

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. Авдин

« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина

« ____ » _____ 2017 г.

**Реакции замещенных бензойных кислот с триарильными соединениями сурьмы
в присутствии окислителей**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2017. 13-441-1413. ВКР

Руководитель д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина

« ____ » _____ 2017 г.

Автор

студент группы ЕТ-451

_____ Ю.А. Киселева

« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____ Л.А. Сидоренкова

« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

РЕФЕРАТ

Киселева Ю.А. Реакции замещенных бензойных кислот с триарильными соединениями сурьмы в присутствии окислителей – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-451, 2017. – 33 с., 38 ил., 3 табл., библиогр. список – 30 наим.

Триарилсурьма, карбоновые кислоты, пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, дикарбоксилаты триарилсурьмы, ИК-спектроскопия.

Объектом исследования являются реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии окислителя.

Цель работы – изучение реакций окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии различных окислителей и установление особенностей строения полученных продуктов методом ИК-спектроскопии.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- проведен литературный обзор по проблеме НИР;
- изучено взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида;
- идентифицированы полученные соединения по температурам плавления и ИК-спектрам.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	11
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Окисление триорганилсурьмы кислородом, пероксидами и другими органическими соединениями	12
1.2 Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы по реакциям окислительного присоединения	15
1.3 Синтез дикарбоксилатов триорганилсурьмы по реакциям замещения	19
1.4 Строение дикарбоксилатов трифенилсурьмы	19
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	22
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	34

ВВЕДЕНИЕ

Сурьмаорганические соединения нашли применение в качестве биологически активных веществ, антисептических средств. Установлена их антибактериальная активность и способность подавлять рост опухолевых клеток. Таким образом, сурьмаорганические соединения проявляют практически значимые свойства, поэтому их изучение является актуальной задачей. Одна из проблем – разработка методов синтеза, позволяющего получить соединения пятивалентной сурьмы в одну стадию и с высоким выходом.

Целью данной работы являлось изучение реакций окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии различных окислителей и установление особенностей строения полученных продуктов методом ИК-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач:

- изучить реакции трифенилсурьмы, три-(*o*-толил)сурьмы, три-(*m*-толил)сурьмы, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с карбоновыми кислотами (3,5-динитробензойная и 2,4,5-трихлорфеноксисукусная кислоты) в присутствии различных окислителей: в присутствии пероксида водорода или трет-бутилгидропероксида;
- идентифицировать полученные продукты.

Дипломная работа включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, библиографический список и приложение. Дипломная работа написана на 33 страницах, список используемых источников включает 30 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

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

В экспериментальной части описаны реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с различными ароматическими карбоновыми кислотами.

В обсуждении результатов приведены собственные исследования реакций триарилсурьмы с карбоновыми кислотами, анализ данных ИК-спектроскопии полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Изучение реакций триарилсурьмы с различными окислителями и синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы

Представлено много научных работ, посвященных сурьмаорганическим соединениям и разработке методов их синтеза. Наиболее перспективными, с точки зрения синтеза, из реакций окисления триорганилсурьмы являются реакции, позволяющие получать целевой продукт – соединение пятивалентной сурьмы – в одну стадию. На строение полученного продукта оказывает влияние как природа окислителя, так и его концентрация. В данном литературном обзоре проведен анализ публикаций и научных статей, посвященных окислению триарильных соединений сурьмы с помощью различных окисляющих агентов. Ниже рассмотрены примеры окисления трехвалентной сурьмы различными окислителями.

1.1 Окисление триорганилсурьмы кислородом, пероксидами и другими органическими соединениями

Наиболее простым и доступным реагентом для окисления соединений сурьмы типа R_3Sb (схема 1.1), в том числе и разнолигандных (схема 1.2), до соответствующих оксидов является кислород воздуха [1]:

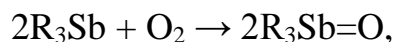


Схема 1.1

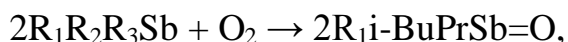


Схема 1.2

Таким способом были получены не только оксиды алифатических стибинов, но и соединения, имеющие галоген или цианогруппу в качестве заместителя у атома углерода (схема 1.3) [2]:

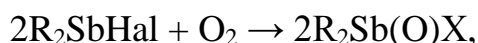


Схема 1.3

Были изучены реакции трехвалентной сурьмы с различными пероксидами. Так, трифенилсурьма окисляется пероксодисульфатом калия в водном растворе

ацетонитрила до оксида с температурой плавления 280 °С, который нерастворим в органических растворителях, и, по предположению авторов, имеет полимерное строение (схема 1.4) [3]:

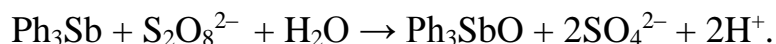


Схема 1.4

В случае окисления триарилсурьмы пероксидом водорода, были получены оксид Ar_3SbO ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) или дигидроксид $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Результат процесса окисления зависел от объема органического радикала у атома сурьмы [4, 5].

Для получения дигидрокситрифенилсурьмы трифенилсурьму окисляют пероксидом водорода в присутствии гидроксида калия. Выход конечного продукта достигает 90 %. Таким же образом можно получить дигидрокси-три-*n*-толилсурьму (схема 1.5) [1]:

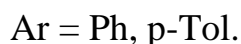
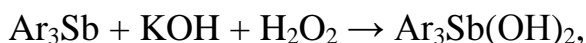


Схема 1.5

Также трифенилсурьма окисляется *трет*-бутилгидропероксидом, взятым в стехиометрическом количестве, с образованием оксида трифенилсурьмы, который олиго- и полимеризуется (схема 1.6) [6–8]:

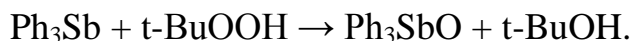


Схема 1.6

Окисление трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в инертном органическом растворителе при комнатной температуре приводит к образованию соответствующего продукта (схема 1.7) [9]:

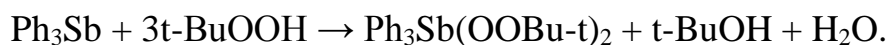


Схема 1.7

В присутствии избытка гидропероксида продуктами реакции являются достаточно устойчивые дипероксиды трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOBu-}t)_2$ и $(\text{Ph}_3\text{SbOOBu-}t)_2\text{O}$.

Возможна реакция окисления трифенилсурьмы π -комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу, которая протекает с образованием оксида трифенилсурьмы (схема 1.8) [10]:

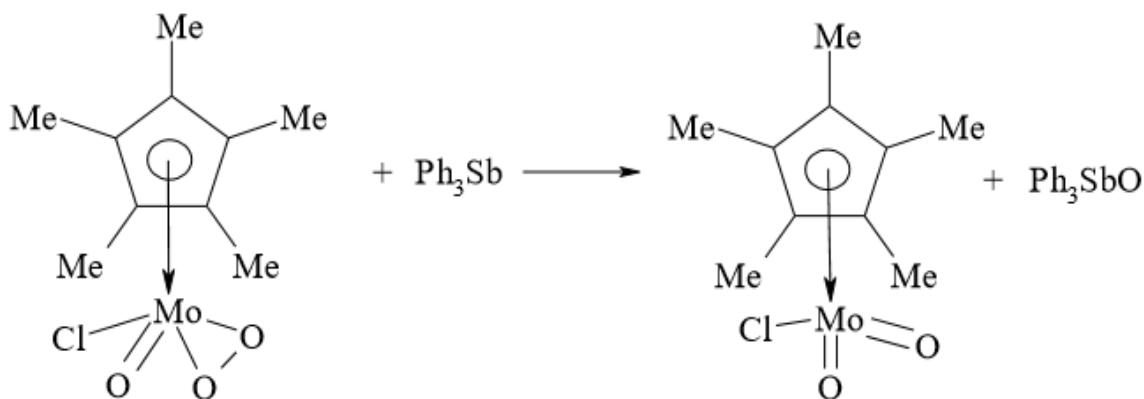


Схема 1.8

Согласно результатам исследований ряда авторов, хиноны также являются хорошими окислителями триарилсурьмы. Взаимодействие 1,4-бензохинона с трифенилсурьмой в растворе эфира, с последующей обработкой реакционной смеси хлороводородной кислотой, приводит к образованию дихлорида трифенилсурьмы (схема 1.9) [11]:

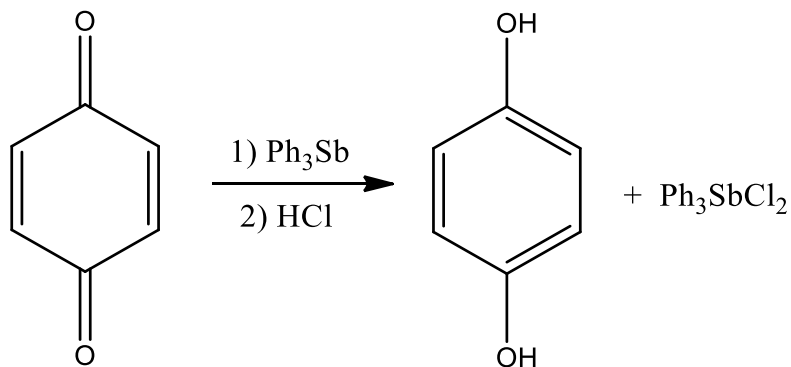


Схема 1.9

Трифенилсурьма окисляется *орто*-бензохинонами с образованием катехолатов трифенилсурьмы с выходом 99 %, причем данная реакция протекает уже при комнатной температуре с высокой скоростью (схема 1.10) [12]:

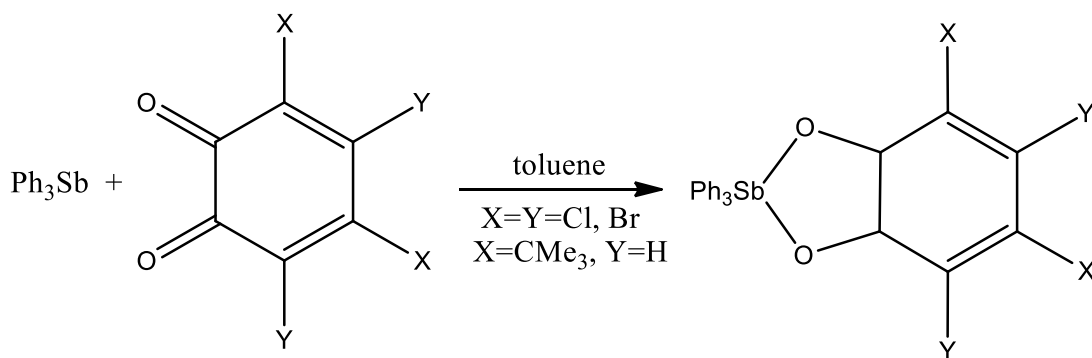


Схема 1.10

Взаимодействие трифенилсурьмы с тетраметил-1,2-диоксетаном в дейтерохлороформе при комнатной температуре приводит к образованию

комплекса, в котором остаток диоксетана выступает как бидентатный лиганд. Выход продукта составляет 77 % [13]. Часть диоксетана (23 %) в условиях проведения опыта разлагалась до ацетона. Стоит отметить, что количественный выход может быть достигнут только при добавлении большого избытка диоксетана (схема 1.11):

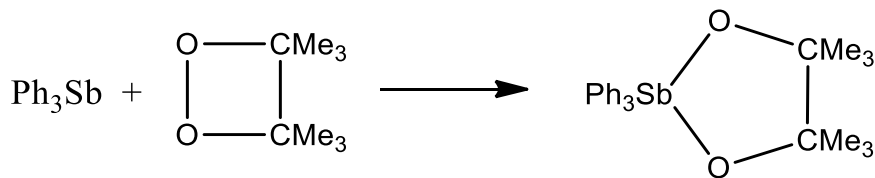


Схема 1.11

1.2 Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы по реакциям окислительного присоединения

Из литературных данных известно, что существуют различные способы получения дикарбоксилатов триорганилсурьмы. Например, при взаимодействии стехиометрических количеств трифенилсурьмы и азотной кислоты в растворе уксусного ангидрида происходит образование диацетата трифенилсурьмы при 0 °С [14]. Авторы считают, что сначала происходит окисление трифенилсурьмы азотной кислотой до оксида, который затем при взаимодействии с ангидридом превращается в диацетат трифенилсурьмы. Для подтверждения выдвинутой гипотезы была проведена реакция оксида трифенилсурьмы с уксусным ангидридом, итогом которой являлось образование диацетата трифенилсурьмы.

Оригинальный метод синтеза диацетата трифенилсурьмы с выходом 85 %, который заключается в нагревании раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода, был предложен Тепе с сотрудниками (схема 1.12) [15]:

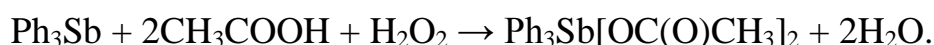


Схема 1.12

Известно, что окисление триарилсурьмы пероксидом водорода или *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот общей формулы $\text{RC}(\text{O})\text{OH}$, которые не содержат в радикале R потенциальных координирующих центров, приводит к образованию дикарбоксилатов триорганилсурьмы (схема 1.13) [16]:

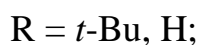
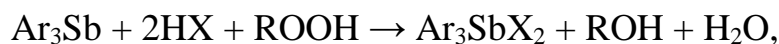
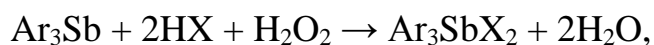


Схема 1.13

Взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми кислотами, 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 (схема 1.14) [17,18]:



$\text{Ar} = p\text{-Tol, Ph};$

$\text{X} = \text{CH}_3\text{COO, C}_2\text{H}_5\text{COO, Ph}.$

Схема 1.14

Авторы предполагают [17], что реакция идет в две стадии. На первой стадии образуется дигидроксид триарилсурьмы (схема 1.15). На второй стадии происходит замещение гидроксильных групп на кислотный остаток (схема 1.16):

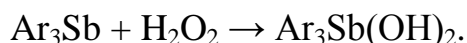


Схема 1.15

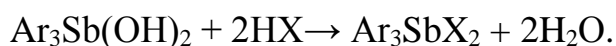
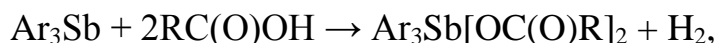


Схема 1.16

Как полагают авторы [19], при взаимодействии с триарилсурьмой карбоновые кислоты, содержащие один или более атомов галогена в α -положении, сами выступают в роли окислителей, реакция идёт в толуоле при температуре 100 °С (схема 1.17):



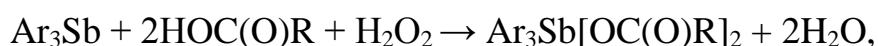
$\text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-Tol};$

$\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl, CH}_2\text{Br, CH}_2\text{F, CCl}_3, \text{CF}_3, 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.$

Схема 1.17

Для синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы ангидриды карбоновых кислот также могут быть использованы вместо них. Однако, в этом случае реакция протекает с меньшей скоростью.

По реакции окислительного присоединения при синтезе дикарбоксилатов триарилсурьмы использовались 2-нитробензойная и 2-метоксибензойная кислоты (схема 1.18) [20]:



$\text{Ar} = \text{Ph},$

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2, C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}.$

Схема 1.18

Бис(2-нитробензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы был получен при взаимодействии *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-нитробензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя. В молекуле полученного соединения во всех лигандах, которые окружают атом сурьмы, присутствуют *n*-донорные заместители (схема 1.19) [21]:

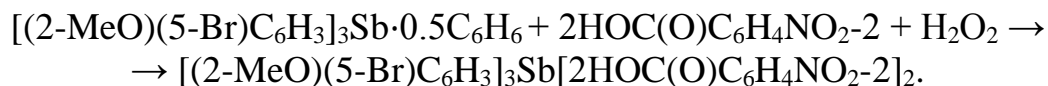


Схема 1.19

Дибензоат трифенилсурьмы был синтезирован в ходе реакции дибензоилпероксида с трифенилсурьмой при 60–80 °С (схема 1.20) [3]:



Схема 1.20

Использование тетраацетата свинца в качестве окислителя по отношению к триорганилсурьме (III) привело к образованию дикарбоксилатов триорганилсурьмы (схема 1.21) [22]:



Схема 1.21

По реакции окислительного присоединения были также синтезированы и другие дикарбоксилаты трифенилсурьмы общей формулы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}=\text{CH}_2$) [23]. В качестве окислителей выступали *трет*-бутилгидропероксид или пероксид водорода. Растворителем являлся диэтиловый эфир. В результате были получены высокие выходы конечного продукта (76–90 %) при комнатной температуре.

При мольном соотношении реагентов 1:1:1 в реакционной смеси сурьмаорганический продукт имеет строение $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. Данная реакция протекает только с участием салициловой кислоты с образованием *μ*-оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы] (схема 1.22) [24]:

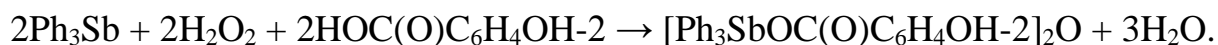


Схема 1.22

Образование соединения мостикового типа в данной реакции может быть предпочтительным, если принимать во внимание пространственные затруднения, которые обуславливает заместитель в *орто*-положении бензольного кольца карбоновой кислоты: между атомом водорода гидроксильной группы и атомом

кислорода карбонильной группы образуется внутримолекулярная водородная связь.

При использовании бромуксусной, пентафторбензойной кислот и пероксида водорода в качестве окислителя в результате реакции образуется дикарбоксилат трифенилсурьмы и оксид трифенилсурьмы (схема 1.23) [25]:

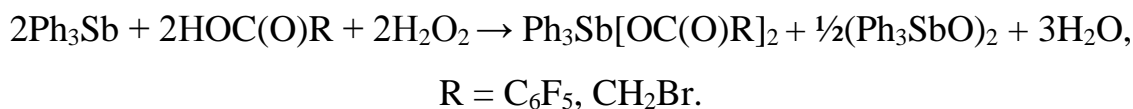


Схема 1.23

Вместо карбоновых кислот в реакциях окислительного присоединения могут выступать неорганические Н-кислоты (HBr, HCl и другие).

Установлено, что кислород воздуха также может выступать в роли окислителя. Так были получены *бис*(метилбензоаты) триарилсурьмы (толуол, 90 °С, 100 часов), однако, выход целевого продукта не превышал 40 % из-за медленной диффузии кислорода (схема 1.24) [25]:

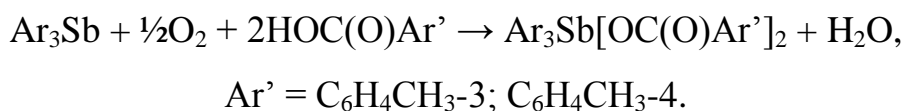


Схема 1.24

Была исследована реакция трифенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой в присутствии пероксида водорода (эфир, 20 °С, 12–18 часов). Результатом реакции являлось образование *бис*(дифенацилфосфината) трифенилсурьмы (схема 1.25) [26]:

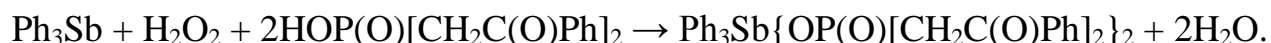


Схема 1.25

Таким образом, на наш взгляд наиболее перспективными реакциями получения дикарбоксилатов триарилсурьмы являются реакции окислительного присоединения, позволяющие получать целевой продукт в одну стадию. В качестве исходных соединений выступают триарильные соединения сурьмы и карбоновые кислоты. Окислителями в таких реакциях являются пероксиды неорганической (например, пероксид водорода) и органической (например, третбутилгидропероксид) природы. Растворителями служат преимущественно диэтиловый эфир и толуол. Взаимодействие триарилсурьмы с кислотами в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит к образованию продукта Ar_3SbX_2 независимо от природы кислоты, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях X, а также функциональных групп.

1.3 Синтез дикарбоксилатов триорганилсурьмы по реакциям замещения

Известны способы синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы по реакциям замещения. Так, Саксена с сотрудниками провели синтез соединений пятивалентной сурьмы общей формулы $R_3Sb[OC(O)R']_2$, где R – C_6F_5 , Ar, Me, R' – фенильная, замещенная фенильная, метильная или замещенная метильная группы [27]. Первый способ синтеза заключался в обработке дихлоридов триорганилсурьмы калиевыми или натриевыми солями карбоновых кислот в растворе бензола в присутствии каталитических количеств краун эфира (схема 1.26):

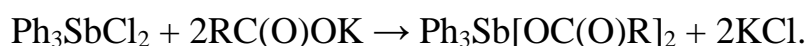


Схема 1.26

Второй способ синтеза включал в себя кипячение раствора дигалогенида триорганилсурьмы и карбоновой кислоты в бензоле в присутствии триэтиламина (схема 1.27):

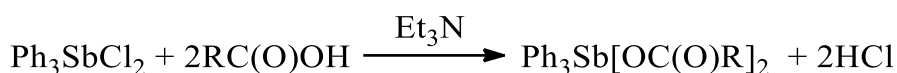


Схема 1.27

Стоит отметить, что выходы сурьмаорганических производных, которые были получены вторым способом, были значительно выше, чем те, которые были получены первым способом [27].

Взаимодействие карбоновых кислот с дигидроксидом триорганилсурьмы, а именно муравьиной кислоты, может также привести к формированию дикарбоксилатов триорганилсурьмы (V), при этом происходит отщепление молекул воды (схема 1.28):

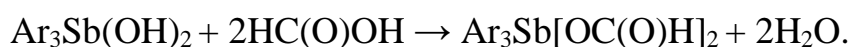


Схема 1.28

1.4 Строение дикарбоксилатов трифенилсурьмы

Были изучены данные РСА для дикарбоксилатов трифенилсурьмы. Во всех охарактеризованных структурах дикарбоксилатов трифенилсурьмы атом сурьмы имеет координацию тригональной бипирамиды с аксиально расположенными лигандами (рисунок 1.1). Карбоксилатные лиганды проявляют бидентатные свойства: расстояние между карбонильным атомом кислорода и атомом сурьмы $Sb \cdots O(=C)$ меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов и составляют 2,664–3,231 Å.

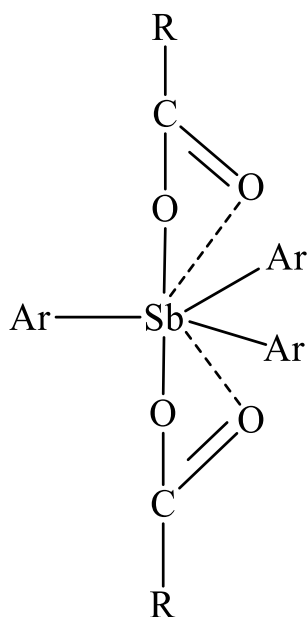


Рисунок 1.1 – Схематичное представление строения молекулы дикарбоксилатов триарилсурьмы

Наличие внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ подтверждается выравниванием длин связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах (разность значений длин данных связей не превышает $0,09 \text{ \AA}$) [16].

Карбоксилатные заместители имеют *цис*-ориентацию относительно фрагмента Ph_3Sb , причем один из экваториальных углов $\text{C}-\text{Sb}-\text{C}$ со стороны контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ значительно больше двух других углов, что ведет к уменьшению последних. В карбоксилатах трифенилсурьмы значения расстояний $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ определяет природа радикала.

Увеличение данного расстояния наблюдается в соединениях, в которых радикал R карбоксилатного заместителя содержит электроноакцепторные заместители. Например, максимальные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}$ ($3,209\text{--}3,231 \text{ \AA}$) наблюдаются в *бис*(трифторацетате) трифенилсурьмы, а минимальное – в дициннамате трифенилсурьмы – $2,664 \text{ \AA}$ [16]. Увеличение расстояний между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода сопровождается уменьшением экваториального угла со стороны контактов.

Таким образом, бидентантные свойства лигандов проявляются в различной степени и могут быть оценены асимметрией координации карбоксильной группы на атоме сурьмы.

Дополнительная координация атома Sb особым образом осуществляется в соединении $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2]_2$. Одна карбоксилатная группа связывается с центральным атомом сурьмы через атомы кислорода, а вторая – через атом кислорода и атом азота [28].

Из найденных данных можно сделать вывод, что координационный полиэдр атома сурьмы зависит от силы внутримолекулярных взаимодействий: при их упрочнении в молекулах дикарбоксилатов трифенилсурьмы наблюдается более

сильное искажение тригонально-бипирамидальной координации центрального атома (происходит увеличение экваториального угла), и, наоборот, при незначительных взаимодействиях координация атома Sb имеет правильную форму (различия в экваториальных углах менее заметны) [25].

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно литературному обзору, наиболее эффективным методом синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы являются реакции окислительного присоединения. В данных реакциях используются как органические, так и неорганические пероксиды. Одной из задач, которые стояли перед нами, являлось установление влияния природы окислителя и карбоновых кислот на протекание реакций и выход целевого продукта.

Триарильные производные сурьмы смешивали с карбоновой кислотой, растворяли в диэтиловом эфире, а затем по каплям добавляли окислитель. Мольное соотношение реагентов 1:2:1, как нами было установлено, все реакции протекали по схеме 2.1:

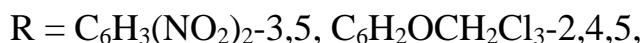
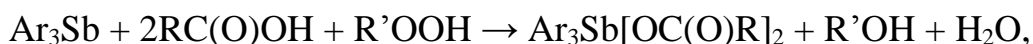


Схема 2.1

Нами были синтезированы следующие дикарбоксилаты:

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ – бис-(3,5-динитробензоат) трифенилсурьмы (**1**)

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2$ – бис-(2,4,5-трихлорфеноксиацетат) трифенилсурьмы (**2**)

$o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ – бис-(3,5-динитробензоат) три-(*o*-толил)сурьмы (**3**)

$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ – бис-(3,5-динитробензоат) три-(*m*-толил)сурьмы (**4**)

$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ – бис-(3,5-динитробензоат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**5**)

$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2$ – бис-(2,4,5-трихлорфеноксиацетат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**6**)

$o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2$ – бис-(2,4,5-трихлорфеноксиацетат) три-(*o*-толил)сурьмы (**7**)

$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2$ – бис-(2,4,5-трихлорфеноксиацетат) три-(*m*-толил)сурьмы (**8**)

Соединения **2,3,4** были перекристаллизованы из смеси изопропилового спирта и бензола (4:2), соединение **5** было перекристаллизовано из смеси бензола и гептана (5:1), а кристаллы соединения **1** выпадали непосредственно из эфирного раствора. Попытка перекристаллизовать соединения **7** и **8** не привела к желаемому результату.

Соединения **1-6** представляют собой кристаллические устойчивые на воздухе вещества. Соединения **7, 8** получены в виде масла. Полученные кристаллы имели

окраску желтого или оранжевого цвета различной насыщенности. Соединения **5** и **6** не удалось получить с использованием *трет*-бутилгидропероксида, так как из реакционной смеси были выделены исходные соединения.

В таблице 2.1 приведены температуры плавления и выход синтезированных кристаллических соединений.

Таблица 2.1 – Температуры плавления и выход синтезированных соединений

№	Соединение	Окислитель	T _{пл} , °С	Выход, %
1	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-3,5}] ₂	H ₂ O ₂	202	96
		<i>t</i> -BuOH	203	90
2	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₂ OCH ₂ Cl _{3-2,4,5}] ₂	H ₂ O ₂	107	89
		<i>t</i> -BuOH	107	87
3	<i>o</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-3,5}] ₂	H ₂ O ₂	227	85
		<i>t</i> -BuOH	224	74
4	<i>m</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-3,5}] ₂	H ₂ O ₂	129	80
		<i>t</i> -BuOH	132	72
5	(5-Br-2-MeOC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-3,5}] ₂	H ₂ O ₂	129*	75
6	(5-Br-2-MeOC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₂ OCH ₂ Cl _{3-2,4,5}] ₂	H ₂ O ₂	108	96
7	<i>o</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₂ OCH ₂ Cl _{3-2,4,5}] ₂	H ₂ O ₂	масло	79
		<i>t</i> -BuOH	масло	76
8	<i>m</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₂ OCH ₂ Cl _{3-2,4,5}] ₂	H ₂ O ₂	масло	64
		<i>t</i> -BuOH	масло	66

* – плавится с разложением

Из таблицы 2.1 следует, что природа окислителя влияет на выход целевого продукта: как правило, при использовании пероксида водорода выход был больше.

Нами были проанализированы выходы дикарбоксилатов триарилсурьмы с разными арильными заместителями. Выходы производных 3,5-динитробензойной кислоты (соединения **1,3, 4, 5**) закономерно уменьшаются с увеличением объёма арильного заместителя у атома сурьмы.

Были рассмотрены ИК-спектры синтезированных дикарбоксилатов триарилсурьмы для идентификации полученных продуктов. Спектры достаточно сложные, но в связи с тем, что карбонильные полосы являются характеристическими и обнаружить их достаточно просто, анализ спектров облегчается.

Для корректного отнесения полос поглощения в ИК-спектрах нами были записаны спектры чистых кислот, используемых для синтеза. В ИК-спектрах 3,5-динитробензойной кислоты полоса колебания карбонильной группы находится в

области 1701 см^{-1} , в спектре 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты – в области 1743 см^{-1} .

В таблице 2.2 представлены ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связи C=O.

Таблица 2.2 – ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связи C=O

№	Соединение	$\nu(\text{C=O})$
1	$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	1660
2	$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3-2,4,5]_2$	1678
3	<i>o</i> - $\text{Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	1662
4	<i>m</i> - $\text{Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	1681
5	$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	1676
6	$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3-2,4,5]_2$	1743

Смещение характеристических полос карбонильной группы происходит в сторону низкочастотной области в спектре всех рассматриваемых соединений. Смещение составляет: 41 см^{-1} (**1**), 39 см^{-1} (**3**), 14 см^{-1} (**4**), 25 см^{-1} (**5**).

В спектре 3,5-динитробензойной кислоты полоса колебаний нитрогруппы является характеристической. Она присутствует как в самой кислоте, так и в синтезированных нами соединениях. Как следует из литературных данных, асимметричные колебания нитрогруппы находятся в области $1560 - 1500\text{ см}^{-1}$, симметричные – $1356 - 1340\text{ см}^{-1}$ [30]. В спектре кислоты полоса асимметричных колебаний нитрогруппы расположена в области $\nu_{\text{NO}}^{\text{as}} 1543\text{ см}^{-1}$, симметричных – в области $\nu_{\text{NO}}^{\text{s}} 1348\text{ см}^{-1}$. Мы наблюдали аналогичные полосы в синтезированных продуктах в интервале $1541 - 1544\text{ см}^{-1}$ для асимметричных колебаний и $1344 - 1342\text{ см}^{-1}$, иными словами они смещаются незначительно, из чего следует, что влияние арильного заместителя на положение данных групп отсутствует.

В спектрах исследуемых соединений присутствует интенсивная полоса поглощения в области $443 - 503\text{ см}^{-1}$, которая относится к колебаниям Sb–C [3]. Полосы поглощения при $419 - 424\text{ см}^{-1}$ характеризуют колебания связей Sb–O [29]. В таблице 2.3 представлены ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связей Sb–C и Sb–O.

Таблица 2.3 – ИК-спектры дикарбоксилатов триарилсурьмы в области валентных колебаний связей Sb–C и Sb–O

№	Соединение	$\nu(\text{Sb-C})$	$\nu(\text{Sb-O})$
1	$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	460	420
2	$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3-2,4,5]_2$	459	–

3	$o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	486	424
4	$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	501	424
	$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	503	424
5	$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$	445	422
6	$(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2$	443	—

Далее приведены ИК-спектры полученных дикарбоксилатов триарилсурьмы.

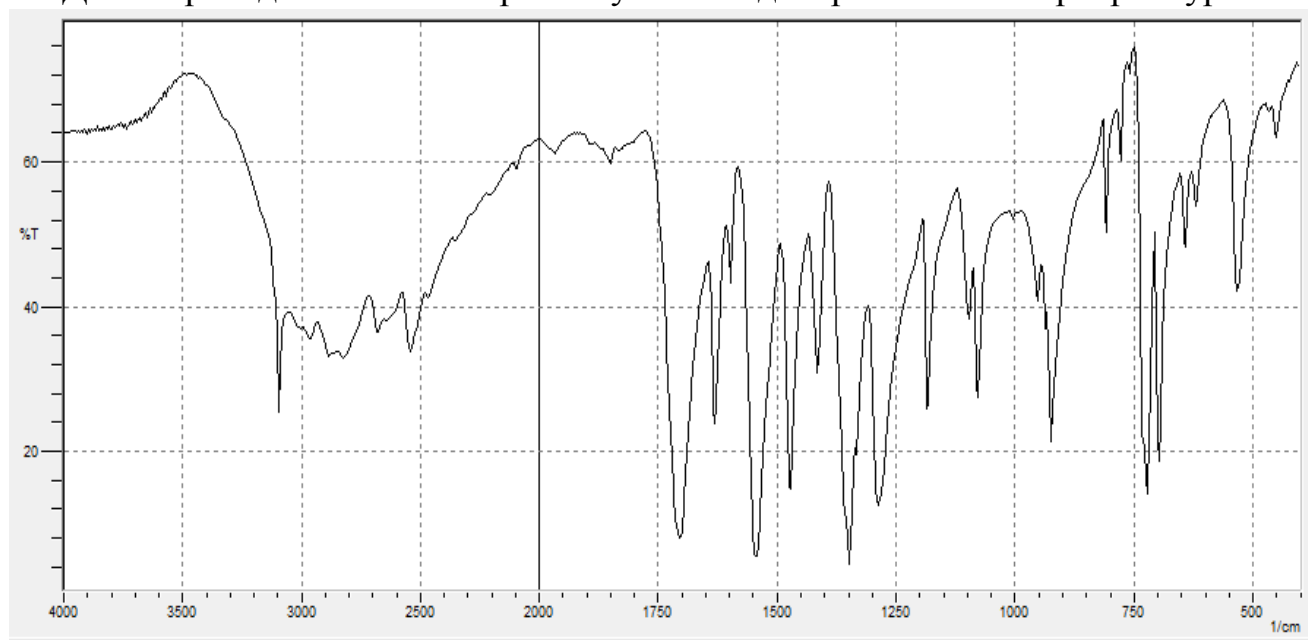


Рисунок 2.1 – ИК-спектр 3,5-динитробензойной кислоты

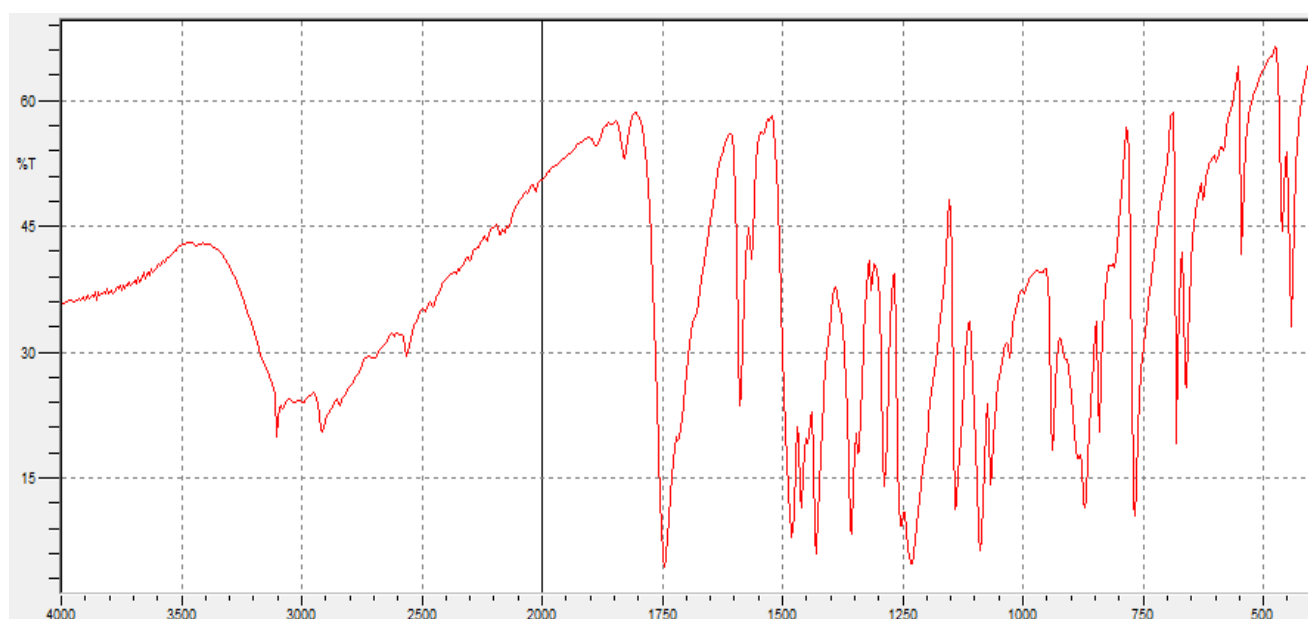


Рисунок 2.2 – ИК-спектр 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты

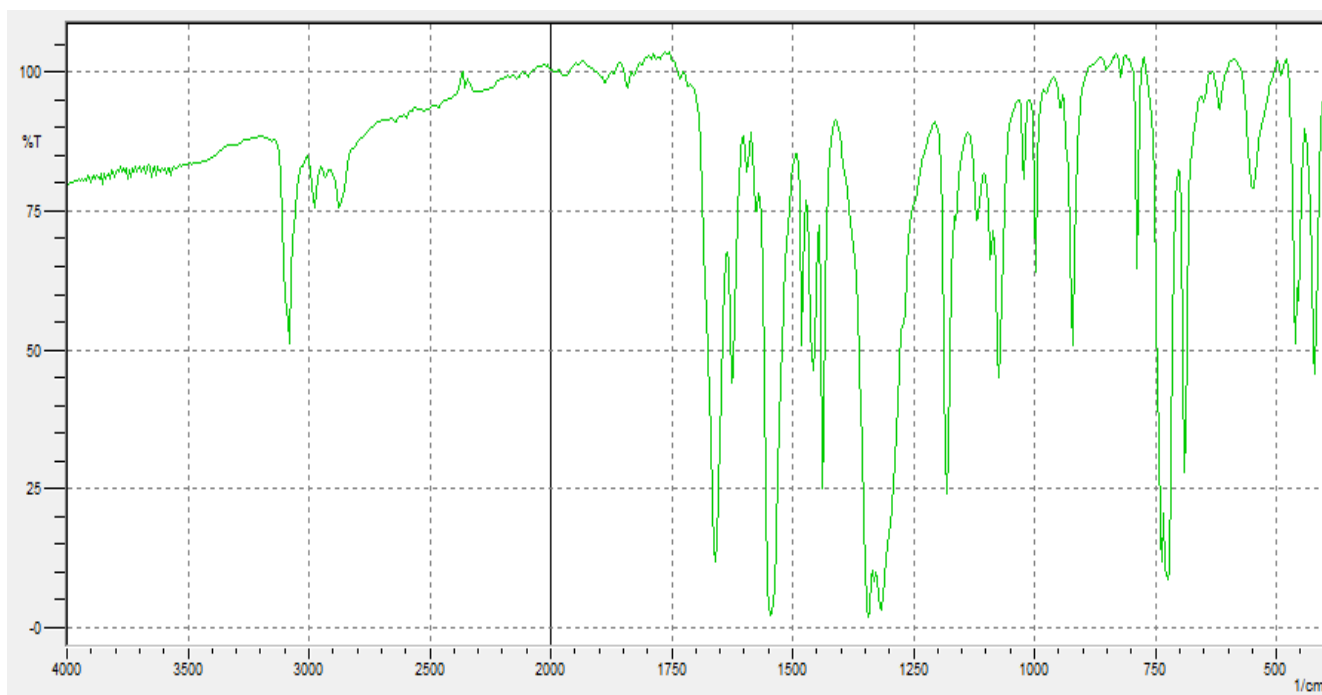


Рисунок 2.3 – ИК-спектр *бис*-(3,5-динитробензоата) трифенилсурьмы

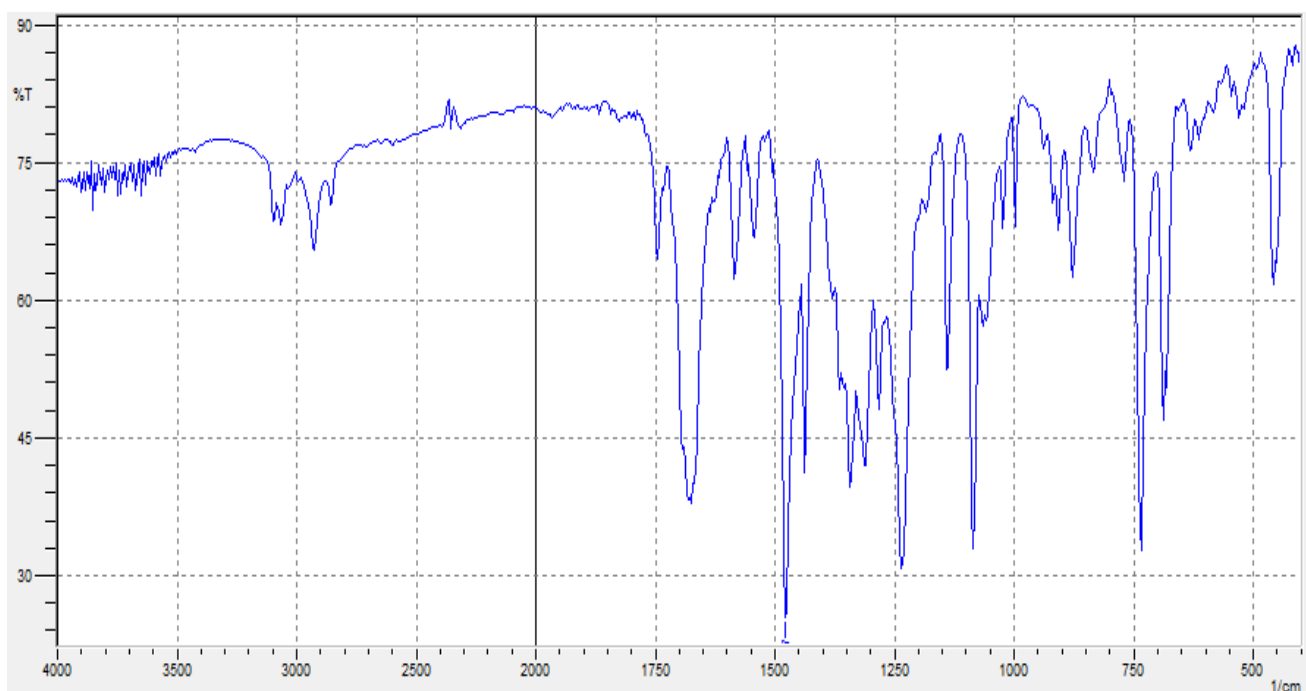


Рисунок 2.4 – ИК-спектр *бис*-(2,4,5-трихлороксиацетата) трифенилсурьмы

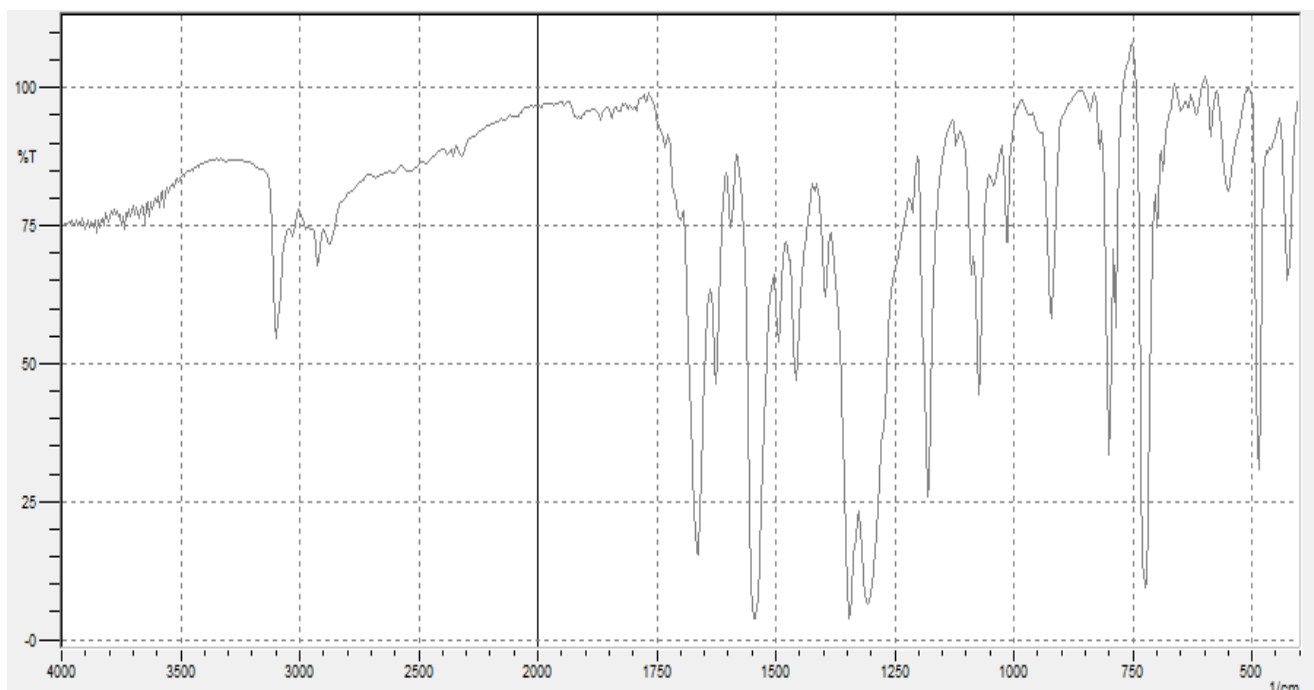


Рисунок 2.5 – ИК-спектр *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*о*-толил)сурьмы

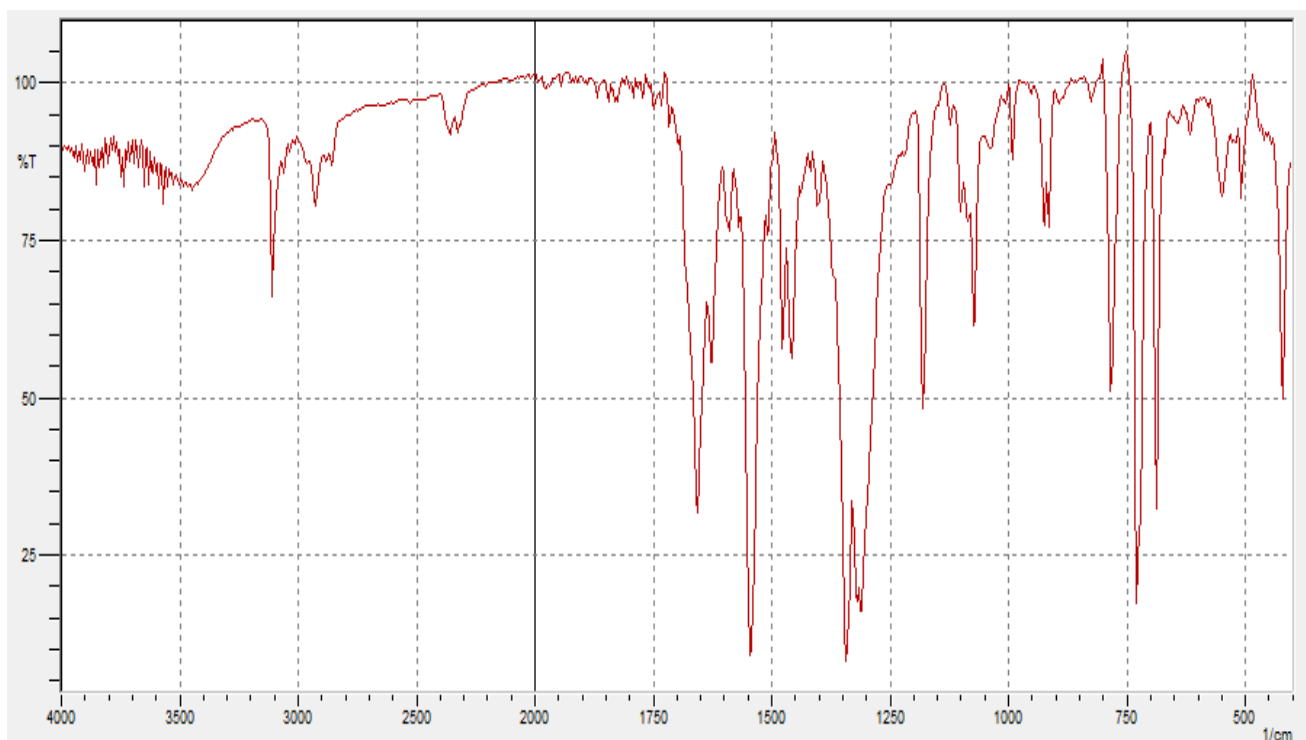


Рисунок 2.6 – ИК-спектр *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*м*-толил)сурьмы

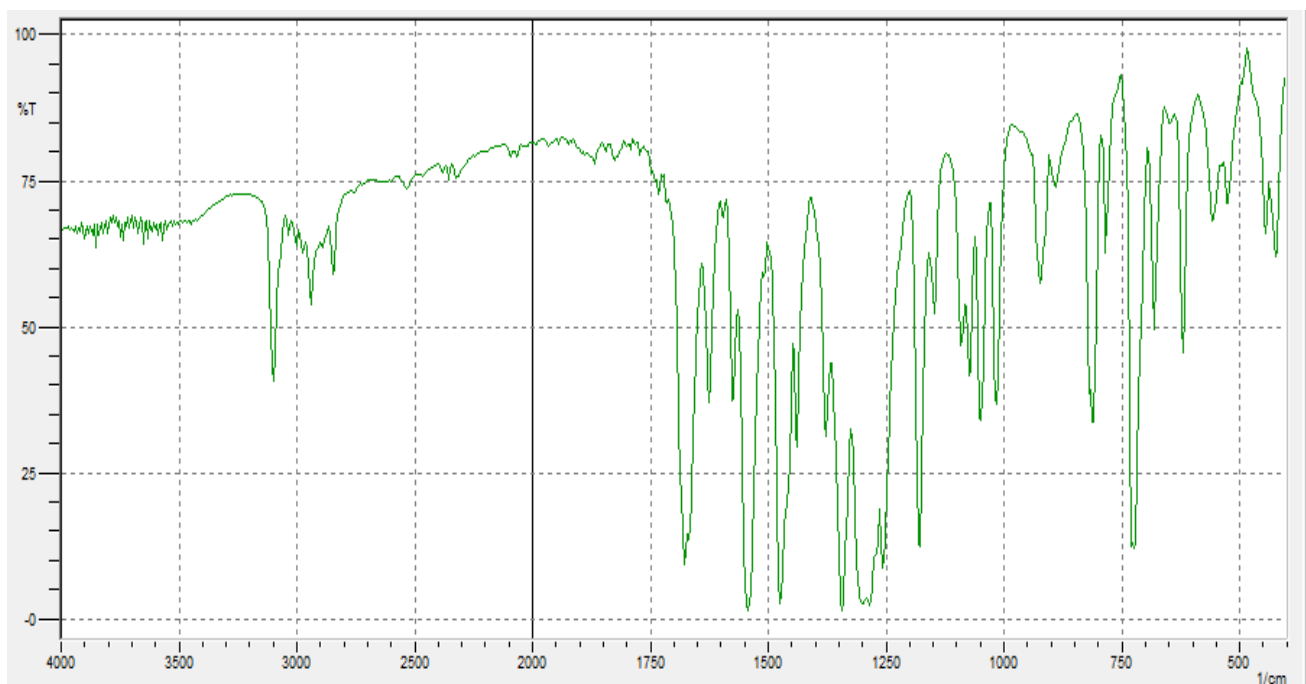


Рисунок 2.7 – ИК-спектр *бис*-(3,5-динитробензоата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы

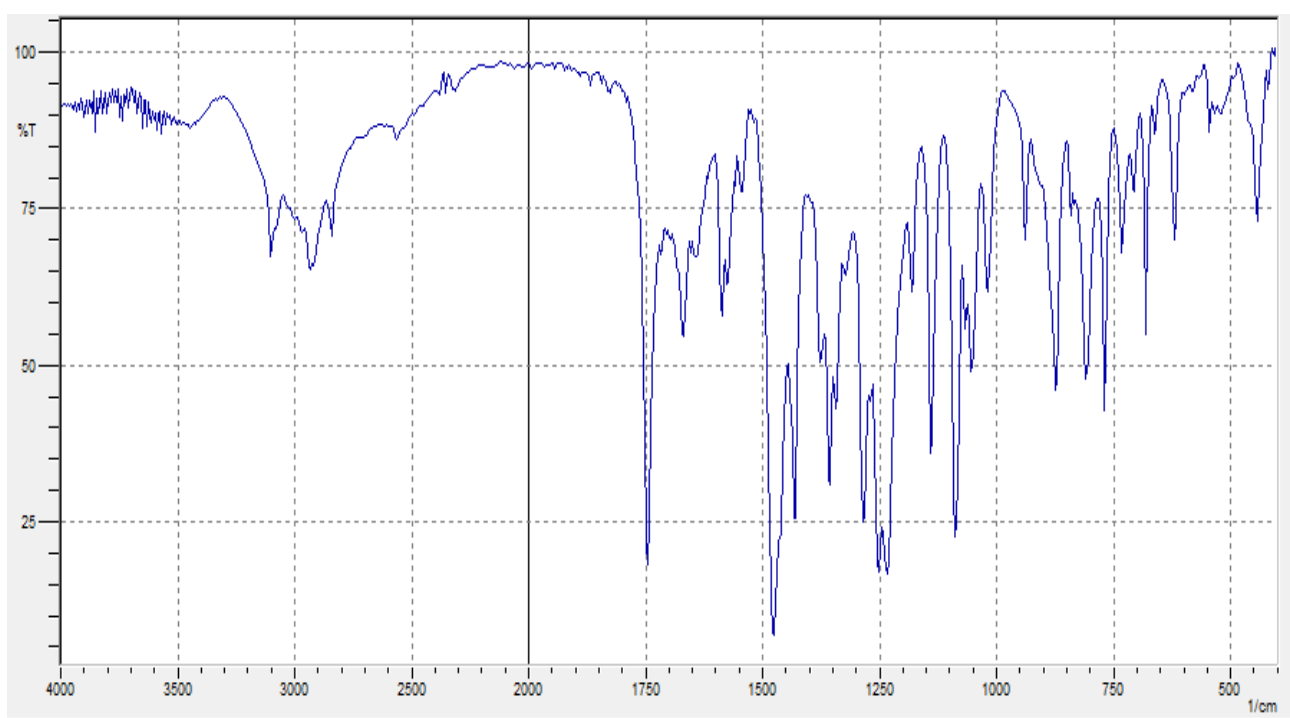


Рисунок 2.8 – ИК-спектр *бис*-(2,4,5-трихлорфеноксиацетата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение температур плавления полученных соединений было проведено на приборе Melting Point Apparatus SMP30.

ИК-спектры были сняты на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000-400 см⁻¹. Твердые образцы готовили в таблетках KBr.

Синтез дикарбоксилатов триарилсурьмы был осуществлён по реакции окислительного присоединения. Исходными соединениями сурьмы являлись трифенилсурьма, три-(*o*-толил)сурьма, три-(*m*-толил)сурьма, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма.

Синтез трифенилсурьмы (Ph₃Sb) осуществлялся из трёххлористой сурьмы и фениллития в эфире. T_{пл} 50 °C

Синтез три-(*o*-толил)сурьмы (*o*-Tol₃Sb) осуществлялся из трёххлористой сурьмы и (*o*-толил)лития в эфире. T_{пл} 103 °C

Синтез три-(*m*-толил)сурьмы (*m*-Tol₃Sb) осуществлялся из трёххлористой сурьмы и (*m*-толил)лития в эфире. T_{пл} 63 °C

Синтез *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы ((5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb) осуществлялся литированием пара-броманизола фениллитием при комнатной температуре в эфире. Образующийся продукт вводили в реакцию с трёххлористой сурьмой. T_{пл} 198 °C.

Исходными карбоновыми кислотами служили:

- 3,5-динитробензойная кислота: T_{пл} 395 °C

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3091, 2542, 1701, 1631, 1597, 1543, 1471, 1415, 1348, 1286, 1182, 1097, 1078, 950, 923, 808, 777, 723, 698, 642, 619, 532, 461

- 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота: T_{пл} 156 °C

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1826, 1743, 1587, 1562, 1479, 1458, 1429, 1355, 1340, 1286, 1251, 1230, 1138, 1089, 1066, 937, 871, 840, 767, 680, 659, 543, 460, 441

Окислители: *трет*-бутилгидропероксид и пероксид водорода.

Растворителем в данных реакциях являлся диэтиловый эфир.

Синтез Ph₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ (**1**).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) трифенилсурьмы и 0,36 г (1,7 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,093 г (0,85 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Получили 0,659 г (96 %) бледно-жёлтых кристаллов игольчатой формы *бис*-(3,5-динитробензоата) трифенилсурьмы с T_{пл} 202 °C.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080, 2974, 2872, 1660, 1624, 1593, 1575, 1543, 1481, 1458, 1436, 1342, 1317, 1180, 1118, 1089, 1072, 1022, 997, 920, 786, 736, 723, 688, 617, 545, 460, 420

Синтез $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ (1).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) трифенилсурьмы и 0,36 г (1,7 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты, добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,109 г (0,85 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Получили 0,667 г (90 %) бледно-жёлтых кристаллов игольчатой формы *бис*-(3,5-динитробензоата) трифенилсурьмы с $T_{\text{пл}}$ 203 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 2974, 2872, 1660, 1624, 1593, 1575, 1544, 1480, 1457, 1436, 1342, 1317, 1180, 1118, 1089, 1072, 1022, 997, 920, 786, 736, 723, 688, 617, 545, 460, 420

Синтез $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3-2,4,5]_2$ (2).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) трифенилсурьмы и 0,43 г (1,68 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,093 г (0,85 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученную массу перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта с бензолом (4:2). Получили 0,577 г (89 %) кристаллов кремового цвета *бис*-(2,4,5-трихлорфеноксиацетата) трифенилсурьмы с $T_{\text{пл}}$ 107 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3091, 3062, 2924, 2852, 1745, 1693, 1585, 1543, 1477, 1436, 1342, 1311, 1280, 1234, 1138, 1083, 1022, 997, 918, 906, 877, 833, 769, 734, 686, 680, 631, 459

Синтез $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_3-2,4,5]_2$ (2).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) трифенилсурьмы и 0,43 г (1,68 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,109 г (0,85 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученные кристаллы перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта с бензолом (4:2). Выход продукта *бис*-(2,4,5-трихлорфеноксиацетата) трифенилсурьмы составил 0,565 г (87 %) с $T_{\text{пл}} = 107$ °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3091, 3062, 2924, 2853, 1745, 1681, 1585, 1543, 1475, 1436, 1342, 1311, 1282, 1234, 1139, 1083, 1022, 997, 918, 906, 877, 833, 769, 734, 686, 680, 630, 459

Синтез $o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ (3).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-(*о*-толил)сурьмы и 0,32 г (1,52 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,083 г (0,76 ммоль) пероксида (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного

испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученные кристаллы перекристалizовывали из смеси изопропилового спирта с бензолом (4:2). Получили 0,492 г (85 %) бледно-жёлтых пластин *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*о*-толил)сурьмы с $T_{пл}$ 227 °С.

ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 3095, 2922, 2873, 1662, 1625, 1593, 1541, 1492, 1456, 1394, 1344, 1303, 1180, 1087, 1072, 1039, 1012, 920, 819, 798, 783, 723, 698, 684, 586, 549, 486, 424

Синтез *о*- $Tol_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_{2-3,5}]_2$ (**3**).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) три-(*о*-толил)сурьмы и 0,36 г (1,7 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты, добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,109 г (0,85 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Получили 0,511 г (74 %) бледно-оранжевых кристаллов *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*о*-толил)сурьмы с $T_{пл}$ 224 °С.

ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 3095, 2970, 2922, 2873, 1662, 1625, 1593, 1541, 1492, 1460, 1394, 1344, 1302, 1211, 1180, 1118, 1073, 1039, 1013, 920, 819, 798, 784, 723, 698, 617, 586, 553, 530, 486, 424

Синтез *т*- $Tol_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_{2-3,5}]_2$ (**4**).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-(*т*-толил)сурьмы и 0,32 г (1,52 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,083 г (0,76 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученные кристаллы перекристалizовывали из смеси изопропилового спирта с бензолом (4:2). Получили 0,608 г (80 %) бледно-жёлтых пластин *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*т*-толил)сурьмы с $T_{пл}$ 129 °С.

ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 3097, 3053, 2872, 1681, 1670, 1624, 1591, 1543, 1473, 1458, 1342, 1311, 1294, 1176, 1074, 989, 920, 819, 783, 779, 725, 686, 615, 553, 501, 424

Синтез *т*- $Tol_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_{2-3,5}]_2$ (**4**).

К смеси 0,3 г (0,85 ммоль) три-(*т*-толил)сурьмы и 0,36 г (1,7 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты, добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,109 г (0,85 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Получили 0,678 г (72 %) бледно-оранжевых кристаллов *бис*-(3,5-динитробензоата) три-(*т*-толил)сурьмы с $T_{пл}$ 132 °С.

ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 3097, 3053, 2872, 1681, 1668, 1624, 1591, 1543, 1473, 1458, 1344, 1313, 1294, 1176, 1074, 991, 920, 819, 779, 769, 725, 686, 617, 553, 503, 424

Синтез (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ (5).

К смеси 0,2 г (0,29 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и 0,12 г (0,58 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,033 г (0,29 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученные кристаллы перекристалizовывали из смеси бензола с гептаном (5:1). Получили 0,208 г (65 %) оранжевых кристаллов *бис*-(3,5-динитробензоата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с $T_{пл}$ 129 °C с разложением.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3093, 2999, 2937, 2841, 1676, 1624, 1573, 1541, 1473, 1438, 1377, 1344, 1255, 1178, 1147, 1089, 1072, 1049, 1016, 921, 812, 783, 725, 682, 621, 555, 524, 445, 422

Синтез (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[OC(O)C₆H₂OCH₂Cl_{3-2,4,5}]₂ (6).

К смеси 0,2 г (0,29 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и 0,15 г (0,58 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты, добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,053 г (0,29 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Получили 0,345 г (96 %) бледно-оранжевых кристаллов *бис*-(2,4,5-трихлорфеноксиацетата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с $T_{пл}$ 108 °C.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3099, 2933, 2837, 1745, 1670, 1587, 1573, 1543, 1475, 1431, 1375, 1355, 1342, 1284, 1251, 1234, 1180, 1139, 1085, 1066, 1053, 1018, 939, 873, 840, 808, 767, 731, 705, 680, 661, 619, 543, 443, 421

Синтез *o*-Tol₃Sb[OC(O)C₆H₂OCH₂Cl_{3-2,4,5}]₂ (7).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-*o*-толилсурьмы и 0,39 г (1,52 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,083 г (0,73 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученную маслянистую массу перекристалizовывали из смеси бензола и гептана (5:1), затем из смеси изопропилового спирта и бензола (4:2). Получили маслянистый продукт, выход составил 0,501 г (79 %).

Синтез *o*-Tol₃Sb[OC(O)C₆H₂OCH₂Cl_{3-2,4,5}]₂ (7).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-(*o*-толил)сурьмы и 0,39 г (1,52 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,097 г (0,73 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом

бумаги. Полученную маслянистую массу перекристалizовывали из смеси бензола и гептана (5:1), затем из смеси изопропилового спирта и бензола (4:2). Получили маслянистый продукт, выход составил 0,523 г (76 %).

Синтез $m\text{-ToI}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_{3-2,4,5}]_2$ (8).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-(*m*-толил)сурьмы и 0,39 г (1,52 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,083 г (0,73 ммоль) пероксида водорода (30%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученную маслянистую массу перекристалizовывали из смеси бензола и гептана (5:1), затем из смеси изопропилового спирта и бензола (4:2). Получили маслянистый продукт, выход составил 0,440 г (64 %).

Синтез $m\text{-ToI}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}_{3-2,4,5}]_2$ (8).

К смеси 0,3 г (0,76 ммоль) три-(*m*-толил)сурьмы и 0,39 г (1,52 ммоль) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты добавили 25 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали до полного растворения, затем по каплям прибавляли 0,097 г (0,73 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (70%-ный водный раствор). Смесь оставили для медленного испарения растворителя, предварительно закрыв стакан листом бумаги. Полученную маслянистую массу перекристалizовывали из смеси бензола и гептана (5:1), затем из смеси изопропилового спирта и бензола (4:2). Получили маслянистый продукт, выход составил 0,453 г (66 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведённых исследований в работе сделаны следующие выводы:

1) установлено, что как пероксид водорода, так и трет-бутилгидропероксид эффективны как окислители в синтезе дикарбоксилатов триарилсурьмы. Но при наличии объемных заместителей с координирующими центрами, создающими стерические препятствия, *трет*-бутилгидропероксид не окисляет триарильные соединения сурьмы;

2) с увеличением объема арильного радикала при атоме сурьмы выход дикарбоксилатов триарилсурьмы несколько снижается;

3) в ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы наблюдается смещение карбонильной полосы по сравнению с ИК-спектром чистой кислоты в низкочастотную область спектра, что, очевидно, объясняется увеличением длины связи С=О карбонильной группы за счёт внутримолекулярной координации атома кислорода на атом сурьмы. Смещение карбонильной полосы зависит от природы арильного радикала. Положение полосы колебаний связи Sb–С не зависит от природы кислоты и определяется только строением арильного радикала при атоме сурьмы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков. – М.: Изд-во «Наука», 1976. – 483 с.
- 2 Mirbach, M. Organoantimony Compounds: Compounds of Pentavalent Antimony with Three, Two and One Sb–C Bonds / M. Mirbach. – New York: Springer, 2013. – V. 5. – 407 p.
- 3 Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1982. – V. 14, N 12. – P. 1315–1324.
- 4 Ruther, R. Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekül-Strukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – Bd. 539, N 8. – P. 110–126.
- 5 Westhoff, T. Synthesis of tris(2,4,6-trimethylphenyl) hydroxoantimony carboxylates. Crystall structure of tris(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxoantimony 1-adamantylcarboxylate / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // *J. Organometal. Chem.* – 1988. – V. 348, N 2. – P. 185–191.
- 6 Hiatt, R. The reaction of Hydroperoxides with Triphenylarsine and Triphenylstibine / R. Hiatt, C. McColeman, G.R. Howe // *Canad. J. Chem.* – 1975. – V. 53, N 4. – P. 559–563.
- 7 Цветков, В.Г. Термохимия реакции трифенилфосфора, -мышьяка и -сурьмы с гидроперекисью третичного бутила / В.Г. Цветков, Ю.А. Александров, В.Н. Глушакова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1980. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 256–258.
- 8 Razuvaev, G.A. Reactions of Organometallic Compounds with Organic Peroxides / G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov, T.G. Brilkina // *In: Organic Peroxides.* – N. Y. J. Willey and Sons. – 1972. – V. 3. – P. 141–270.
- 9 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.
- 10 Faller, J.W. Reactions and properties of oxo- and peroxy- derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl)-molybdenum and tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 368, N 1. – P. 45–56.
- 11 Alberola, A. The reaction of p-quinones with triphenylstibine / A. Alberola, A.M. Gonzalez, F.J. Pulido // *Rev. Roum. Chim.* – 1984. – V. 29, N 5. – P. 441–446.

- 12 Chen, C.H. Tetraarylbutyldimethylantimony – a new Sb source for Low-temperature organometallic vapor phase epitaxial growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61, N 2. – P. 204–206.
- 13 Baumstark, A.L. Insertion reaction of triphenylarsine and triphenylantimony with tetramethyl-1,2-dioxetane: preparation of 2,2-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-2,2,2-triphenyl-1,3,2-dioxarsolane and – dioxastibolane / A.L. Baumstark, M.E. Laandis, P.J. Brooks // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44, N 24. – P. 4251–4253.
- 14 Maccarone E. Reactivity of triphenyl derivatives of group VA elements towards nitric acid / E. Maccarone, A. Passerini, R. Passerini, G. Tassone // *Gazz. Chim. Ital.* – 1989. – V. 119, N 10. – P. 545–548.
- 15 Thepe, T.C. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonyldiacetate and pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // *Ohio J. Sci.* – 1977. – V. 77, N 3. – P. 134–135.
- 16 Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, p-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
- 17 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.
- 18 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. Пушили, А.В. Герасименко // *Координационная химия.* – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
- 19 Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylsarsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18A, N 6. – P. 515–516.
- 20 Шарутин, В.В. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В. В. Шарутин и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.* – 2011. – Вып. 6. – № 33 (250). – С. 47–60.
- 21 Шарутин, В.В. Синтез и особенности строения бис(2-нитробензоата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.

- 22 Лодочников, В.И. Изучение реакционной способности соединений ArPbX_3 . Взаимодействие с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // Журн. общ. химии. – 1964. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 946–949.
- 23 Гушин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе: диссертация ... доктора хим. наук / А.В. Гушин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
- 24 Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Hal}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{OAr}$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – №11. – С. 13–22.
- 25 Пакурина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра химических наук / А.П. Пакурина. – Иркутск: Иркутский институт химии, 2006. – 323 с.
- 26 Шарутин, В.В. Синтез и строение дифенацилфосфинаттетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 421–425.
- 27 Saxena A.K. Perfluorophenylantimony acetates (I): synthetic and spectroscopic studies (UV, IR proton and ^{19}F NMR) of some new tris(pentafluorophenyl)antimony (V) diacetates. / A.K. Saxena, A. Ranjan, P.S. Venkaramani // Fluor.Chem. – 1993. – V. 64, N 1–2. P. 107–115.
- 28 Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsaure und 2-Pyridinlessigsaeure. Kristall- und Molekulstrukturen von $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}-2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ und $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-2-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1990. – Bd. 582. – P. 37–50.
- 29 Gupta, A. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: crystal and molecular structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ONC}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – N 21. – P. 2387–2392.
- 30 Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во «Мир», 1971. – С. 468–570.