
Sb(1)–O(4)	2,158(2)	C(1)Sb(1)C(11)	119,54(10)
Sb(1)–C(1)	2,098(3)	C1Sb(1)C(21)	119,54(10)
Sb(1)–C(21)	2,097(2)	C(11)Sb(1)C(21)	117,56(10)
Sb(1)–C(11)	2,090(2)	C(1)Sb(1)O(1)	84,38(9)
Sb(1)···O(2)	3,407	C(11)Sb(1)O(1)	92,85(9)

Окончание таблицы Б.1

Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град
Sb(1)···O(3)	4,378	C(21)Sb(1)O(1)	91,93(9)
Sb(1)···O(5)	3,415	C(1)Sb(1)O(4)	91,42(9)
Sb(1)···O(6)	4,362	C(11)Sb(1)O(4)	94,16(9)
		C(21)Sb(1)O(4)	85,23(9)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ИК-спектры соединений I–VIII

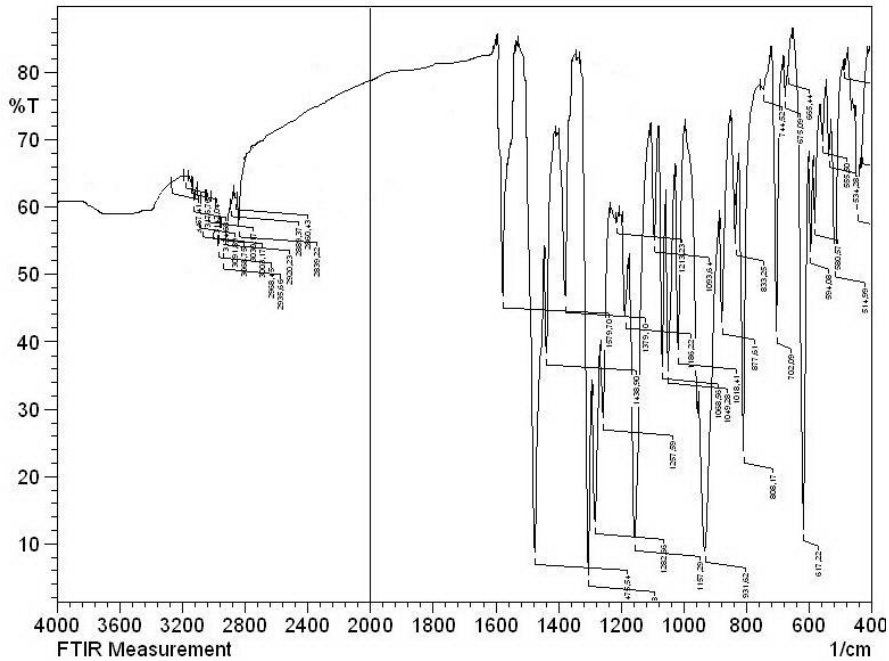


Рисунок В.1 – ИК-спектр соединения *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) *трис*-(5-бром-2-метоксибензол)сурьмы

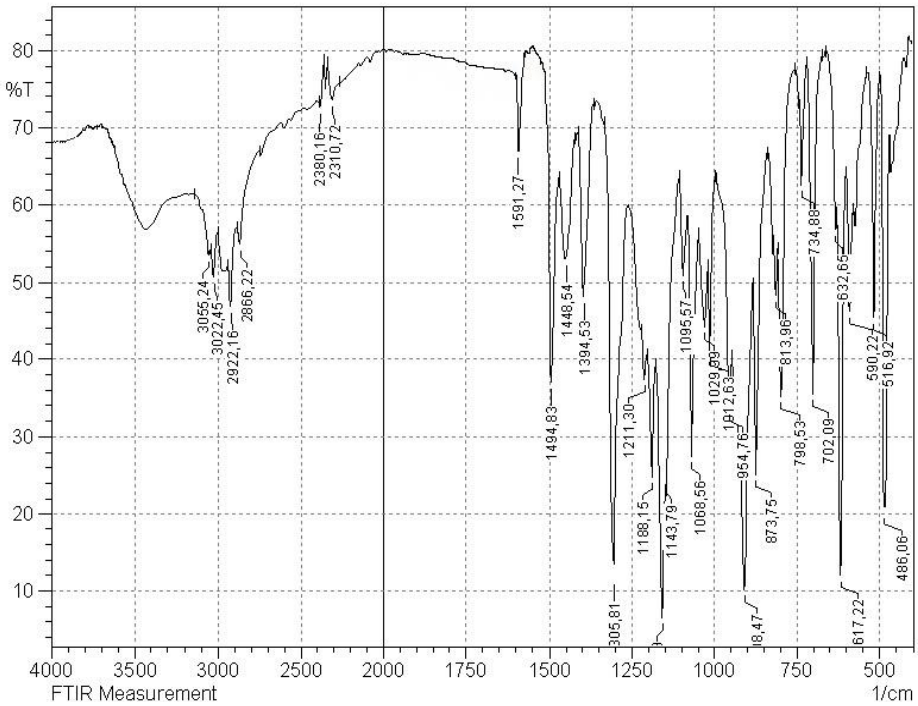


Рисунок В.2 – ИК-спектр соединения *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) три-*о*-толилсурьмы

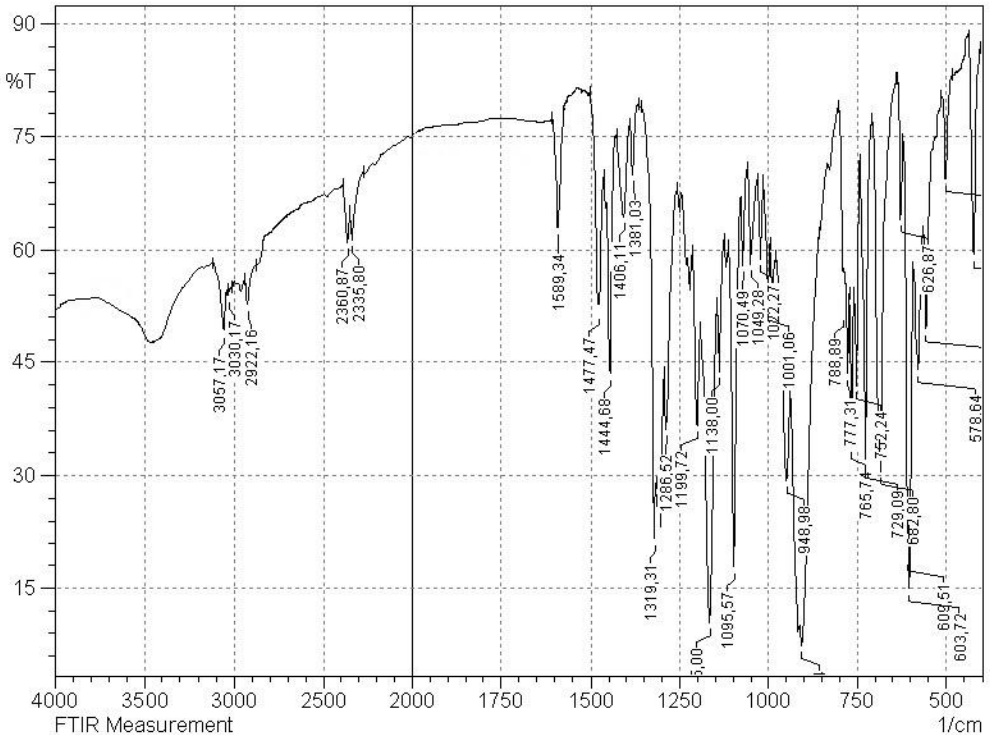


Рисунок В.3 – ИК-спектр соединения *бис*-(бензолсульфоната) три-*m*-толилсурьмы

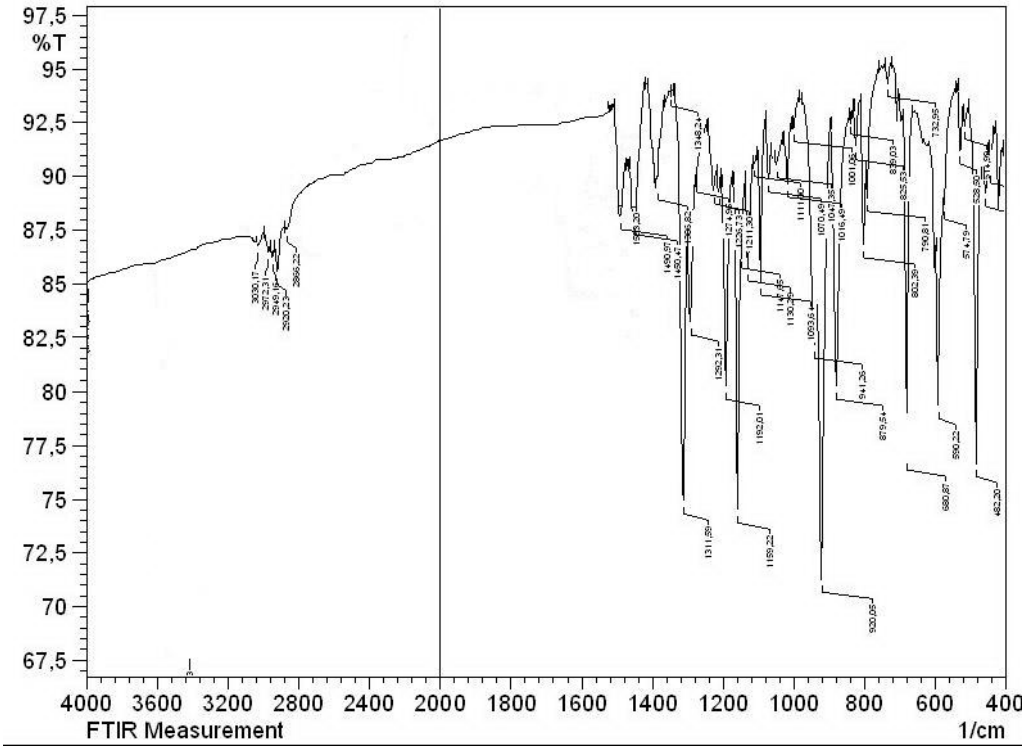


Рисунок В.4 – ИК-спектр соединения *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*п*-толилсурьмы

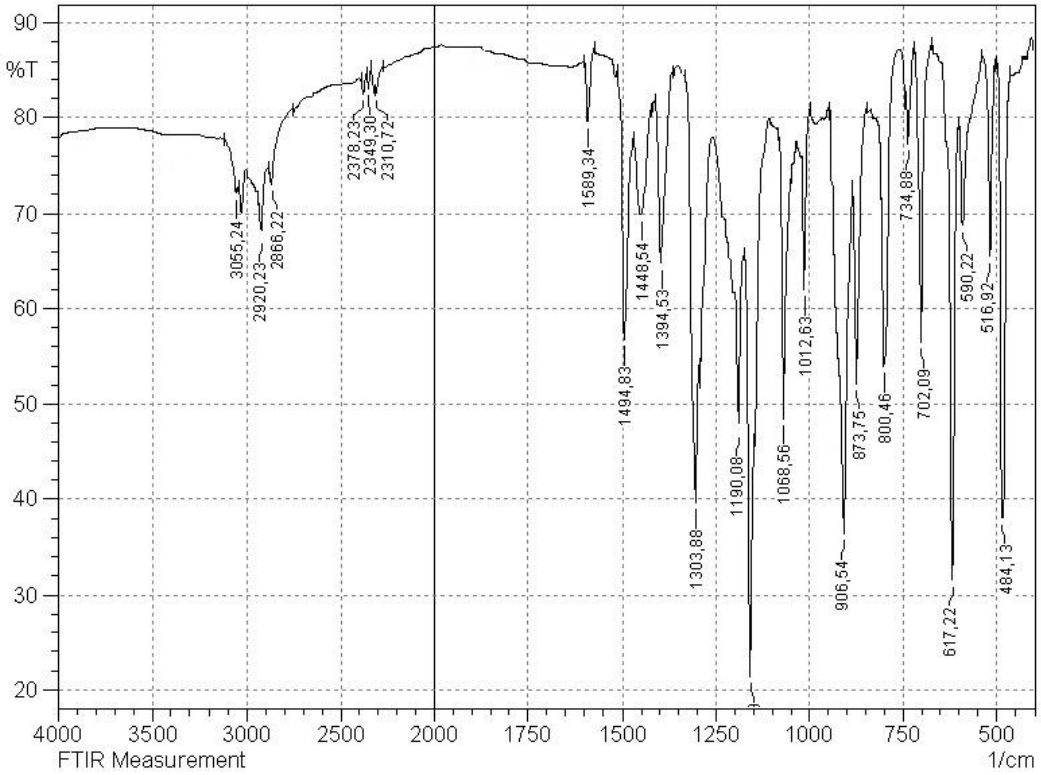


Рисунок В.5 – ИК-спектр соединения *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) три-*п*-толилсурьмы

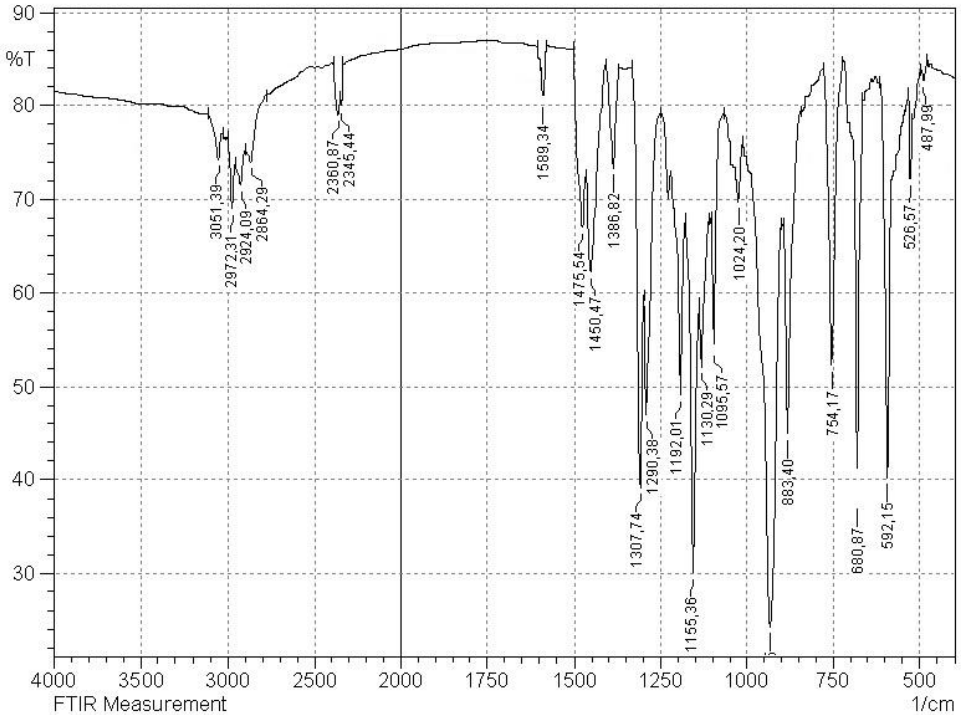


Рисунок В.6 – ИК-спектр соединения *бис*-(3,4-диметилбензолсульфоната) три-*о*-толилсурьмы

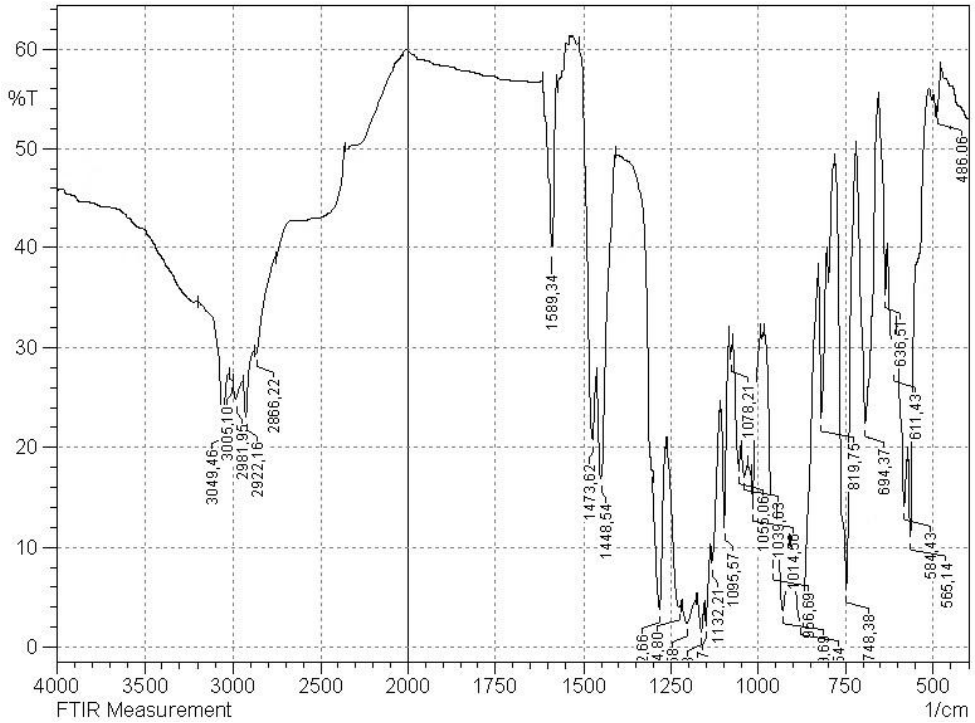


Рисунок В.7 – ИК-спектр соединения *бис*-(метилбензолсульфоната) три-*о*-толилсурьмы

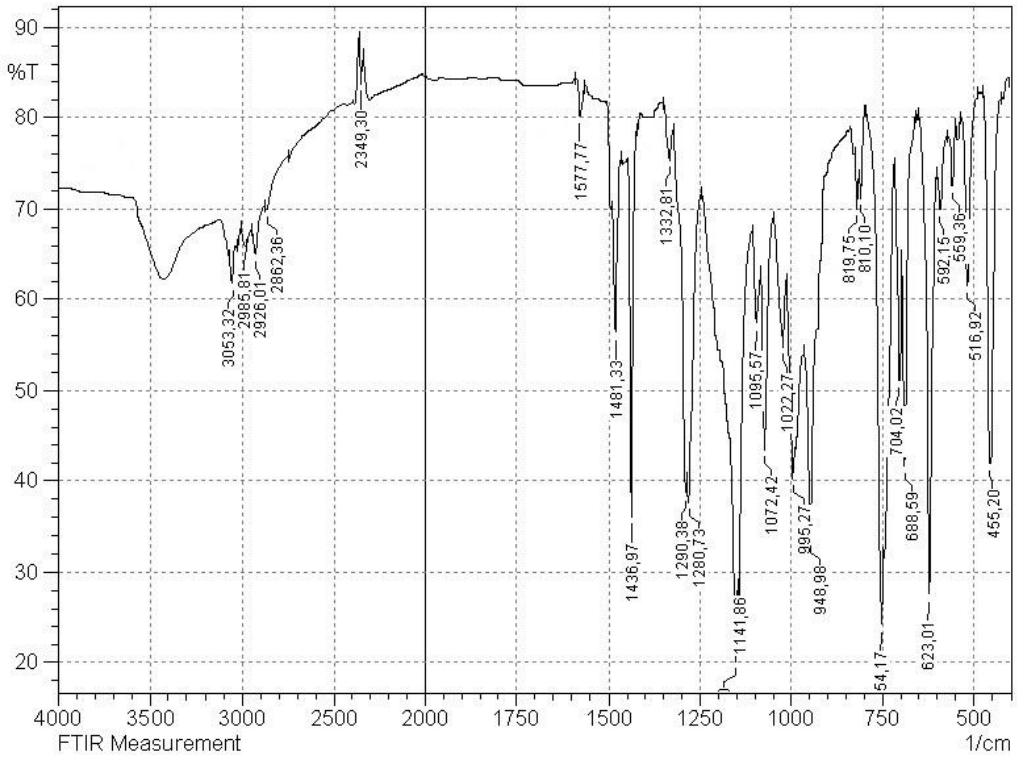


Рисунок В.8 – ИК-спектр соединения *бис*-(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы