

**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, к.х.н., инж.-исслед.

\_\_\_\_\_ Д.А. Жеребцов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ О.К. Шарутина

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Взаимодействие триарильных соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**ЮУрГУ – 04.03.01. 2017. 13-440-1413. ВКР**

**Руководитель** д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ О.К. Шарутина

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Автор**

студент группы ЕТ-451

\_\_\_\_\_ Ю.С. Жмышкова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Нормоконтролер**, доцент

\_\_\_\_\_ Л.А. Сидоренкова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Челябинск 2017**

## РЕФЕРАТ

Жмышкова Ю.С. Взаимодействие триарильных соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-451, 2017. – 40 с., 22 ил., 12 табл., библиогр. список – 27 наим.

Триарилсурьма, аренсульфоновые кислоты, пероксид водорода, окислительное присоединение, дисульфонаты триарилсурьмы,  $\mu_2$ -оксобис-(аренсульфонато)триарилсурьма, наонаарилтристибоксан-1,5-диилбисаренсульфонат.

Объектом исследования являются реакции триарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода.

Цель работы – изучение взаимодействия триарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

– проведен поиск информации и составление литературного обзора по проблеме исследования;

– изучены реакции триарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителя в разных соотношениях (1:2:1, 1:1:1, 3:2:3);

– установлены различия полученных продуктов методами ИК-спектроскопии.

Разработанные методики могут использоваться для синтеза арильных соединений сурьмы с сульфонатными лигандами различного строения в лабораторной практике.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Строение аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы.....	8
1.2 ИК-спектры аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы.....	15
1.3 Синтез аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы.....	18
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	22
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
3.1 Методы исследования.....	30
3.2 Растворители.....	30
3.3 Реакции окислительного присоединения соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами.....	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	37
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	38
ABSTRACT.....	40

## ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения пятивалентной сурьмы находят применение в различных областях. Они используются в качестве фунгицидов и гербицидов, присадок к топливу, лекарственных препаратов и т.д. Сурьмаорганические соединения с успехом применяются в синтезе органических соединений как катализаторы и реагенты. Органические соединения  $Sb(V)$  используются для получения непредельных спиртов, кетонов, эпоксидов, сложных эфиров, что можно объяснить способностью атома сурьмы вовлекать в свою координационную сферу органические субстраты и активировать их. Из литературных данных известно об эффективном использовании *бис*(трифторметансульфоната)трифенилсурьмы в качестве катализатора в некоторых реакциях органического синтеза [1].

Одним из эффективных методов синтеза арильных соединений сурьмы( $V$ ) является окислительный синтез, который изучен в недостаточной степени. Поэтому продолжение исследования окислительного метода синтеза соединений сурьмы( $V$ ) различного строения является актуальной задачей.

Изучение реакций триарильных соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителя.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- осуществить поиск, обобщить и проанализировать информацию, касающуюся методов получения арильных соединений сурьмы( $V$ );

- изучить особенности взаимодействия триарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами в различных условиях: с использованием различных растворителей, с различными мольными соотношениями реагентов;

- выделить и идентифицировать продукты реакций (по температурам плавления и ИК-спектрам).

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Структура аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы

В основном для органических соединений пятивалентной сурьмы характерна конфигурация тригональной бипирамиды с координационным числом 5, или тетраэдра (координационное число 4) [2]. Если в лигандах есть другие потенциальные координирующие центры, то возможно их дополнительное взаимодействие с атомом сурьмы. По этой причине возможно образование искаженного октаэдрического или другого высококоординированного окружения атома.

Аренсульфоновые кислоты по силе сравнимы с серной кислотой. Так как сульфогруппа имеет неплоское тетраэдрическое строение, то можно исключить  $\pi, \pi$ -сопряжение с бензольным ядром. Электрофильная сульфогруппа смещает электроны ароматического ядра за счет индукционного взаимодействия. Заряд делокализован в группе  $\text{SO}_3$  из-за трех атомов кислорода, что стабилизирует анион [3].

Молекулы сульфонатов тетраарилсурьмы с общей формулой  $\text{Ar}_4\text{SbOSO}_2\text{R}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (1) [4],  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$  (2) [5],  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4$  (3) [6],  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-3,(\text{OH})-4$  (4) [7],  $\text{C}_{10}\text{H}_7-2$  (5) [8],  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (6) [8], а так же  $\text{Ar} = p\text{-Tol}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$  (7) [9]) в кристаллах имеют сильно искаженную конфигурацию тригональной бипирамиды, причем в некоторых случаях координационный полиэдр атома сурьмы приближается по форме к тетраэдру.

Искажение в соединениях 1–7 тригонально-бипирамидального полиэдра атома сурьмы подтверждено отклонением валентных углов от теоретических значений. В экваториальных плоскостях углы  $\text{CSbC}$  меньше  $120^\circ$ , а суммы углов равны  $347,31^\circ - 356,6^\circ$ . Атомы сурьмы выходят из экваториальной плоскости на  $0,309 - 0,407 \text{ \AA}$  в сторону к аксиальному атому углерода. По этой причине углы между аксиальными и экваториальными заместителями существенно отличаются от  $90^\circ$ . Углы изменяются в интервалах:  $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{экр}} 98,5 - 102,10^\circ$ ,  $\text{OSbC}_{\text{экр}} 78,94 - 81,71^\circ$ ,  $\text{OSbC}_{\text{акс}} 175,2 - 178,2^\circ$ .

Расстояния между атомом сурьмы и аксиальным атомом углерода ( $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$ ) лежат в промежутке от  $2,118$  до  $2,153 \text{ \AA}$ . Средние значения между атомом сурьмы и экваториальным углеродом ( $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экр}}$ ) имеют не такой большой разброс и их среднее значение лежит в узком промежутке от  $2,102 - 2,108 \text{ \AA}$ . Отношение длин аксиальных связей к средним значениям экваториальных связей приблизительно равны единице ( $1,008 - 1,022$ ), что свидетельствует о тенденции к переходу тригонально-бипирамидальной структуры к тетраэдрической.

Расстояния между атомами сурьмы и кислорода значительно превышают суммы ковалентных радиусов атомов:  $2,397 - 2,699 \text{ \AA}$ . Удлинения связей относительно суммы ковалентных радиусов составляют  $15,8 - 30,4 \%$ . Если отнести длину связи  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$  к длине связи  $\text{Sb}-\text{O}$ , то будут получены значения от

0,787 до 0,895 Å (самое малое соответствует соединению, где R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)-3,(OH)-4, а самое большое – соединению, где R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4).

Основные геометрические параметры молекул сульфонатов тетраарилсурьмы Ar<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>R приведены в таблице 1.1. Характеристики молекул 1–3, 7 совпадают с основными характеристиками карбоксилатов тетраарилсурьмы Ar<sub>4</sub>SbOC(O)R, где Ar = Ph, R = CH=CHC(O)OH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)OH)-2 и Ar = *p*-Tol, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)OH)-2. Из чего можно сделать вывод о несостоятельности корреляции между силой кислоты НХ и координационным полиэдром атома сурьмы [10].

Таблица 1.1 – Основные геометрические параметры молекул Ar<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>R

№	R	<i>d</i> Sb–C <sub>а</sub> , Å	<i>d</i> Sb–C <sub>э</sub> , Å	<i>d</i> Sb–C, Å	φ OSbC <sub>а</sub> , град	φ O <sub>э</sub> SbC <sub>э</sub> , град	<i>d</i> S–O, Å
1	Ph	2,131	2,105 2,108 2,111	2,506	176,0	113,6 120,3 119,8	1,451 1,434 1,422
2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	2,129	2,099 2,101 2,119	2,588	178,2	113,8 114,3 122,4	1,458 1,446 1,424
3	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4	2,131	2,101 2,102 2,111	2,464	175,2	114,2 116,1 122,3	1,459 1,412 1,427
4	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (COOH)-3, (OH)-4	2,118	2,092 2,097 2,118	2,691	174,50	111,83 115,72 121,45	1,458 1,451 1,768
5	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -2	2,140	2,100 2,104 2,114	2,644	177,2	113,63 113,94 119,74	1,434 1,381 1,459
6	CH <sub>2</sub> Ph	2,131	2,105 2,105 2,105	2,699	177,04	112,78 113,37 123,43	1,453 1,442 1,446
7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	2,153	2,092 2,099 2,197	2,397	176,5	115,0 118,6 119,0	1,465 1,434 1,418
8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> -2,5	2,08, 2,08, 2,09, 2,11	–	–	106,4, 109,2, 109,3, 109,8, 110,4, 111,6	–	1,383 1,440 1,447

Искажение тригонально-бипирамидальной координации атомов сурьмы сильнее в соединениях, где R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)-3,(OH)-4, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-2, CH<sub>2</sub>Ph. Если рассматривать экваториальную плоскость в молекулах этих соединений, то можно увидеть, что сумма углов не превышает 350°, величина углов C<sub>акс</sub>SbC<sub>экв</sub> слегка превышает 100°, а валентный угол OSbC<sub>акс</sub> не достигает 80°. Поэтому можно говорить о псевдоаксиальных и псевдоэкваториальных положениях заместителей. Такой вывод сделан из-за того, что координация атома металла является

промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетраэдрической. Расстояния Sb–O увеличены до 30 % в сравнении с «нормальной» ковалентной связью, что является подтверждением координационного характера этой связи. Можно считать, что в кристаллах этих соединений присутствуют тесные ионные пары: катионы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и сульфонатные анионы.

Кристалл 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы состоит из катионов тетрафенилстибония и 2,5-диметилбензолсульфонат-анионов, которые гидратированы молекулами воды [5]. Атом сурьмы в катионе имеет тетраэдрическую координацию: углы CSbC изменяются от  $106,4^\circ$  до  $111,6^\circ$ , а длины связей Sb–C равны 2,08, 2,09, 2,11 Å.

Геометрические параметры молекул тозилата тетра-*n*-толлилсурьмы сравнимы с параметрами молекулы фенильного производного (Ar = *p*-Tol, Ph; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4). Среднее значение экваториальных связей у молекул одинаково и равно 2,106 Å. Валентные углы между аксиальными и экваториальными заместителями практически равны между собой: 80,8, 80,9, 79,55°; 99,1, 99,1, 100,4°. Суммы экваториальных углов: 352,0, 352,6, 350,5°.

В соединениях 1–3 и 7 расстояния S–O в аренсульфонатных группах неравнозначны: две соответствуют двойной связи S=O и имеют меньшие значения, третья же связь несколько больше. Близкие значения длин связей S–O позволяют делать вывод о частичной делокализации электронной плотности в сульфонатной группе. В молекулах 4–6 делокализация проявляется в большей степени (см. таблица 1.1). В молекуле 8 электронная плотность равномерна распределена в анионе, так как длины связей S=O не сильно различимы: 1,383, 1,440, 1,447 Å.

В соединениях 1–6 длина связи между атомами серы и углерода колеблется в небольшом интервале значений: от 1,763 до 1,798 Å. Эти значения длин связей достаточно близки к справочному 1,817 Å [11]. Значения валентных углов при атоме серы отклоняются от теоретического  $109,5^\circ$ , следовательно, атом серы имеет искаженное тетраэдрическое окружение.

Кристаллогидратом является соединение 1. В его кристаллической ячейке водородными связями через две молекулы воды объединяются две молекулы бензолсульфоната тетрафенилсурьмы. Исходя из позиций атомов кислорода (положение водорода не определено) можно прийти к выводу, что между сульфонатными группами присутствуют молекулы «мостиковой» воды. При этом образуется восьмичленный centrosимметричный цикл. В молекуле существуют слабые водородные связи: расстояния между атомами кислорода сульфонатных групп и кислородом воды равны 2,897 и 3,015 Å.

Кристалл соединения 8 так же содержит в себе воду (расположение атомов водорода так же не определено). В кристаллической ячейке присутствуют «цепочки» из двух аренсульфонатных анионов, которые связываются друг с другом двумя последовательно расположенными молекулами воды. Кратчайшее расстояние между кислородами равно 2,895 Å, то есть тесного контакта анионов и молекул воды не происходит.

Внутримолекулярная водородная связь в кристалле 4 образуется водородом гидроксильной группы и карбонильным кислородом (O–H...O=C). Параметры связи установлены и равны соответственно: O–H 0,91 Å, H...O=C 1,72 Å, O...O 2,576 Å, ∠OHO 156°.

Общая формула дисульфонов триарилсурьмы – Ar<sub>3</sub>Sb(OSO<sub>2</sub>Ar')<sub>2</sub>, где Ar = Ph, Ar' = Ph (9) [12], C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4 (11) [4], C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,4 (11) [13], CH<sub>2</sub>Ph (12) [8]; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-3, Ar' = Ph (13) [14]; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4 (14) [15], C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,5 (15) [14]. Координация атомов сурьмы – мало искаженная тригонально-бипирамидальная (таблица 1.2) [10].

Таблица 1.2 – Основные геометрические параметры молекул дисульфонов триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>Sb(OSO<sub>2</sub>Ar')<sub>2</sub>

№	R	<i>d</i> Sb–O, Å	<i>d</i> Sb–C <sub>3</sub> , Å	φ C <sub>3</sub> SbC <sub>3</sub> , град	φ OSbO, град	<i>d</i> S–O, Å	<i>d</i> S=O, Å
9	Ph	2,106 2,128	2,098 2,100 2,104	112,2 119,2 128,4	178,6	1,524 1,518	1,422 1,428 1,426 1,433
10	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	2,115 2,123	2,088 2,091 2,097	114,9 121,7 123,4	176,1	1,511 1,505	1,412 1,433 1,414 1,417
11	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4	2,105 2,133	2,078 2,094 2,101	113,5 119,3 127,1	176,8	1,538 1,525	1,428 1,435 1,425 1,433
12	CH <sub>2</sub> Ph	2,111 2,111	2,101 2,101 2,102	119,0 119,0 122,0	175,8	1,496 1,496	1,416 1,417 1,416 1,417
13	Ph*	2,107 2,124	2,084 2,097 2,112	116,6 116,7 126,7	170,6	1,522 1,492	1,423 1,430 1,412 1,424
14	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4**	2,07 2,17	2,08 2,13 2,13	115,9 118,0 125,2	175,6	1,54 1,52	1,36 1,44 1,44 1,50
15	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,5**	2,124 2,158	2,087 2,087 2,092	115,24 119,96 124,62	174,33	1,525 1,522	1,432 1,440 1,434 1,436

Соединения, отмеченные «\*», являются *мета*-толлильными производными, а соединения «\*\*» – *пара*-толлильными производными.



Изменение аксиальных углов в молекулах этих соединений лежит в интервале 170,6–178,6°. Отличие валентных углов между аксиальными и экваториальными связями составляет 5–6°. Сумма углов экваториальной плоскости равна 360° или меньше на 0,1–0,2°. Самое большое отклонение суммы экваториальных углов от теоретического значения наблюдается в молекуле 14 и составляет 0,8°.

Атом сурьмы в молекулах незначительно выходит из экваториальной плоскости – не более чем 0,04 Å. Исключение представляет соединение 14 (0,125 Å). Углы  $C_3SbC_3$  изменяются в типичном интервале значений для дизамещенных соединений триарилсурьмы  $Ar_3SbX_2$ . Самая большая разница наблюдается в молекуле 9 (16,2 °: максимальный угол – 128,4°, минимальный угол – 112,2°).

В соединениях 9–15 средние значения экваториальных Sb–C связей колеблются от 2,089 до 2,11 Å (минимальное значение у соединения 15, а максимальное у соединения 14).

Аксиальные связи Sb–O можно наблюдать от 2,111 Å (12) до 2,141 Å (15).

Сравнивая молекулы 9 и 13, а также 10 и 14, можно сделать вывод, что метильные заместители в *para*- и *meta*-положениях ароматических колец не оказывает большого влияния на расстояния Sb–O и Sb–C.

Отмечено, что в соединении 9 внутримолекулярное расстояние между атомом сурьмы и атомами кислорода сульфогрупп  $Sb \cdots O=S$  уменьшаются в сравнении с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3,274 Å и 3,445 Å). Сокращение расстояния  $Sb \cdots O=S$  можно так же наблюдать в молекулах 10, 11, 13, 15.

Различие между длинами ординарной связи S–O и двойных связей S=O в аренсульфонатных группах молекул 9–15 составляют соответственно 1,492–1,54 Å и 1,412–1,440 Å. Из-за этого различия можно сделать вывод, что характер связывания групп с атомом сурьмы – ковалентный. В соединениях 9–15 длины связей S–C изменяются в небольшом промежутке от 1,742 Å до 1,792 Å, также как и в соединениях аренсульфонатов тетраарилсурьмы 1–8.

Сложная система слабых межмолекулярных водородных связей типа C–H $\cdots$ O определяет упаковку молекул дисульфонатов триарилсурьмы в кристалле. Водородная связь не превышает 2,1 Å, при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атома водорода и кислорода 2,7 Å. Расстояния H $\cdots$ O укладываются в этот промежуток.

## $\mu_2$ -

В исследованных производных  $(Ar_3SbX)_2O$  атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, мостиковый атом кислорода и лиганд X находятся в аксиальных положениях, в экваториальных положениях расположены арильные радикалы. Для атома пятивалентной сурьмы такой координационный полиэдр наиболее характерен [16].

Молекулы имеют искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации. Проявляется это в отклонении валентных углов от теоретических значений, а

также в выходе атомы сурьмы из экваториальной плоскости к мостиковому атому кислорода.

Общая формула  $\mu$ -оксобис(аренсульфонато)триарилсурьмы –  $R_3Sb(OSO_2R')_2O$ . На данный момент методом рентгеноструктурного анализа охарактеризовано мало соединений типа  $(Ar_3SbX)_2O$ .

В таблице 1.3 представлены геометрические параметры молекул дисульфонов  $\mu_2$ -оксобис(триарилсурьмы). Соединения  $(Ph_3SbOSO_2CH_2CH_2OH)_2O$  (16) [17],  $(Ph_3SbOSO_2C_6H_3Me_{2-2,5})_2O$  (17) [18],  $(p-Tol_3SbOSO_2C_6H_3Me_{2-2,5})_2O$  (18) [19] имеют линейное строение, а соединения  $(Ph_3SbOSO_2Ph)_2O$  (19) [20],  $(Ph_3SbOSO_2CF_3)_2O$  (20) [20],  $(Ph_3SbOSO_2C_6H_4Me-4)_2O$  (21) [18] – угловое строение (углы  $SbOSb$  равны 139,74, 136,38, 135,8° соответственно).

Таблица 1.3 – Основные геометрические параметры  $(R_3SbOSO_2R')_2O$ .

№	R, R'	$d$ Sb–C <sub>3</sub> , Å	$d$ Sb–O <sub>M</sub> , Å	$d$ Sb–O <sub>T</sub> , Å	$\frac{d}{d}$ S–O S=O, Å	$\varphi$ O <sub>T</sub> SbO <sub>M</sub> , град	$\varphi$ CSbC, град	$\varphi$ SbOSb, град
16	Ph, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2,094– 2,103	1,936	2,276	<u>1,486</u> 1,432, 1,436	175,19	115,71– 122,14	180,00
17	Ph, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2-2,5</sub>	2,101– 2,105	1,949	2,238	<u>1,505</u> 1,432, 1,437	171,64	116,61– 124,19	180,00
18	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2-2,5</sub>	2,090– 2,096	1,936	2,258	<u>1,478</u> 1,433, 1,435	177,19	118,74– 120,24	180,00
19	Ph, Ph	2,103– 2,118; 2,094– 2,109	1,962; 1,964	2,248; 2,280	<u>1,488</u> 1,428, 1,441; <u>1,503</u> 1,427, 1,435	172,94; 177,04	113,72– 122,60; 112,68– 126,57	139,74
20	Ph, CF <sub>3</sub>	2,068– 2,128; 2,082– 2,125	1,940; 1,949	2,347; 2,370	<u>1,468</u> 1,422, 1,437; <u>1,415</u> 1,405, 1,406	176,57; 178,04	114,83– 126,05; 114,11– 121,12	136,38
21	Ph, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	2,074– 2,123; 2,097– 2,109	1,966; 1,979	2,237; 2,246	<u>1,493</u> 1,430, 1,431; <u>1,471</u> 1,428, 1,437	171,37; 173,96	116,07– 122,53; 115,05– 121,88	138,51

Молекулы 16–18 центросимметричны. Однако, не смотря на равное значение углов  $SbOSb$  строение фрагментов  $Ar_3SbOAr'$  различно. В молекуле 18

тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы менее искажена, чем в молекуле 17: аксиальный угол OSbO равен  $177,19^\circ$ , а экваториальные углы изменяются в интервале  $118,74\text{--}120,24^\circ$ , а для молекулы 17 углы составляют  $171,64$  и  $116,61\text{--}124,19^\circ$  соответственно. В молекуле 18 расстояния Sb–C меньше, чем в молекуле 17 ( $2,090\text{--}2,095$  Å и  $2,101\text{--}2,106$  Å соответственно). При небольшом различии расстояний Sb–C длины связей Sb–O в соединениях 18 и 17 различаются значительно: Sb–O<sub>м</sub> –  $1,936$  и  $1,949$  Å, Sb–O<sub>т</sub> –  $2,258$  и  $2,238$  Å соответственно.

Как и в молекулах 17 и 18, в молекуле 15 угол при мостиковом атоме углерода равен  $180^\circ$ , а расстояния Sb–O<sub>м</sub> и Sb–O<sub>т</sub> равны  $1,936$  и  $2,276$  Å.

Можно сделать вывод, что длина связи Sb–O<sub>м</sub> зависит от угла SbOSb, а длина связи Sb–O<sub>т</sub> определяется природой кислотного остатка и арильных групп при атоме сурьмы.

В дисульфонате три-*p*-толилсурьмы (15) расстояния Sb–O составляют  $2,158$  и  $2,124$  Å, что меньше чем длина связи Sb–O<sub>т</sub>, равная  $2,258$  Å в молекуле 18.

Угол SbOSb в молекуле 21 равен  $138,51^\circ$ . Интервал, в котором находятся экваториальные углы CSbC:  $115,05\text{--}122,53^\circ$ . Аксиальные углы O<sub>т</sub>SbO<sub>м</sub> равны  $171,37$  и  $173,96^\circ$ . Значение расстояний Sb–O<sub>т</sub> составляют  $2,237$  и  $2,246$  Å, что близко к значениям аналогичным расстояниям Sb–O<sub>т</sub> соединений 16 и 17, а длины связей Sb–O<sub>м</sub> наоборот меньше ( $1,979$  и  $1,966$  Å).

Длины связей Sb–O в молекулах сульфоната тетрафенилсурьмы (2) и дисульфоната трифенилсурьмы (10) равны  $2,588$  и  $2,115, 2,123$  Å соответственно. В молекуле 21 значения длин связей Sb–O<sub>т</sub> имеют промежуточное значение между этими величинами.

По данным таблицы 1.3 видно, что длины связей S–O в дисульфонатах  $\mu_2$ -оксобис(триарилсурьмы) соответствуют ковалентно связанным сульфонатным группам (одна связь S–O длиннее двух других, которые в свою очередь примерно равны). Такое же строение можно наблюдать в дисульфонатах триарилсурьмы (9–15). В аренсульфонатах тетрафенилсурьмы, такой зависимости не наблюдается: расстояния S–O практически выровнены.

У соединений общей формулой (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O нет зависимости между величиной угла SbOSb и наличием метильных заместителей у арильного лиганда при атоме сурьмы. Так же не оказывает влияние на величину угла электроноакцепторные свойства аренсульфонатных заместителей.

Предполагается, что значение угла SbOSb определяется стерическими факторами, таким как объем органического радикала при атоме серы сульфонатного фрагмента.

Известно, что координационная сфера атома сурьмы не «жесткая». Тригонально-бипирамидальная конфигурация молекул имеет различное искажение, в зависимости от строения соединения. Сульфонатная группа обладает несколькими потенциальными координирующими центрами, но в исследованных аренсульфонатах тетрафенилсурьмы не наблюдается внутримолекулярный контакт Sb...O=S.

Молекулы сульфонов тетраарилсурьмы с общей формулой  $Ar_4SbOSO_2R$  в кристаллах имеют сильно искаженную конфигурацию тригональной бипирамиды, в некоторых случаях координационный полиэдр атома сурьмы приближается по форме к тетраэдру. Атомы сурьмы в дисульфонатах триарилсурьмы имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, а характер связывания заместителей с атомом сурьмы – ковалентный.

Корреляция между основными характеристиками аренсульфонатов тетраарилсурьмы и силой аренсульфоновых кислот несостоятельна.

У соединений  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонатов)триарилсурьмы нет зависимости между величиной угла  $SbOSb$  и наличием метильных заместителей у арильного лиганда при атоме сурьмы. Так же не оказывает влияние на величину угла электроноакцепторные свойства аренсульфонатных заместителей.

Предполагается, что значение угла  $SbOSb$  определяется стерическими факторами, таким как объем органического радикала при атоме серы сульфонатного фрагмента.

## 1.2 ИК-спектры аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы

-

В литературных данных не обнаружено систематического исследования ИК-спектров аренсульфонатов тетраарилсурьмы. В случае аренсульфонатов тетраарилсурьмы ионного строения ожидаемо смещение полосы  $\nu_{as}(SO_2)$  будет в сторону меньших частот, т.к. выравнивание трех связей серы с кислородом будет приводить к удлинению связи  $S=O$ . В таблице 1.4 приведены основные полосы поглощения аренсульфонатов тетраарилсурьмы, соответствующие валентным колебаниям группы  $SO_2$  [21].

Таблица 1.4 – ИК-спектры аренсульфонатов тетраарилсурьмы в области валентных колебаний  $SO_2$ -групп ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ )

Соединение	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(S-O)$
$Ph_4SbOSO_2Ph$	1250	1150	1010,993
$Ph_4SbOSO_2C_6H_4Me-4$	1250	1160	1000
$Ph_4SbOSO_2C_6H_3Me_2-2,5$	1230	1190	1030
p-Tol <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> Ph	1280	1170	1130
p-Tol <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	1190	1060	1010
p-Tol <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,5	1195	1065	1020

В рассмотренных ИК-спектрах дисульфонов триарилсурьмы полосы поглощения валентных колебаний  $SO_2$ -групп лежат в области 1030 – 1325  $cm^{-1}$  и смещаются в более высокочастотную область спектра относительно аналогичных полос в ИК-спектрах сульфонов тетраарилсурьмы, что говорит о ковалентном

характере большей кратности связи Sb–O, в отличие от сульфонов несимметричного строения, где связь близка к ионной.

-  $\mu_2$ - [

Соединения фенильных производных сурьмы(V) имеют сложную структуру, ИК-спектры имеют большое количество полос поглощения, которые можно отнести к скелетным колебаниям фенильных колец. Характеристические полосы преимущественно располагаются в области 1300–650 см<sup>-1</sup>. Из-за этого расшифровка спектров арильных соединений сурьмы, включающих в себя лиганды с различными функциональными группами, затруднена.

Ранее были проанализированы ИК-спектры  $\mu_2$ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьмы] и сделаны отнесения для полос поглощения, характеризующих колебания сульфонатных групп [12, 22]. Основные полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп SO<sub>2</sub> и SO ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) приведены в таблице 1.5.

Из данных таблицы видна закономерность смещения полос  $\mu_2$ -оксобис[(сульфонато)трифенилсурьмы] относительно дисульфонов трифенилсурьмы: полосы  $\nu_{as}$  (SO<sub>2</sub>) и  $\nu_s$  (SO<sub>2</sub>) в оксопроизводных смещаются в сторону меньших частот, в то время как полоса  $\nu$  (S–O) смещается в область высоких частот.

Таблица 1.5 – Полосы поглощения в ИК-спектрах дисульфонов трифенилсурьмы и  $\mu_2$ -оксобис[(сульфонато)трифенилсурьмы], соответствующие колебаниям групп SO<sub>2</sub> и SO ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>)

Соединение	$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (S–O)
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1318, 1308	1168	890, 945
[Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	1280	1162	990
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub>	1300, 1290	1162	898, 935
[Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	1278	1155	970
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -4) <sub>2</sub>	1328, 1305	1167	965, 945
[Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -4) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	1320, 1297	1180	1008, 998

Такая зависимость может свидетельствовать о выравнивании длин трех связей S–O в  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонато)триариарилсурьме в большей степени, чем в дисульфонатах триариарилсурьмы. Например, в аренсульфонатах тетраариарилсурьмы, где аренсульфонатная группа находится практически в ионизированной форме, выравнивание трех связей серы с кислородом приводит к тому, что интервалы частот между полосами поглощения  $\nu_{as}$  (SO<sub>2</sub>),  $\nu_s$  (SO<sub>2</sub>) и  $\nu$  (S–O) сокращены.

Рассматривая ИК-спектр 4-метилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы, видим, что соответствующие полосы поглощения находятся при 1250, 1160 и 1000  $\text{см}^{-1}$ .

В таблице 1.6 приведены характеристические полосы поглощения ИК-спектров фенильных, *орто*- и *пара*-толильных производных соединений  $\mu$ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] и соответствующих диаренсульфонатов триарилсурьмы [16]. Из данных таблицы видим, что закономерность смещения полос поглощения  $\mu$ -оксосоединений по сравнению со спектрами дисульфонов триарилсурьмы, рассмотренная выше, выполняется не всегда.

Корреляция между полученными структурными данными и ИК-спектрами данных соединений не наблюдается.

Таблица 1.6 – Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах дисульфонов триарилсурьмы и  $\mu_2$ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы], ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ).

Соединение	$\nu_{\text{as}}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu_{\text{s}}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (S–O)	$\nu$ (Sb–C)	$\nu_{\text{as}}$ (Sb–O–Sb)
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4) <sub>2</sub>	1275	1141, 1152	971	456	–
(Ph <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4) <sub>2</sub> O	1273	1141, 1152	970	457	738
<i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4) <sub>2</sub>	1278	1153	976	485	–
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4) <sub>2</sub> O	1279	1144, 1153	972	484	823
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4) <sub>2</sub>	1285	1132, 1149	957	454	–
(Ph <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4) <sub>2</sub> O	1278	1131, 1147	973	455	690
<i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4) <sub>2</sub>	1292, 1311	1159	923	483	–
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4) <sub>2</sub> O	1293, 1312	1132, 1157	923	484	802
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub>	1288, 1304	1168	905	457	–
(Ph <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub> O	1277, 1294	1156	973, 957	456	690
<i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub>	1275, 1308	1163	915	483	–
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub> O	1275	1160	974	487	736
(Ph <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,5) <sub>2</sub> O	1284	1144, 1154	958	458	783
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,5) <sub>2</sub> O	1273	1158	978	484	803
Ph <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1) <sub>2</sub>	1314	1134, 1163	899	458	–
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1) <sub>2</sub> O	1277	1139	959	484	780

## Окончание таблицы 1.6

Соединение	$\nu_{\text{as}}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu_{\text{s}}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (S–O)	$\nu$ (Sb–C)	$\nu_{\text{as}}$ (Sb–O–Sb)
( <i>o</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1) <sub>2</sub> O	1303	1135, 1160	918	438	809
( <i>o</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -2) <sub>2</sub> O	1244	1161	1033	438	748
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-4) <sub>2</sub> O	1267	1151, 1189	1016	484	799
( <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -2) <sub>2</sub> O	1270	1158	1018	483	799

Полоса поглощения в ИК-спектрах фенильных производных сурьмы в области 480–440 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям фрагмента SbC, имеющего симметрию C<sub>3</sub> [23]. При анализе ИК-спектров *μ*-оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] и бис(аренсульфонато)триарилсурьмы выявлена интенсивная полоса поглощения в интервале 485–435 см<sup>-1</sup>. Положение полосы не зависит от типа сурьмаорганического соединения, а определяется только природой арильной группы: Ph – 458–454 см<sup>-1</sup>; *o*-Tol – 438–437 см<sup>-1</sup>; *p*-Tol – 487–483 см<sup>-1</sup>.

В соединениях *μ*-оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] полоса поглощения в области 810–680 см<sup>-1</sup>, отвечает асимметричным колебаниям фрагмента Sb–O–Sb.

### 1.3 Синтез аренсульфонатов три- и тетраарилсурьмы

Синтез некоторых соединений пятивалентной сурьмы Ar<sub>4</sub>SbR и Ar<sub>3</sub>SbR<sub>2</sub> представляет как научный, так и практический интерес с второй половины XX века и по настоящее время. Обуславливается это тем, что применение этих соединений возможно в органическом синтезе.

Для органических соединений сурьмы характерны реакции замещения, восстановления, окисления и т.д. В данном обзоре будут рассмотрены методы синтеза бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы и синтеза аренсульфонатов тетраарилсурьмы.

Одним из возможных вариантов получения производных пятивалентной сурьмы является взаимодействие пентаарилсурьмы с серной кислотой, а также с различными сульфоновыми кислотами. Реакции проводятся при комнатной температуре в растворе толуола. Продуктами реакций являются кислый сульфат тетраарилсурьмы (схема 1.1) и сульфонаты тетраарилсурьмы (схема 1.2) соответственно [24].

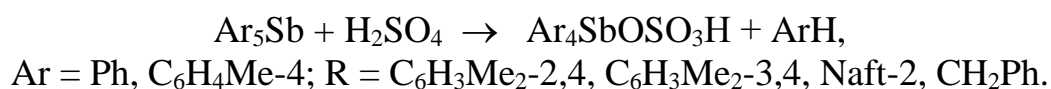


Схема 1.1

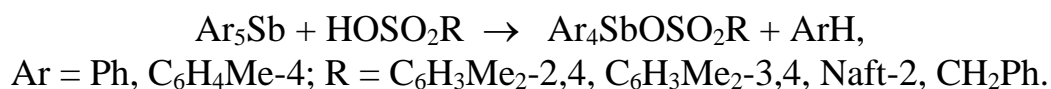


Схема 1.2

Полученные продукты реакций представляет собой кристаллические бесцветные вещества без запаха. Температуры плавления и выходы (%) приведены в таблице 1.7

Таблица 1.7 – Основные характеристики продуктов реакций замещения: выходы и температуры плавления

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
Ph <sub>4</sub> SbOSO <sub>3</sub> H	215	96
Ph <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4	184	83
Ph <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	196	61
<i>p</i> -Tol <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4	214	86
Ph <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> Naft-2	199	80

Так же аренсульфонаты тетраарилсурьмы можно получить при действии оксида серы(VI) на пентаарилсурьму в толуоле (схема 1.3) [25].

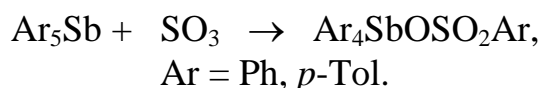


Схема 1.3

Оксид серы(VI) барботируют в токе кислорода через раствор пентаарилсурьмы в толуоле. Внедрение оксида серы(VI) в пентафенилсурьме по связи Sb–C протекает при комнатной температуре. Однако реакция с пента-*n*-толилсурьмой проходит при нагревании около 80 °C. Выход - (бензолсульфонато)тетрафенилсурьмы составляет 83 %, а выход (*n*-толилсульфонато)тетра(*n*-толил)сурьмы 72 %.



Другой вариант получения аренсульфонатов тетраарилсурьмы заключается в фенилировании пентафенилсурьмой *бис*(аренсульфонато)триарилсурьму (схема 1.4) [5].

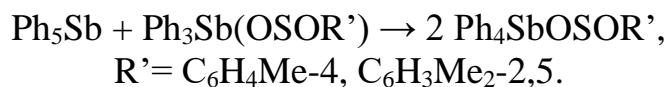


Схема 1.4

Единственным продуктом реакции является производное  $\text{Ph}_4\text{SbOSOR}'$  с высоким или количественным выходом.

Для получения арильных соединений сурьмы с общей формулой  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  с высоким выходом пользуются реакциями окислительного присоединения, схемы которых рассмотрены ниже.

Для синтеза *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы применялась схема, основанная на получении производных пятивалентной сурьмы взаимодействием триарилсурьмы с *H*-кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире (схема 5).

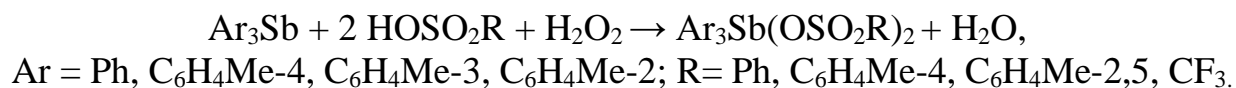


Схема 1.5

Оптимальное соотношение реагентов для реакции 1:2:1. Получаемые продукты  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$  не гидролизуются водой. Так же пероксид водорода можно заменить на пероксид бензоила [26].

Можно изменить схему реакции, не изменяя условий протекания реакции, заменив соотношение реагентов с 1:2:1 на 1:1:1. Продуктом в этом случае будет являться  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонато)триарилсурьма (схема 1.6).

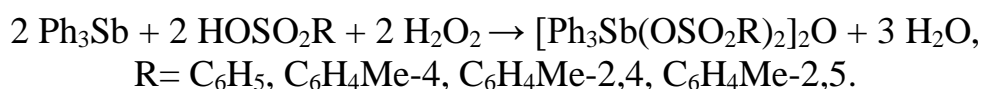


Схема 1.6

В течение двадцати часов выделяется кристаллический бесцветный продукт, устойчивый к гидролизу и кислороду воздуха. Кристаллы растворяются в ароматических углеводородах и органических растворителях.

$\mu_2$ -оксо-бис(аренсульфонато)трифенилсурьму получают реакцией между димером бис( $\mu_2$ -оксо)гексафенилдисурьмой и сульфоновой кислотой (схема 1.7) [22].

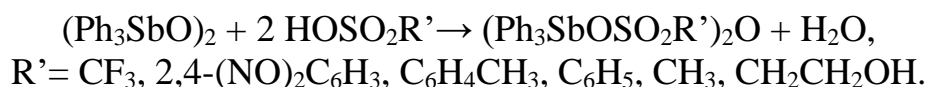


Схема 1.7

Реакция протекает быстро. Основной продукт не гидролизуеться, но тем не менее воду удаляют путем азеотропной перегонки, так как реакция с 2,4-динитробензосульфокислотой приводит к образованию трехядерного производного.

Так же реакцией между  $\mu$ -оксо-бис(бромтрибензилсурьмой) и соответствующей сульфокислотой в присутствии оксида серебра можно получить  $\mu$ -оксо-бис(аренсульфонато)трибензилсурьму (схема 1.8).

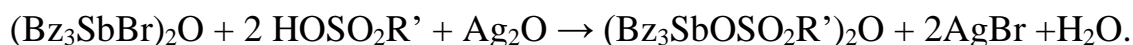


Схема 1.8

Другой способ получения заключается в действии сульфоновых кислот на дигидроксид триметилсурьмы. Этот способ дает продукты разного состава, в зависимости от радикала (схема 1.9).

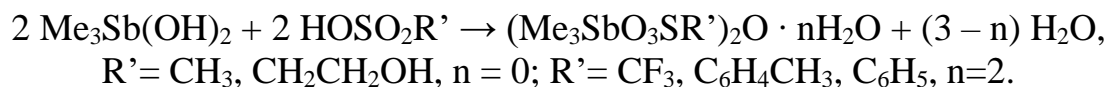


Схема 1.9

Далее полученные продукты можно преобразовать в безводные соединения путем нагревания до 110 °С при количественной подаче воды.

Из приведенных литературных данных можно сделать вывод, что изученных и структурно охарактеризованных аренсульфонатов тетра-, триарилсурьмы, а также  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонатов)триарилсурьмы небольшое количество. Сульфонаты тетраарилсурьмы можно получить по реакциям замещения несколькими способами: действием на пентаарилсурьму аренсульфоновой кислотой (дефенилирование) и бис(аренсульфонато)триарилсурьмой (реакция перераспределения). Реакции окислительного присоединения являются эффективными для синтеза бис(аренсульфонато)триарилсурьмы и  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонато) триарилсурьмы.

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известны три типа арильных соединений сурьмы(V) с сульфонатными: дисульфонаты триарилсурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ , двухъядерные  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})]_2\text{O}$  или трёхъядерные  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})\text{O}]_2\text{SbAr}_3$  соединения. Как следует из литературного обзора, реакции окислительного присоединения при изменении соотношения реагентов могут протекать с образованием дисульфонатов триарилсурьмы или  $\mu_2$ -оксобис(аренсульфонатов)триарилсурьмы.

Следует отметить, что трёхъядерное соединение сурьмы было описано в литературе на одном примере и было синтезировано по реакции замещения [22]. Однако, по реакциям окислительного присоединения соединения такого строения ранее не были получены. Поэтому нам предстояло выяснить применим ли окислительный метод синтеза для получения трёхъядерного соединения сурьмы

Цель нашей работы заключалась в исследовании реакций окислительного присоединения различных триарильных соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами в разных соотношениях, в различных растворителях, для установления влияния изменяемых факторов на строение полученных продуктов.

Для проведения реакций были взяты производные триарильных соединений сурьмы: три(*p*-толил)сурьма, три(*p*-фторфенил)сурьма, три(*o*-толил)сурьма, а также кислоты: 2,4-динитробензолсульфоновая кислота и 2,5-диметилбензолсульфоновая кислота, окислитель – пероксид водорода. Варьируемыми факторами были: растворитель – диэтиловый эфир и метил-трет-бутиловый эфир; мольное соотношение реагентов – 1:2:1; 1:1:1 и 3:2:3.

Реакция между три(*p*-толил)сурьмой и 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой проводилась в диэтиловом эфире, в мольных соотношениях 1:2:1 (схема 2.1); 1:1:1 (схема 2.2) и 3:2:3 (схема 2.3).

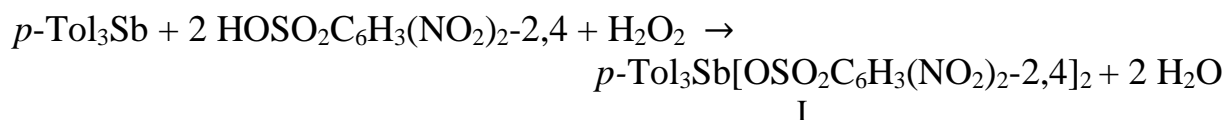


Схема 2.1

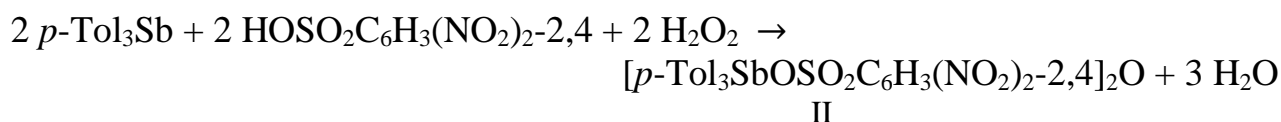


Схема 2.2

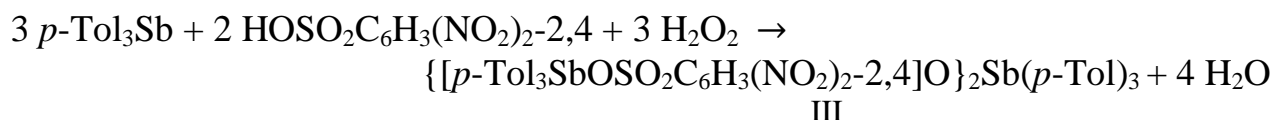


Схема 2.3

Продукт реакции 2.1 не кристаллизовался из диэтилового эфира и представлял собой смолообразную массу, которую перекристаллизовывали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Порошкообразные продукты реакции 2.2 и 2.3 перекристаллизовывали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные) для получения кристаллов.

Полученные продукты имеют кристаллическое строение и разный цвет кристаллов: кристаллы бис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (I) светло-коричневого цвета,  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (II) – коричневого, нона-*p*-толлитристибоксан-1,5-диил-бис(2,4-динитрофенилсульфонат) (III) – светло-желтого. Данные соединения имеют разные температуры плавления (таблица 2.1).

Таблица 2.1– Выход и т. пл. соединений I–III.

№	Соединение	Т. пл., (°C)	Выход, (%)
I	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4})_2$	108	53*
II	$[p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4})]_2\text{O}$	143	94*
III	$\{[p\text{-Tol}_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]\text{O}\}_2\text{Sb}(p\text{-Tol})_3$	201	90*

\* Выход продукта после перекристаллизации

Далее была проведена реакция между три(*p*-толил)сурьмой и 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой в метил-трет-бутиловом эфире в различных мольных соотношениях (схемы 2.4, 2.5, 2.6).

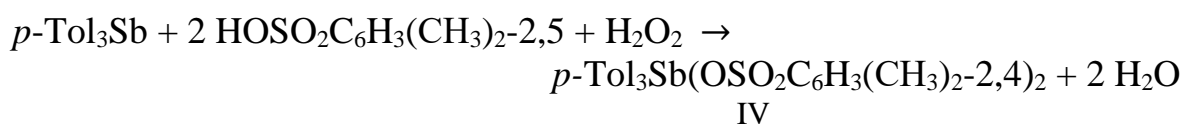


Схема 2.4

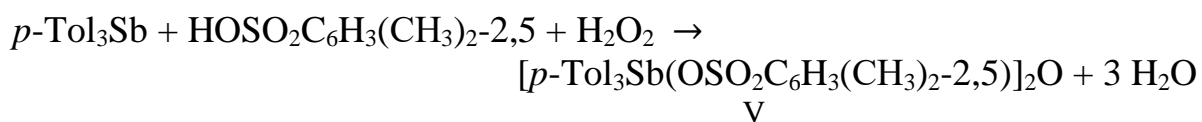


Схема 2.5

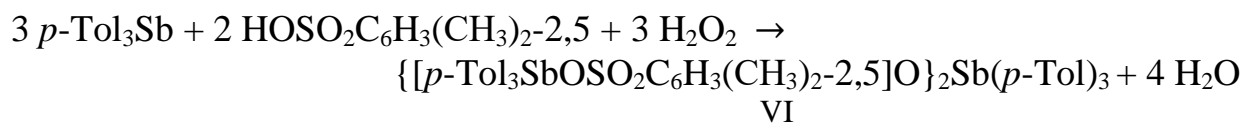


Схема 2.6

Диэтиловый эфир был заменен на более дешевый метил-трет-бутиловый эфир. Нами установлено, что его с успехом можно использовать как растворитель в синтезах, поскольку растворитель не влияет на выход продукта, а также на схему реакции.

Продукт реакции 2.4 не кристаллизовался из метил-трет-бутилового эфира и представлял собой молочно-коричневую смолообразную массу, которую перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Продукт реакции 2.5 не был выделен из метил-трет-бутилового эфира. В ходе реакции была получена желтая стеклообразная масса, которую перекристаллизовали в смеси гептан:бензол (2:3 объемные). Продукт реакции 2.6 полученный в виде светло-желтой стеклообразной массы, так же как и реакции 2.5 был перекристаллизован из смеси гептан:бензол (2:3 объемные).

Температуры плавления и выходы продуктов реакций приведены в таблице 2.2. Бесцветные кристаллы бис(2,5-динитробензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (IV) имеют самую низкую температуру плавления. Температуры плавления белых кристаллов  $\mu_2$ -оксобис(2,5-диметилбензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (V) и бесцветных кристаллов нона-*p*-толилтристибоксан-1,5-диил-бис(2,5-диметилфенилсульфонат) (VI) различаются на 8 °С.

Таблица 2.2 – Выход и т. пл. соединений полученных продуктов реакций IV–VI.

№	Соединение	Т. пл., (°С)	Выход, (%)
IV	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,5})_2$	115	90*
V	$[p\text{-Tol}_3(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,5})]_2\text{O}$	172	68*
VI	$\{[p\text{-Tol}_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,5}]\text{O}\}_2\text{Sb}(p\text{-Tol})_3$	180	72*

\*Выход продукта после перекристаллизации

Затем провели реакцию между три(*p*-фторфенил)сурьмой и 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в метил-трет-бутиловом эфире в различных соотношениях (схема 2.7–2.8).

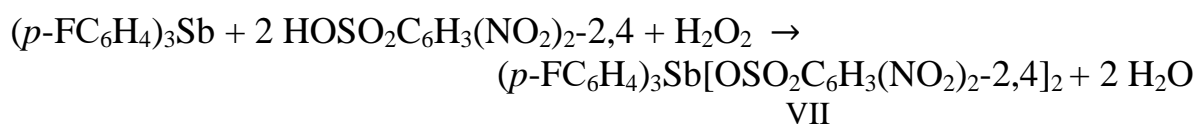


Схема 2.7

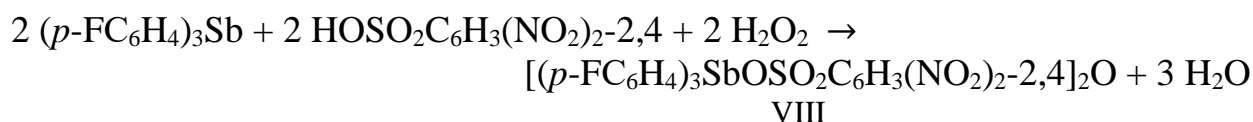


Схема 2.8

Продукт реакции 2.7 не закристаллизовался из метил-трет-бутилового эфира. Полученное коричневое смолообразное вещество перекристаллизовали их смеси бензол:гептан (3:1 объемные). В реакциях 2.8 вещество не закристаллизовалось и представляло из себя светло-желтую стеклообразную массу, которую перекристаллизовали в смеси бензол:гептан (3:1 объемные).

В ходе реакций проведенных в соотношениях 1:1:1 и 3:2:3 был получен одинаковый продукт реакции –  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-фторфенил)сурьма (VIII). Различие температур плавления полученных продуктов в данных реакциях небольшое – 2 °C (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Выход и т. пл. соединений полученных продуктов реакций VII, VIII.

№	Соединение	Т. пл., (°C)	Выход, (%)
VII	$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4})_2$	164	90*
VIII	$[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]_2\text{O}$	197	83*
VIII	$[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]_2\text{O}$	199	81*

\*Выход продукта после перекристаллизации

Так же была проведена реакция между три(*o*-толил)сурьмой и 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в метил-трет-бутиловом эфире в разных соотношениях (схема 2.9–2.11).

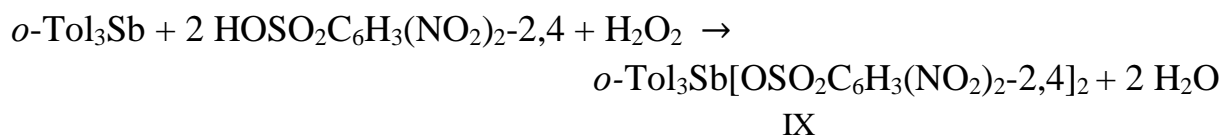


Схема 2.9

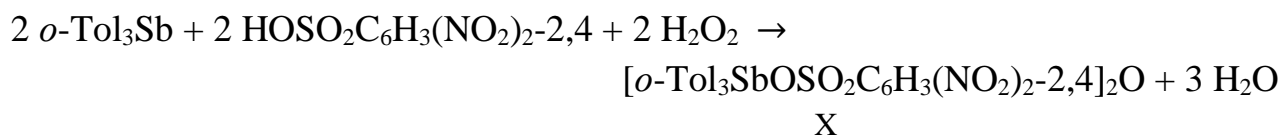


Схема 2.10

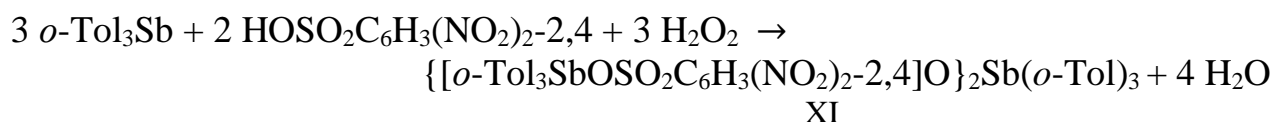


Схема 2.11

В данных реакциях получены продукты разного строения, выходы продуктов и температуры плавления приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Выход и т. пл. соединений полученных продуктов реакций IX–XI.

№	Соединение	Т. пл., (°C)	Выход, (%)
IX	$o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]_2$	105	68*
X	$[o\text{-Tol}_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]_2\text{O}$	114	78*
XI	$\{[o\text{-Tol}_3\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]\text{O}\}_2\text{Sb}(o\text{-Tol})_3$	126	91*

\*Выход продукта после перекристаллизации

Продукты реакций 2.9 и 2.11 выделены в виде кристаллов желтого и светло-желтого цвета соответственно после перекристаллизации из толуола смолы светло-коричневого цвета. Полученный продукт в реакции 2.10 был выделен после перекристаллизации смолообразной массы светло-коричневого цвета из толуола. Продукт реакции 2.10 – серый порошок, полученный после перекристаллизации стеклообразной массы темно-коричневого цвета.

Нами были проанализированы ИК-спектры полученных соединений. Молекулы рассматриваемых соединений, не зависимо от строения, содержат практически одни и те же структурные фрагменты, поэтому следовало ожидать, что ИК-спектры соединений I–VIII будут похожи друг на друга.

В таблице 2.2 приведены полосы поглощения, отвечающие колебаниям некоторых связей и функциональных групп в синтезированных нами соединениях.

Все полученные соединения I–VIII имеют фрагмент  $\text{SbC}_3$ , имеющий симметрию  $C_3$ . Согласно литературным данным, колебания связи  $\text{Sb}-\text{C}$  в данном фрагменте наблюдаются в интервале  $485\text{--}435 \text{ см}^{-1}$  [23]. Как следует из таблицы 2.2, положение полосы, относящееся к колебанию связи  $\text{Sb}-\text{C}$ , не зависит от строения полученного соединения, а определяется природой арильного радикала. Положение полосы поглощения связи  $\text{Sb}-\text{C}$  определяется природой арильной группы: в *para*-толлилных производных лежит в области  $486\text{--}482 \text{ см}^{-1}$ , в *para*-фторфенильных производных –  $471 \text{ см}^{-1}$ , а в *ortho*-толлилных производных –  $438 \text{ см}^{-1}$ , и не зависит от природы кислотного остатка.

В спектрах соединений имеют место полосы колебаний  $\text{SO}_2$ -групп. Симметричные колебания группы  $\text{SO}_2$  наблюдаются в интервале  $1130\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$

[21]. В спектрах соединений I–III, IX–XI полосы смещены в сторону высоких частот, а в спектрах соединений IV–VIII полосы находятся в области 1160–1163 см<sup>-1</sup>.

Таблица 2.5 – Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах полученных соединений I–VIII, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>).

№	Соединение	$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (S–O)	$\nu$ (Sb–C)	$\nu_{as}$ (Sb–O–Sb)
I	<i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ) <sub>2</sub>	1352	1179	1009	482	–
II	[ <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ) <sub>2</sub> O	1352	1180	1012	484	802
III	{[ <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ]O} <sub>2</sub> Sb( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1310	1186	1015	482	802
IV	<i>p</i> -Tol <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2-2,5</sub> ) <sub>2</sub>	1306, 1287	1157	908	486	–
V	[ <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> (OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2-2,5</sub> ) <sub>2</sub> O	1310, 1279	1161	910	484	795
VI	{[ <i>p</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2-2,5</sub> ]O} <sub>2</sub> Sb( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1310	1161	910	484	795
VII	( <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Sb(OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ) <sub>2</sub>	1233	1163	1030	471	–
VIII	[( <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ]O	1238	1163	999	471	827
IX	<i>o</i> -Tol <sub>3</sub> Sb[OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ]O	1352	1184	1015	438	–
X	[ <i>o</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ]O	1352	1184	1015	438	746
XI	{[ <i>o</i> -Tol <sub>3</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ]O} <sub>2</sub> Sb( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	1350	1184	1015	438	748

Полоса поглощения характеризующая асимметричные колебания группы SO<sub>2</sub> лежит в интервале 1240–1314 см<sup>-1</sup> [21]. В *пара*-толлильных и *орто*-толлильных производных (I–III, IX–XI) полоса поглощения  $\nu_{as}$  (SO<sub>2</sub>) смещена в высокочастотную область, а в *пара*-фторфенильных производных (VII, VIII) наоборот – в низкочастотную область.



Полоса поглощения в области  $899\text{--}1033\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи S–O. В соединениях, полученных в реакциях 2.4–2.6, полоса поглощения S–O смещена в низкочастотную область.

Характеристические полосы, относящиеся к асимметричным колебаниям группы атомов Sb–O–Sb, находятся в области  $738\text{--}820\text{ см}^{-1}$  [22]. Наличие полосы в этой области позволяет различать дисульфонат триарилсурьмы от соединения с фрагментом мостикового строения.

В соединениях I–III, VII–XI есть еще одна характеристическая группа – нитрогруппа. Характеристические колебания группы  $\text{NO}_2$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) лежат в интервале  $1560\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ . В спектре 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты асимметрические колебания  $\text{NO}_2$ -групп присутствуют в виде интенсивного дублета в интервале  $1545\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  (рисунок 2.1). В соединениях I–III колебания нитрогруппы наблюдаются при  $1549\text{--}1493\text{ см}^{-1}$ , а в соединениях VII–XI полосы расположены в интервале  $1551\text{--}1533\text{ см}^{-1}$ . Смещение полосы  $-\text{NO}_2$  незначительно.

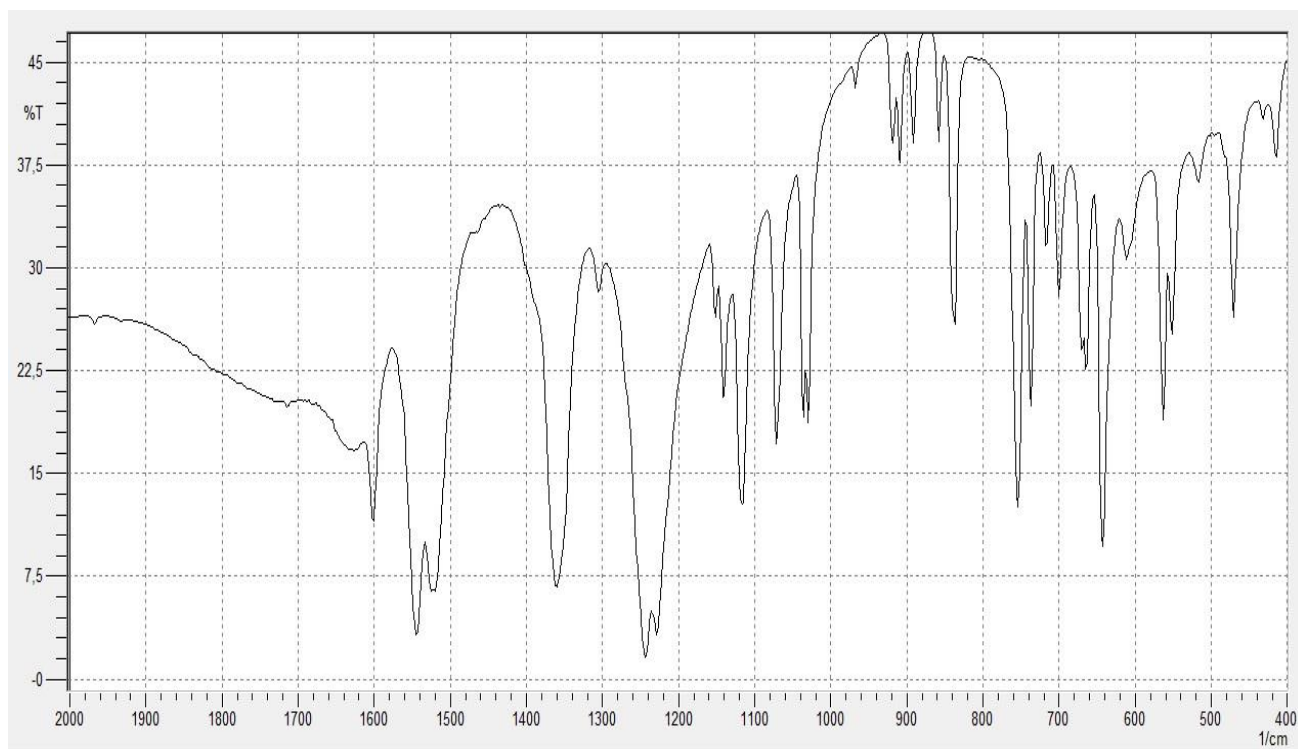


Рисунок 2.1 – ИК-спектр 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты

Смещение полос поглощения по сравнению с исходной аренсульфоновой кислотой рассмотрено на примере  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)-три(*p*-толил)сурьмы (рисунок 2.2). Симметричные и ассиметричные колебания  $\text{SO}_2$  смещаются в высокочастотную область спектра. Это можно объяснить тем, что сульфонатные группы имеют ковалентный характер связывания с атомом сурьмы, и поэтому в сульфонатной группе четко различаются одинарная связь S–O и двойная связь S=O.

В самой сульфоновой кислоте, сульфонатная группа имеет строение аниона, где связи S-O выровнены, поэтому в данном случае в производном наблюдаем укорочение связи S=O, за счет удлинения одинарной связи S-O.

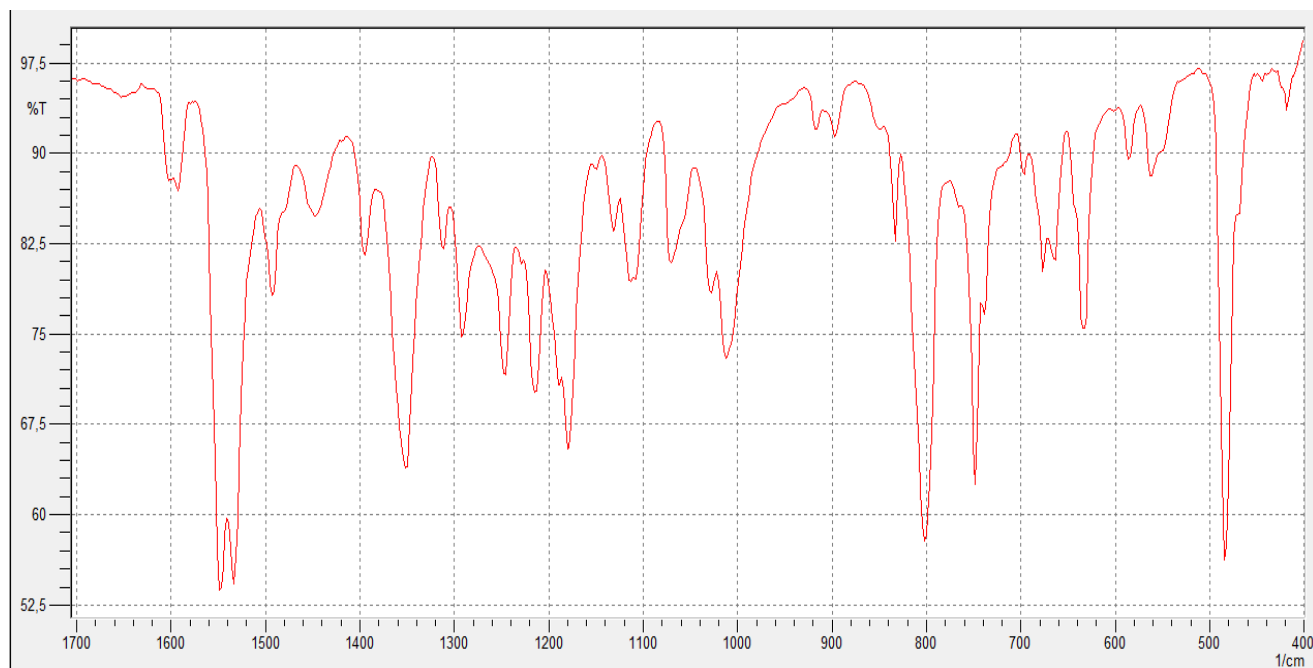


Рисунок 2.2 – ИК-спектр  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)-три(*p*-толил)сурьмы (II)

## 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Методы исследования

ИК-спектры полученных соединений снимали на ИК-спектрометре Shimadzu «IRAffinity-1S» в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Температуру плавления полученных веществ измеряли на приборе Stuart «Melting point. SMP30».

Все реакции проводились в атмосфере воздуха.

### 3.2 Растворители

Перед началом работы с эфиром, необходимо провести испытание на наличие пероксидов: 2–3 мл эфира встряхивают в пробирке с равным объемом 2-процентного раствора иодида калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синей окраски при добавлении раствора крахмала указывает на присутствие пероксидов.

Пероксиды удаляют действием щелочей или восстановителей – сульфита натрия или соли железа(II). Очистку ведут до тех пор, пока проба перестает давать реакцию на пероксиды. На 1 л эфира берут около 70 г щелочи, 70–75 мл раствора сульфита натрия или 10-20 мл концентрированного раствора соли железа (II), разбавленного 100 мл воды. Исходный раствор соли железа готовят из 60 г кристаллического сульфата железа(II), 6 мл концентрированной серной кислоты и 110 мл воды, либо из 100 г хлорида железа(II), 42 мл концентрированной соляной кислоты и 85 мл воды.

Очищенный от пероксидов эфир для удаления примеси этилового спирта промывают водой, а затем насыщенным на холоду раствором хлорида кальция. Промытый эфир переливают в склянку, закрывающуюся корковой пробкой, вносят еще 150 г безводного хлорида кальция и оставляют стоять не менее чем на сутки, время от времени перемешивая смесь. Затем эфир фильтруют через большой складчатый фильтр в чистую, сухую склянку, следя за тем, чтобы все горелки в радиусе 3 метров были выключены. В эфир вносят тонко нарезанные кусочки натрия, очищенного от оксидов, и закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Если водород больше не выделяется и поверхность свежих кусочков натрия остается блестящей, то склянку закрывают и ставят в темное место. Если поверхность натрия сильно изменилась, необходимо отфильтровать эфир в другую сухую темную склянку и повторить обработку натрием. Чистый эфир кипит при температуре 34,6 °С,  $n_D^{20} = 1,3528$  [27].

Технический толуол содержит около 0,05 % тиофена, который не отделяется от толуола ни фракционной перегонкой, ни дробной кристаллизацией. Для

обнаружения тиофена проводят «индофеиновую» реакцию: 3 мл толуола встряхивают с раствором 10 мл изатина в 60 мл концентрированной серной кислоты и оставляют стоять на 15–20 минут. Окрашивание сернокислотного слоя в сине-зеленый цвет указывает на присутствие тиофена. Тиофен удаляют из толуола, используя его способность сульфироваться концентрированной серной кислотой, толуол в этих условиях не вступает в реакцию.

Технический толуол встряхивают несколько раз по 20–30 минут с отдельными порциями серной кислоты (10 % от объема толуола), следя за тем, чтобы температура не превышала 25–30 °С. После отстаивания отделяют нижний кислотный слой. Обработку ведут до тех пор, пока кислотный слой не останется бесцветным или слабо окрашенным в желтоватый цвет, а проба на тиофен станет отрицательной. Очищенный толуол промывают два раза водой, 10-процентным раствором гидроксида натрия, снова водой, а затем высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 110–111 °С.

Толуол представляет собой легко воспламеняющуюся жидкость. Пары толуола образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При вдыхании паров толуола поражается нервная система, появляются головные боли, тошнота, наркотическое действие. Толуол является кровяным и сосудистым ядом. Попадание на кожу может вызвать дерматит [27].

Упомянутые алифатические углеводороды характеризуются следующими температурами кипения: технический гексан 60–69 °С, чистый гексан 68,7 °С, технический гептан 90–100 °С, чистый гептан 98,4 °С.

Отдельные фракции очищают прежде всего фракционной перегонкой на колонке. При этом не рекомендуется использовать фракции, интервал температуры кипения которых превышает 30 °С. В отдельных бензиновых фракциях обычно, кроме предельных углеводородов, содержатся также и непредельные. Для удаления последних соответствующую фракцию встряхивают с небольшим количеством серной кислоты или олеума. На этой стадии удаляется главная часть непредельных углеводородов. После отделения серной кислоты рекомендуется еще встряхивание с раствором перманганата калия, обработанного серной кислотой. Затем углеводородный слой тщательно промывают водой, подсушивают хлористым кальцием, досушивают тонко нарезанным натрием и перегоняют.

Лучше всего прибавить к влажной углеводородной фракции после отделения воды приблизительно 5 вес. % безводного хлористого кальция и оставить ее стоять в течение 1–2 дней, периодически встряхивая. Затем прозрачную жидкость сливают через фильтр в сухую колбу и прибавляют приблизительно 1 вес.% металлического натрия в виде мелких кусочков или тонкой проволоки. Колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют стоять на 1–2 дня. Затем жидкость переливают в сухую колбу, прибавляют еще несколько свеженарезанных кусочков натрия и перегоняют с соблюдением вышеуказанных правил перегонки абсолютных растворителей.

Для приготовления чистого гексана была рекомендована азеотропная перегонка с *трет*-бутиловым спиртом. Температура кипения азеотропной смеси, содержащей 22 % *трет*-бутилового спирта, составляет 63,7 °С. Спирт после перегонки удаляют промыванием водой. Метод особенно подходит для освобождения гексана от бензола, который образует с *трет*-бутиловым спиртом азеотроп, кипящий на 10 °С выше (73,9 °С).

Для разделения углеводородных фракций был разработан метод, заключающийся в обработке нитрующей смесью и в последующем восстановлении цинком и соляной кислотой. Для этого 250 мл гексана кипятят 1 час на водяной бане (в приборе на шлифах с обратным холодильником) со смесью 28 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл дымящей азотной кислоты. После охлаждения органическую фазу отделяют и встряхивают с серной кислотой порциями по 30 мл до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем перегоняют на водяной бане с небольшим количеством серной кислоты, к дистилляту прибавляют 2,5 г порошка цинка и небольшое количество воды и при интенсивном перемешивании прикапывают немного концентрированной соляной кислоты.

Для химической очистки насыщенных алифатических углеводородов можно использовать хлорсульфоновую кислоту. Смесь углеводорода и кислоты оставляют на 20 дней при комнатной температуре или кипятят несколько часов с обратным холодильником; после охлаждения органический слой отделяют, промывают разбавленным раствором едкого натра, сушат хлористым кальцием или серноокислым натрием и перегоняют [27].

о о о

Имеет т. кип. 82,4 °С, с водой образует азеотропную смесь с т. кип. 80 °С, содержащую 87,4 % изопропилового спирта. С водой смешивается во всех отношениях. При большом содержании воды изопропиловый спирт предварительно подсушивают углекислым натрием или поташом и окончательно абсолютируют его хлористым кальцием. При небольшом содержании воды хорошим осушителем является окись кальция, которая снижает содержание воды до 0,1 %; для окончательного обезвоживания рекомендуется перегонка над безводным сульфатом меди [27].

о

Бензол и его гомологи чрезвычайно широко применяют в качестве растворителей. При работе с ними следует соблюдать осторожность, так как они весьма ядовиты. Их грубую очистку осуществляют перегонкой с последующей сушкой металлическим натрием.

Бензол образует с водой азеотропную смесь, с температурой кипения ниже температуры кипения бензола; поэтому при перегонке влажного бензола эта смесь отгоняется в первых порциях дистиллята. Этим способом можно обезвоживать не только бензол, но и толуол и ксилол. Для этого первые порции дистиллята (которые разделяются на два слоя или перегоняются в виде мутной

жидкости) отбрасывают. Как только начнет перегоняться прозрачная жидкость, ее можно считать безводной.

Часто требуется, чтобы бензол не содержал тиофена. В сыром бензоле тиофен содержится в незначительном количестве, и удалить его перегонкой не удастся, так как его температура кипения (84 °С) близка к температуре кипения бензола (80 °С).

В настоящее время для удаления тиофена часто применяют никель Ренея (100 мл бензола кипятят с 10 г никеля Ренея в колбе с обратным холодильником). Этим способом бензол, содержащий 1 % тиофена, полностью очищается за 15 мин. Способ очень прост и эффективен [27].

### 3.3 Реакции окислительного присоединения соединений сурьмы с аренсульфоновыми кислотами

*Взаимодействие три(*p*-толил)сурьмы с (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты*

1. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,29 г (1,02 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 48 ч при 20 °С. Получили смолообразное вещество темно-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили светло-коричневые кристаллы бис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (I) массой 0,259 г (выход 53 %), т. пл. 108 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 482, 635, 748, 1009, 1030, 1070, 1115, 1179, 1215, 1244, 1292, 1352, 1395, 1447, 1493, 1533, 1547, 1603, 2866, 2922, 2951, 3030, 3102.

2. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,145 г (0,51 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили порошкообразное вещество светло-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили коричневые кристаллы  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (II) массой 0,323 г (выход 94 %), т. пл. 143 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 484, 635, 739, 748, 802, 1013, 1070, 1109, 1180, 1215, 1246, 1292, 1352, 1447, 1493, 1533, 1549, 1593, 2866, 2920, 2949, 3030, 3100.

3. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,096 г (0,34 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили порошкообразное вещество темно-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили светло-желтые кристаллы нона-*p*-

толлилтристибоксан-1,5-диил-*бис*(2,4-динитрофенилсульфоната) (**III**) массой 0,267 г (выход 90 %), т. пл. 201 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 482, 546, 583, 635, 671, 698, 746, 766, 802, 847, 889, 947, 1015, 1037, 1065, 1115, 1186, 1209, 1244, 1310, 1350, 1393, 1445, 1491, 1533, 1549, 1589, 1647, 1744, 1807, 1914, 2307, 2857, 2918, 3022, 3051, 3422.

*Взаимодействие три(*p*-толил)сурьмы с (2,5-диметилбензол)сульфоновой кислоты*

4. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,225 г (1,01 ммоль) (2,5-диметилбензол)сульфоновой кислоты в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 48 ч при 20 °С. Полученную незакристаллизовавшуюся смесь молочного цвета перекристаллизовываем в смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Выдерживали смесь 12 ч при 20 °С. Получили бесцветные кристаллы *бис*(2,5-диметилбензолсульфонато)три(*p*-толил)сурьмы (**IV**) массой 0,376 г (выход 90,4 %), т. пл. 115 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 449, 465, 486, 515, 571, 590, 617, 685, 702, 750, 799, 816, 826, 874, 908, 930, 986, 1013, 1032, 1069, 1094, 1157, 1188, 1211, 1287, 1306, 1395, 1450, 1493, 1589, 1717, 2866, 2922, 3024.

5. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,113 г (0,51 ммоль) (2,5-диметилбензол)сульфоновой кислоты в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 48 ч при 20 °С. Полученную стеклообразную массу перекристаллизовываем в смеси гептан бензол (3:1 объемные). Выдерживали смесь 72 ч при 20 °С. Получили кристаллы  $\mu_2$ -оксобис(2,5-диметилбензолсульфонато)три(*p*-толлил)сурьмы (**V**) массой 0,300 г (выход 68 %), т. пл. 172 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 461, 484, 517, 563, 594, 619, 679, 702, 795, 851, 874, 910, 937, 1015, 1034, 1069, 1096, 1123, 1144, 1161, 1190, 1209, 1279, 1310, 1395, 1447, 1493, 1591, 1732, 1900, 2864, 2920, 3030.

6. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*p*-толил)сурьмы и 0,075 г (0,34 ммоль) (2,5-диметилбензол)сульфоновой кислоты в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 48 ч при 20 °С. Полученную стеклообразную массу перекристаллизовываем в смеси гептан:бензол (3:1 объемные). Выдерживали смесь 12 ч при 20 °С. Получили бесцветные кристаллы нона-*p*-толлилтристибоксан-1,5-диил-*бис*(2,5-диметилфенилсульфоната) (**VI**) массой 0,198 г (выход 72 %), т. пл. 180 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 446, 463, 484, 517, 563, 592, 619, 679, 702, 741, 795, 851, 874, 910, 937, 1013, 1034, 1069, 1096, 1125, 1144, 1161, 1190, 1209, 1281, 1310, 1395, 1447, 1493, 1591, 1811, 1900, 2864, 2920, 3030.

*Взаимодействие три(*p*-фторфенил)сурьмы с (2,4-динитробензол)-сульфоновой кислоты*

7. К раствору 0,20 г (0,49 ммоль) три(*p*-фторфенил)сурьмы и 0,28 г (0,98 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты, в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,49 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили смолообразное вещество темно-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили коричневые кристаллы бис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-фторфенил)сурьмы (**VII**) массой 0,404 г (выход 90 %), т. пл. 164 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 417, 471, 507, 554, 583, 615, 642, 665, 718, 737, 752, 822, 910, 939, 1015, 1030, 1070, 1115, 1140, 1163, 1180, 1233, 1304, 1360, 1393, 1489, 1545, 1582, 1601, 1715, 1894, 2924, 3092, 3420.

8. К раствору 0,20 г (0,49 ммоль) три(*p*-фторфенил)сурьмы и 0,14 г (0,49 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,49 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили светло-коричневое стекло. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили светло-коричневый порошок  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-фторфенил)сурьмы (**VIII**) массой 0,178 г (выход 83 %), т. пл. 197 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 419, 471, 509, 563, 635, 667, 729, 750, 827, 897, 999, 1061, 1111, 1134, 1163, 1179, 1238, 1292, 1354, 1396, 1491, 1535, 1551, 1584, 1900, 3040, 3067, 3102.

9. К раствору 0,20 г (0,49 ммоль) три(*p*-фторфенил)сурьмы и 0,093 г (0,33 ммоль) три(2,4-динитрофенил)сульфоновой кислоты в 20 мл метил-трет-бутилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,49 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили порошкообразное вещество светло-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили светло-коричневый порошок  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*p*-фторфенил)сурьмы (**VIII**) массой 0,238 г (выход 81 %), т. пл. 199 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 419, 471, 509, 563, 635, 667, 729, 750, 827, 999, 1061, 1111, 1134, 1163, 1180, 1238, 1292, 1354, 1397, 1491, 1535, 1551, 1584, 2860, 3040, 3102.

*Взаимодействие три(*o*-толил)сурьмы с (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты*

10. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*o*-толил)сурьмы и 0,29 г (1,02 ммоль) три(2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили смолообразное вещество светло-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали из толуола.



Получили желтые кристаллы *бис*(2,4-динитробензолсульфонато)три(*о*-толил)сурьмы **(IX)** массой 0,156 г (выход 68 %), т. пл. 105 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 438, 556, 631, 664, 787, 899, 1015, 1026, 1063, 1115, 1163, 1184, 1248, 1281, 1352, 1450, 1474, 1533, 1549, 2868, 2926, 2957, 3013, 3057, 3098.

11. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*о*-толил)сурьмы и 0,145 г (0,51 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30 %-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Полученную стеклообразную массу темно-коричневого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали в смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Получили порошок  $\mu_2$ -оксобис(2,4-динитробензолсульфонато)три(*о*-толил)сурьмы **(X)** грязно-белого цвета массой 0,271 г (выход 78 %), т. пл. 114 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 438, 552, 633, 679, 746, 791, 802, 1015, 1061, 1115, 1163, 1184, 1206, 1250, 1281, 1292, 1352, 1452, 1474, 1535, 1551, 2926, 2974, 3055.

12. К раствору 0,20 г (0,51 ммоль) три(*о*-толил)сурьмы и 0,096 г (0,34 ммоль) (2,4-динитробензол)сульфоновой кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,057 г 30%-ного водного раствора (0,51 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили порошкообразное вещество светло-желтого цвета. Полученное вещество перекристаллизовали в смеси бензол:гептан (3:1 объемные). Выдерживали смесь в течении 48 ч. Получили светло-желтые кристаллы *нона-о*-толлитристибоксан-1,5-диил-*бис*(2,4-динитрофенилсульфоната) массой 0,269 г (выход 91 %), т. пл. 126 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 407, 438, 469, 488, 552, 598, 613, 633, 665, 675, 700, 748, 791, 899, 951, 1015, 1026, 1061, 1113, 1132, 1163, 1184, 1206, 1261, 1279, 1350, 1383, 1451, 1470, 1533, 1551, 1587, 1609, 1815, 2924, 2959, 3055.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы:

1. Установлено что, варьируя соотношения реагентов в реакциях окислительного присоединения триарилсурьмы с аренсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1, 1:1:1, 3:2:3) можно получить продукты различного строения: дисульфонаты триарилсурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ , двухъядерные  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})]_2\text{O}$  или трёхъядерные  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})\text{O}]_2\text{SbAr}_3$  соединения. Выходы целевых продуктов достаточно высоки.
2. Анализ ИК-спектров показал, что колебания связей Sb–C определяется строением арильного радикала при атоме сурьмы, но не зависит от природы кислотного остатка и типа соединения. Закономерного смещения групп полос поглощения  $\text{SO}_2$  и связи S–O не наблюдается. В ИК-спектрах мостиковых соединений колебания фрагментов Sb–O–Sb наблюдаются в области  $750\text{--}875\text{ см}^{-1}$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Robertson, A.P.M. Coordination Complexes of  $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$  and  $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$ : Beyond Cations / A.P.M. Robertson N. Burford, R. McDonald // *Angew. Chem.* – 2014. – V. 53, N 13. – P. 3480–3483.
- 2 Бокий, Н.Г. Структурная химия производных непереходных элементов / Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков, А.Е. Калинин, В.Г. Андрианов // *Кристаллохимия.* 1977. Т. 12. – С. 56–168.
- 3 Травень, В.Ф. Органическая химия: учебное пособие: в 3 т. / В.Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 2. – 336 с.
- 4 Ruther, R. Synthesis of tetraphenylstibonium alkyl- and aryl- sulphonates. Crystal structure of tetraphenylstibonium benzenesulphonate hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *J. Organometal. Chem.* – 1985. – V. 295, N 1. – P. 21–27.
- 5 Шарутин, В.В. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // *Журнал общей химии.* – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1531–1535.
- 6 Шарутин, В.В. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова, Т.А. Ковалева // *Журнал общей химии.* – 2000. – Т. 70, № 8. – С. 1311–1314.
- 7 Шарутин, В.В. Аренсульфонаты тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // *Координационная химия.* – 1997. – Т. 23, № 7. – С. 513–519.
- 8 Шарутин, В.В. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Б.В. Буквецкий, М.А. Пушилилин // *Координационная химия.* – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
- 9 Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко // *Координационная химия.* – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 336–340.
- 10 Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
- 11 Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 542 с.
- 12 Ruther, R. Triorganoantimon- und Triorganoobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *Ztschr. Anorg. und Allg. Chem.* – 1986. – Bd. 539, N 1. – S. 110–126.
- 13 Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // *Журнал общей химии.* – 2000. – Т. 70, № 10. – С. 1668–1314.
- 14 Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(аренсульфонатов)-триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Л.П. Панова,

Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 380–384.

15 Шарутин, В.В. Синтез и строение дитозилата три-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, Т.П. Платонова, А.П. Пакузина, В.К. Бельский // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, № 2. – С. 249–251.

16 Насонова, Н.В. Синтез, строение и некоторые реакции соединений сурьмы  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{X} \neq \text{Alk}, \text{Ar}$ ): дис. ... канд. хим. наук / Н.В. Насонова. Благовещенск, 2003. – 127 с.

17 Preut, H. Structure of hydroxotris(2,4,6-trimethylphenyl)antimony dichloroacetate II / H. Preut, T. Westhoff, F. Huber // Acta Crystallogr. 1989. – V. 45C. – P. 49–51.

18 Шарутин, В.В. Синтез и строение  $\mu$ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина, А.П. Пакузина, Н.В. Насонова, М.А. Пушилин, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко // Координационная химия. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 89–94.

19 Шарутин, В.В. Синтез и строение  $\mu$ -оксобистри-*n*-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)сурьмы (V) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, И.А. Иващик, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Изв. РАН. Серия «Химия». – 1999. – № 12. – С. 2346–2349.

20 Preut, H. Structures of  $\mu$ -охо-bis[(benzenesulfonato)triphenylantimony (V)] and  $\mu$ -охо-bis[(trifluoromethylsulfonato))triphenylantimony (V)] / H. Preut, R. Ruther, F. Huber // Acta Crystallogr. 1986. – V. 42C, N 2 – P. 1154–1157.

21 Панова, Л.П. Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук / Л.П. Панова. Благовещенск, 1998. – 105 с.

22 Ruther, R.  $\mu$ -Охо-bis(triorganoantimon- und bismutsulfonate). Krystalstruktur von  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH}_2)]_2\text{O}\}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342, N 2 P. 185–200.

23 Doak, G.O. The infrared spectra of some phenylsubstituted pentavalent antimony compounds / G.O. Doak, G.G. Long, L.D. Freedman // J. Organomet. Chem. 1965. V. 342, N 2 P. 82–91.

24 Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции  $\mu$ -оксобис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Тез. докл. V Всероссийского симпозиума «Химия органических соединений кремния и серы». Иркутск. 2001. С. 177.

25 Шарутин, В.В. Внедрение триоксида серы по связи Sb С в пентаарилсурьме / В.В. Шарутин, О.К. Шарутин, Т.П. Платонова, А.П. Пакузина, О.Н. Тоичкина // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70, № 11. – С. 1932.

26 Пакузина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра. хим. наук / А.П. Пакузина. Благовещенск, 2006. – 323 с.

27 Кейл, Б. Лабораторная техника органической химии / Б. Кейл. – М.: Мир, 1966. – С. 592–597.

## ABSTRACT

Zhmyshkova Y.S. Interaction of triarylantimony with arenesulfonic acids – Chelyabinsk: SUSU, ET-451, 2017. – 40 p., 22 fig., 12 tables, 27 references.

Triarylantimony, arenesulfonic acids, hydrogen peroxide, oxidative addition,  $\mu_2$ -oxobis(arenesulfonato)triarylantimony, nonaaryltristiboxane-1,5-diyl-bisarenesulfonate.

The research object are the reactions of triarylantimony with arenesulfonic acids in the presence of hydrogen peroxide.

The aim of the study is the interaction of triarylantimony with arenesulfonic acids at the presence of hydrogen peroxide.

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

- a search for information and a literature review on the research problem;
- to study reactions of triarylantimony with arenesulfonic acids at the presence of an oxidizer in different ratios (1:2:1, 1:1:1, 3:2:3);
- to identify differences in the obtained products were determined by IR-spectroscopy.

The developed techniques can be used for the synthesis of aryl compounds of antimony with sulfonate ligands of different structures in laboratory practice.