

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V) И ТРИФЕНИЛВИСМУТА(V) С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Гуцин¹, А.И. Малеева¹, О.С. Калистратова¹, Н.М. Хамалетдинова²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Взаимодействием трифенилсурьмы (трифенилвисмута) с карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы 14 дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута типа $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ с кротоновой, коричной, метанитрокоричной, пара-метоксикоричной, фурилакриловой, винилуксусной и сорбиновой кислотами. В качестве исходных пероксидов использовались водный раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45 %) или эфирный 0,8 М раствор, а также *трет*-бутилгидропероксид (98 %). Жидкую винилуксусную кислоту брали в трехкратном количестве в расчете на пероксид вместо необходимого двухкратного. Твердые карбоновые кислоты, имели схожую с продуктами реакции растворимость, их отделение являлось более трудной задачей, поэтому их брали стехиометрическим количеством.

Выходы продуктов составили 40–90 %. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. Проанализировано положение характеристических сигналов симметричных и асимметричных валентных колебаний основных функциональных групп в ИК-спектрах и по разности их значений сделаны выводы о монодентатном и бидентатном связывании металлов с карбоксилатными лигандами. Монодентатное связывание зафиксировано у большинства комплексов сурьмы (кротонат, *мета*-нитроциннамат, *пара*-метоксициннамат, фурилакрилат, сорбат, винилацетат), а также у ряда комплексов трифенилвисмута (*мета*-нитроциннамат, *пара*-метоксициннамат, фурилакрилат, винилацетат). Бидентатное или пограничное с монодентатным связывание зафиксировано в случае сурьмы только у циннамата, а в случае висмута – для кротоната, циннамата, фурилакрилата, сорбата. Сопоставлено положение пиков валентных колебаний связей С–Н, Sb–С, Bi–С в изученных карбоксилатных производных, а также в молекулах трифенилсурьмы и трифенилвисмута.

Ключевые слова: дикарбоксилаты трифенилсурьмы, трифенилвисмута, кротоновая, фурилакриловая, коричная, *мета*-нитрокоричная, *пара*-метоксикоричная, винилуксусная, сорбиновая кислоты.

Введение

В настоящее время получен и исследован достаточно широкий ряд производных трифенилсурьмы с непределными карбоновыми кислотами типа $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ и аналогичных производных висмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [1, 2]. Интерес к такому типу соединений связан с потенциальными возможностями их применения. Некоторые карбоксилатные комплексы указанных типов проявляют противоопухолевую активность [3–5], используются для лечения лейшманиоза [6–8] или в качестве компонентов высокочувствительных молекулярных органометаллических УФ резистов [9]. Активно развивается химия полимеров, содержащих сурьму. В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат, в полиакриловую кислоту, в поливинилацетат металлических сурьмы и висмута в коллоидном состоянии [10, 11]. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул [12, 13], так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные

Химия элементоорганических соединений

к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, vinylацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [14, 15]. Добавки таких соединений в полимерные материалы улучшают их термическую [16], радиационную стойкость, а также поглощение рентгеновского излучения [17].

Экспериментальная часть

Дикротонат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. К раствору 3,53 г (10 ммоль) Ph_3Sb в 10 мл диэтилового эфира добавили 2,15 г (25 ммоль) кротоновой кислоты и раствор 1,09 г пергидроля, содержащий 31,2 % H_2O_2 (10 ммоль), в 40 мл изопропилового спирта. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Перекристаллизовывали из системы гексан-хлороформ (4:1). Выход полученных бесцветных кристаллов 69 %, т. пл. 153 °С.

Найдено, %: С 59,71, Н 4,79, Sb 21,10. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: С 59,68, Н 4,82, Sb 23,27.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 8,01 (dd, $J = 6,5; 3,1$ Hz, 6H), 7,56–7,38 (m, 9H), 6,47 (dq, 2H), 5,70 (d, 2H), 1,75 (dd, 6H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 17,69 (2C, CH_3), 125,29 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 129,31 (3C, Ph), 130,98 (6C, Ph), 133,98 (6C, Ph), 139,10 (3C, Sb-C), 143,03 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 170,71 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2971 (CH_3), 1664 (C=C), 1590 (COO); 1481, 1436, 1350 (COO), 1187, 963, 740, 690, 454 (Sb-O), 561 (Sb-C).

Дициннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$ синтезировали аналогично дикротонату. Получены белые кристаллы, выход 86 %, т. пл. 197 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3) δ 8,10 (dd, $J = 6,4; 2,8$ Hz, 6H), 7,50 (dd, $J = 6,6; 4,6$ Hz, 10H), 7,43 (dd, $J = 6,6; 2,9$ Hz, 5H), 7,35–7,29 (m, 6H), 6,34 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 120,90 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 127,85 (4C, Ph-C), 128,69 (4C, Ph-C), 129,66 (8C, Ph-C), 131,02 (3C, Ph-C), 233,87 (6C, Ph-Sb), 134,89 (2C, Ph-C), 138,62 (3C, Sb-C), 143,34 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 170,79 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3053 (Ph-H), 1642 (C=C), 1580 (COO), 1481, 1435, 1357 (COO), 970, 747, 691, 459 (Sb-O), 540 (Sb-C).

Ди-мета-нитроциннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$. К раствору 3,53 г (0,01 моль) Ph_3Sb в 10 мл ТГФ добавляли 3,58 г (0,02 моль) *m*-нитрокоричной кислоты. Для полного растворения кислоты добавили еще 25 мл ТГФ. Готовят раствор 1 мл (0,01 моль) H_2O_2 в изопропиловом спирте. После выдерживания в холодильнике в течение 2 суток выпадение кристаллов не наблюдается. Отгоняют растворитель при пониженном давлении до объема около 10 мл. Выдерживали в холодильнике в течение 10 ч, полученные кристаллы отделяли на фильтре Шотта, дважды перекристаллизовывали из системы гексан : хлороформ 4:1. Выход 59 %, т. пл. 193 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 8,28 (s, 2H), 8,17-8,08 (m, 8H), 7,71 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,55–7,48 (m, 12H), 7,44 (s, 1H), 6,45 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 122,26 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 123,96 (2C, Ph), 124,18 (2C, Ph), 129,49 (2C, Ph), 129,72 (3C, Ph), 131,32 (6C, Ph), 133,37 (2C, Ph), 133,83 (6C, Ph), 136,12 (2C, Ph), 137,83 (3C, Ph), 140,43 (2C, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 148,56 (2C, C- NO_2), 169,71 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3069 (Ph-H); 1651 (C=C), 1611 (COO); 1479, 1436, 1355 (COO); 1217, 1162, 984, 735, 686, 459 (Sb-O), 596 (Sb-C).

Ди-пара-метоксициннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}n)_2$ синтезировали и перекристаллизовывали аналогично ди-мета-нитроциннамату. Выход продукта 75 %, т. пл. 169 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 8,26 (d, $J = 7,9$ Hz, 6H), 7,62–7,56 (m, 13H), 7,46 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 6,84 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 6,27 (d, $J = 15,8$ Hz, 2H), 3,80 (s, 6H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3049 (Ph-H); 2937 (CH_3), 1687 (C=C); 1643 (COO); 1482, 1436, 1325 (COO); 1257, 1171, 976, 688, 460 (Sb-O); 565 (Sb-C).

Бис-2-фурилакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{O})_2$. Получали и очищали аналогично ди-*мета*-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход желто-оранжевых кристаллов 71 %, т. пл. 197 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 8,06 (dd, $J = 6,3; 2,8$ Hz, 6H), 7,54–7,44 (m, 9H), 7,22 (d, $J = 15,7$ Hz, 2H), 6,48 (d, $J = 3,1$ Hz, 2H), 6,40 (s, 2H), 6,22 (d, $J = 15,7$ Hz, 2H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 111,99 (2C, фурил-C), 113,43 (2C, фурил-C), 118,79 (2C, -CH=CH-), 129,28 (6C, Ph), 130,56 (3C, Ph), 130,97 (3C, Sb-C), 133,85 (6C, Ph), 138,62 (2C, -CH=CH-), 144,15 (2C, фурил-C), 151,31 (2C, фурил-C), 170,72 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3063 (Ph-H), 1648 (C=C), 1604 (COO), 1481, 1438, 1321 (COO), 1280, 1226, 1188, 1073, 1014, 883, 734, 690, 461 (Sb-O), 591 (Sb-C).

Дисорбат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3)_2$. Получали и очищали аналогично ди-*мета*-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход продукта 86 %, т. пл. 121 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 8,02 (s, 6H), 7,47 (s, 9H), 7,04 (dd, $J = 14,8; 10,7$ Hz, 2H), 6,20–5,85 (m, 4H), 5,69 (t, $J = 26,3$ Hz, 2H), 1,79 (d, $J = 5,5$ Hz, 6H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 18,53 (2C, CH_3), 121,76 (2C, -CH=CH-), 129,26 (2C, -CH=CH-), 129,79 (3C, Ph), 130,81 (6C, Ph), 137,64 (6C, Ph), 138,88 (3C, Sb-C), 139,03 (2C, -CH=CH-), 143,75 (2C, -CH=CH-), 171,23 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3058 (Ph-H), 2942, 1650 (C=C), 1632 (COO), 1481, 1436, 1334 (COO), 1263, 1150, 993, 736, 694, 461 (Sb-O), 606 (Sb-C).

Дивинилацетат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Получали и очищали подобно ди-*мета*-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход продукта 60 %, т. пл. 131 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 7,99 (dd, $J = 6,4; 3,1$ Hz, 6H), 7,53 – 7,44 (m, 9H), 5,75 (ddt, $J = 17,1; 10,2; 6,9$ Hz, 2H), 4,95 (t, $J = 13,9$ Hz, 4H), 2,87 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1648 (C=C), 1641 (COO); 1470, 1439, 1320 (COO), 919, 734, 680, 454 (Sb-O), 573 (Sb-C).

Дикротонат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. К раствору 2,2 г Ph_3Bi (5 ммоль) в 20 мл диэтилового эфира добавляли 0,86 г (10 ммоль) кротоновой кислоты и 0,56 мл (5 ммоль) 92,6 % раствора *t*-BuOON. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Получали 1,91 г желтоватых кристаллов. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из системы гексан-хлороформ 4:1. Выход очищенного продукта 73 %, т. пл. полученных кристаллов 153 °С.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 8,19 (d, $J = 7,3$ Hz, 6H), 7,57 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,45 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 6,73 (dq, $J = 13,7; 6,8$ Hz, 2H), 5,72 (d, $J = 15,4$ Hz, 2H), 1,73 (d, $J = 8,4$ Hz, 6H).

^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 17,83 (2C, CH_3), 125,50 (2C, -CH=CH-), 130,68 (3C, Ar-C), 131,23 (6C, Ph), 142,33 (6C, Ph), 143,07 (2C, -CH=CH-), 161,25 (3C, Bi-C), 173,04 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3057 (Ph-H), 2988 (CH_3), 1662 (C=C), 1558 (COO-), 1471, 1440, 1355 (COO-), 740, 694, 449 (Bi-O), 593 (Bi-C).

Дициннамат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$. Синтезировали аналогично дикротонату трифенилвисмута. Получали белые кристаллы с выходом 90 %, т. пл. 176 °С.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 8,23 (d, $J = 7,8$ Hz, 6H), 7,60 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,47 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H), 7,39 (s, 2H), 7,36 (s, 2H), 6,47 (s, 2H), 6,39 (s, 2H), 6,24 (d, $J = 15,6$ Hz, 2H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 121,21 (2C, -CH=CH-), 127,77 (2C, Ph), 128,65 (4C, Ph), 129,45 (4C, Ph), 130,70 (3C, Ph), 231,23 (6C, Ph), 133,96 (6C, Ph), 135,12 (3C, Bi-C), 142,84 (2C, Ph), 160,93 (2C, -CH=CH-), 170,79 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3056 (Ph-H); 2954, 1643 (C=C), 1557 (COO-); 1470, 1437, 1359 (COO-); 1188, 985, 732, 692, 445 (Bi-O); 587 (Bi-C).

Ди-*мета*-нитроциннамат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$. К раствору 1,1 г Ph_3Bi (2,5 ммоль) в 6 мл ТГФ добавляли 1,24 г (6,25 ммоль) *мета*-нитрокоричной кислоты и 0,21 мл (2,5 ммоль) 94,7 % раствора *t*-BuOON. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем откачивали часть растворителя при пониженном давлении. В результате образовались монокристаллы хорошего качества. Полученный продукт перекристаллизовывали из системы ТГФ-гексан (1:4). Выход продукта 57 %, т. пл. 167 °С.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,49–8,07 (m, 10H), 7,91–7,39 (m, 15H), 6,53 (ddd, $J = 8,9; 7,2; 2,9$ Hz, 2H).

Химия элементоорганических соединений

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3080 (Ph-H); 1645 (C=C); 1613 (COO-); 1530, 1418, 1360 (COO-), 1329, 985, 716, 664, 486 (Bi-O), 596 (Bi-C).

Ди-пара-метоксициннамат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$. Синтезирован аналогично ди-мета-нитроциннамату. Выход продукта 68 %, т. пл. 161 °С.

^1H -ЯМР (CDCl_3): 55,28 (2C, CH_3), 114,10 (4C, Ph), 118,76 (2C, -CH=CH-), 129,29 (2C, Ph), 130,59 (7C, Ph), 131,17 (6C, Ph), 133,93 (6C, Ph), 142,51 (2C, -CH=CH-), 160,54 (3C, Bi-C, 2C, Ph), 161,24 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3048 (Ph-H), 1635 (C=C), 1512, 1433, 1351 (COO), 986, 731, 681, 448 (Bi-O), 565, 514 (Bi-C).

Бис-2-фурилакрилат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$. Синтезирован аналогично ди-метанитроциннамату трифенилвисмута. При этом выпадали красно-коричневые кристаллы, которые перекристаллизовывали из системы ТГФ-гексан (1:4). Выход продукта 68 %, т. пл. 161 °С (с разложением).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,23 (d, $J = 7,8$ Hz, 6H), 7,60 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,47 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H), 7,39 (s, 2H), 7,36 (s, 2H), 6,47 (s, 2H), 6,39 (s, 2H), 6,24 (d, $J = 15,6$ Hz, 2H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 111,85 (2C, фурил-C), 112,88 (2C, фурил-C), 119,11 (2C, -CH=CH-), 128,25 (6C, Ph), 130,64 (3C, Ph), 131,17 (3C, Bi-C), 133,68 (6C, Ph), 134,67 (2C, -CH=CH-), 143,85 (2C, фурил-C), 151,33 (2C, фурил-C), 172,96 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν cm^{-1} , таблетка KBr): 3056 (Ph-H); 2954, 1643 (C=C), 1557 (COO-); 1470, 1437, 1359 (COO-); 1188, 985, 732, 692, 448 (Bi-O); 591 (Bi-C).

Дисорбат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2$. Синтезирован подобно ди-пара-метоксициннамату. Выход продукта 43 %, т. пл. 127 °С (с разложением).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,19 (d, $J = 7,7$ Hz, 6H), 7,57 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H), 7,44 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 7,11–6,99 (m, 2H), 6,02 (ddd, $J = 22,6; 20,7; 11,3$ Hz, 4H), 5,67 (d, $J = 15,3$ Hz, 2H), 1,77 (d, $J = 6,2$ Hz, 6H).

^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 18,54 (2C, CH_3), 122,04 (2C, -CH=CH-), 128,31 (2C, -CH=CH-), 130,10 (3C, Ph), 131,10 (6C, Ph), 133,79 (6C, Ph), 133,91 (3C, Sb-C), 137,07 (2C, -CH=CH-), 143,26 (2C, -CH=CH-), 173,37 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν cm^{-1} , таблетка KBr): 3054 (Ph-H); 2967 (CH_3), 1648 (C=C), 1558 (COO-); 1471, 1438, 1350 (COO-); 1151, 985, 731, 680, 446 (Bi-O), 581 (Bi-C).

Дивинилацетат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Синтезировали аналогично дикротонату трифенилвисмута. Белые кристаллы, выход 60 %, т. пл. 131 °С.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,15 (dd, $J = 8,3; 1,0$ Hz, 6H), 7,59 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,46 (dd, $J = 11,0; 3,7$ Hz, 3H), 5,76 (td, $J = 17,1; 6,9$ Hz, 2H), 4,96–4,86 (m, 4H), 2,86 (dt, $J = 6,9; 1,3$ Hz, 4H).

^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 40,44 (2C, - CH_2 -), 116,70 (2C, CH_2 =), 130,71 (3C, Ph), 131,13 (6C, Ph), 132,34 (6C, Ph), 133,90 (2C, -CH=CH-), 160,38 (3C, Bi-O), 177,43 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 (C=C), 1599 (COO); 1471, 1439, 1362 (COO), 919, 734, 680, 454 (Sb-O), 573 (Sb-C).

Физико-химические методы анализа

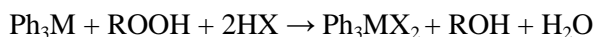
ИК-спектры записывались на приборе IR Prestige-21, Shimadzu, Япония в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с использованием программы IRsolution V 1.30.

^1H -ЯМР снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNowa 9.0.2 (демонстрационная версия).

Результаты и обсуждение

Синтез соединений сурьмы и висмута типа $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Реакция окислительного присоединения – один из самых удобных методов синтеза соединений Sb(V) и Bi(V) типа Ph_3MX_2 , где M = Sb, Bi; X = карбоксилатный лиганд. В основе метода лежит реакция окисления триарилсурьмы или триарилвисмута различными пероксидами с участием избытка карбоновой кислоты [18, 19]. Реакция протекает по уравнению



при комнатной температуре в течение нескольких часов с высокими выходами. В качестве растворителя чаще всего используется диэтиловый эфир и тетрагидрофуран.

Таким методом были синтезированы дикарбоксилатные производные с минеральными и простыми одноосновными карбоновыми кислотами. Реакции с непредельными одноосновными и двухосновными кислотами исследовались мало. Поскольку одной из целей работы было получение металлосодержащих мономеров, наличие кратной связи в карбоксилатном лиганде было важным аспектом работы. Поэтому был выбран ряд непредельных одноосновных карбоновых кислот по следующим критериям: а) наличие кратной С=С связи в α,β -положении у карбоксильной группы может в ходе полимеризации приводить к образованию стабилизированного π -р-сопряжением макрорадикала, что должно облегчать полимеризацию соответствующих карбоксилатов сурьмы и висмута; б) исследование ряда кислот похожего строения с различными заместителями у двойной связи для выявления закономерностей в строении и свойствах исследуемых соединений; в) относительная коммерческая доступность этих кислот, поскольку одна из целей – использование дикарбоксилатных производных в качестве металлосодержащих мономеров.

Карбоновые кислоты, выбранные для синтезов, представлены в табл. 1. Для некоторых из них также известна способность к гомополимеризации и сополимеризации с другими мономерами (кратоновая, коричная, винилуксусная). Все кислоты коммерчески доступны, некоторые из них получали синтетически: *m*-нитрокориичную кислоту получали синтезом Перкина из *m*-нитробензальдегида [20], сорбиновую кислоту получали из коммерческого сорбата калия.

Таблица 1

Карбоновые кислоты, используемы в синтезах

№	Название кислоты	Структурная формула	Т. кип./Т. пл., °С
1	Кратоновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	72
2	Кориичная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	133–135
3	<i>m</i> -Нитрокориичная	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CH=CHCOOH	201–202
4	<i>p</i> -Метоксикориичная	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH=CHCOOH	170–171
5	3-Фурилакриловая	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}=\text{CHCOOH}$	143
6	Сорбиновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$	134
7	Винилуксусная	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$	163

Для реакций использовались раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45 % или эфирный 0,8 М раствор) и *трет*-бутилгидропероксид (до 98 % масс.).

Среди выбранных кислот наибольший интерес представляют **1**, **6**, **7** своей доступностью. Кислоты **2–5** были использованы только для получения ранее не изученных соединений типа Ph₃MX₂, без цели их дальнейшего использования в полимеризации.

В табл. 2 представлены все полученные соединения с условиями их синтезов, выходами и т. пл. Соединения трифенилсурьмы и трифенилвисмута с кориичной кислотой были получены ранее [21], однако производное висмута подробно не исследовалось. Остальные исследуемые вещества были получены и описаны впервые.

При синтезе дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута с карбоновыми кислотами, находящимися в жидком агрегатном состоянии (винилуксусная), брали 3-кратное количество кислоты вместо необходимого 2-кратного. Это позволяет получить больший выход основного твердого продукта реакции, и при этом его очистка не осложняется отделением от примесей кислоты, так как жидкие кислоты легко уходят вместе с растворителем при фильтровании после перекристаллизации. Твердые карбоновые кислоты имеют схожую с продуктом реакции растворимость, и их отделение является более трудной задачей, поэтому брали необходимое количество кислоты.

Инфракрасная спектроскопия

Исследование металлорганических соединений методом инфракрасной спектроскопии достаточно трудная задача вследствие наличия большого числа колебаний атомов и групп в молекуле. Поэтому судить о строении таких сложных веществ только по ИК-спектрам нельзя.

Химия элементоорганических соединений

Таблица 2

Данные по синтезу дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Название и шифр	Исходные реагенты	Выход, %	Т. пл., °С
I Дикротонат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	69	153
II Дициннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	86	197
III Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	59	193
IV Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	75	169
V Бис(3-(2-фурилакрилат)) трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	71	197
VI Дисорбат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	86	121
VII Дивинилацетат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	73	99
VIII Дикротонат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	73	153
IX Дициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	90	176
X Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	58	167
XI Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	80	165 (разл)
XII Бис(3-(2-фурилакрилат)) трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	68	161 (разл)
XIII Дисорбат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	40	127 (разл.)
XIV Дивинилацетат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}, t\text{-BuOOH}$	60	131

Однако данные ИК-спектроскопии оказываются весьма полезными для подтверждения чистоты получаемых соединений, поскольку частоты колебаний карбоксильных групп в карбоновой кислоте и ее соли значительно отличаются. Помимо этого, данные о полосах поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний однозначно свидетельствуют о характере связывания атома металла с карбоксилатными лигандами (монодентатный или бидентатный) [22].

Симметричные и асимметричные валентные колебания связей – одни из самых важных полос поглощения для данного типа соединений. В чистых карбоновых кислотах есть ковалентные связи $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$, и полосы их поглощения обычно находятся в области 1280–1315 и 1700–1720 cm^{-1} соответственно и могут меняться до 1075–1190 и 1740–1800 cm^{-1} соответственно, если кислота находится в мономерной форме. Однако в мономерной форме карбоновые кислоты находятся очень редко, только в случае очень разбавленных растворов или при повышенной температуре. С другой стороны, соли карбоновых кислот имеют ионное строение и характеризуются, по разным данным, наличием двух полос поглощения высокой интенсивности при 1300–1400 cm^{-1}

и 1610–1680 cm^{-1} [23], или 1360–1450 и 1540–1650 cm^{-1} [24], отвечающих симметричному и асимметричному колебаниям двух равноценных связей $\text{C}=\text{O}$ (рис. 1).

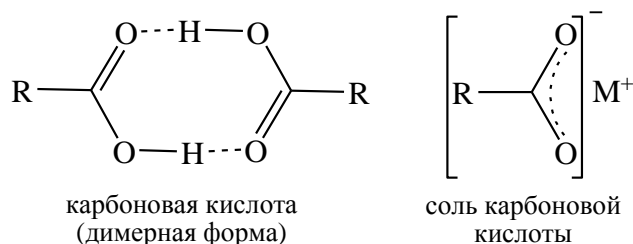


Рис. 1. Различное состояние группы COO в молекулах кислот и солей

Сопряжение карбонильной группы с кратными связями (как в кислотах, так и в их солях) снижает частоту валентных колебаний на 20–30 cm^{-1} ; тип заместителя у двойной связи же практически не влияет на сдвиги полос поглощения, только если они не находятся в α -положении к карбонильной группе [23]. При этом происходит также влияние и на положение полос поглощения кратных связей, что будет рассмотрено ниже.

Рассмотрим более подробно смещение полос поглощения для исследуемых карбоновых кислот.

Поскольку все использованные карбоновые кислоты (кроме винилуксусной) имеют сходное строение типа $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$ с сопряжением карбонильной группы с двойной связью $\text{C}=\text{C}$, валентные колебания связей $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$ должны находиться в области 1300–1400 и 1610–1680 cm^{-1} соответственно. Данные ИК-спектров исследуемых кислот хорошо согласуются с нижеприведенными литературными данными [25, табл. 10].

Таблица 3

Валентные колебания связей $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоновых кислотах типа $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$, cm^{-1}

Колебание	R					
	CH_3-	Ph-	<i>m</i> - $\text{NO}_2\text{Ph}-$	<i>n</i> -MeOPh-	$-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^*$	MeCH=CH-
C–OH	1318	1312	1307	1317	1314	1330
C=O	1706	1686	1691	1689	1701	1694

*Фурилакриловая кислота.

Если проводить сравнение ИК-спектров этих кислот и соответствующих им предельных кислот, то можем наблюдать смещение полос поглощения непредельных кислот, что согласуется с литературой (табл. 4).

Таблица 4

Валентные колебания связей $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоновых кислотах типа $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, cm^{-1}

Колебание	R				
	Me-	Ph-	<i>n</i> -MeOPh-	$-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^*$	Pr-
C–OH	1285	1304	1247	1221	1292
C=O	1712	1699	1710	1700	1711

По остальным предельным кислотам похожего строения найти данные ИК-спектроскопии не удалось.

В исследуемых соединениях сурьмы и висмута типа $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ присутствуют две карбоксилатные группы и полосы поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний имеют высокую интенсивность.

Все спектры снимались в таблетках KBr. Как можно наблюдать из табл. 5, асимметричные валентные колебания в соединениях висмута заметно отличаются от аналогичных колебаний у соединений сурьмы, что можно объяснить влиянием атома металла. Как правило, данное

Химия элементоорганических соединений

колебание у дикарбоксилатов трифенилвисмута несколько ниже, что вполне логично, так как атом висмута более тяжелый и колеблется медленнее. У симметричных колебаний такого сдвига практически не наблюдается.

Таблица 5

Симметричные и асимметричные валентные колебания группы COO в диацилатных производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута типа $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$, cm^{-1}

R	Sb			Bi		
	ν^s_{COO}	ν^a_{COO}	$\Delta\nu_{\text{COO}}$	ν^s_{COO}	ν^a_{COO}	$\Delta\nu_{\text{COO}}$
-CH=CHMe	1334	1632	298	1355	1558	203
-CH=CHPh	1367	1580	213	1369	1546	177
-CH=CHC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	1355	1611	256	1360	1614	256
-CH=CHC ₆ H ₄ MeO- <i>p</i>	1325	1601	276	1341	1603	262
-CH=CHC ₄ H ₃ O*	1321	1603	282	1340	1559	219
-CH=CHCH=CHMe	1334	1632	298	1354	1559	205
-CH ₂ -CH=CH ₂	1320	1641	321	1362	1600	238

*Фурилакриловая кислота.

Симметричные и асимметричные валентные колебания также могут служить хорошим показателем для определения характера связывания атома металла с карбоксилатными лигандами. Если разница в значениях частот поглощения этих колебаний $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$ больше 200 cm^{-1} , то характер связывания монодентатный, а если меньше – то бидентатный, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Однако не для всех исследуемых соединений получается вырастить монокристалл хорошего качества и провести структурные исследования, поэтому в этих случаях данные ИК-спектроскопии оказываются весьма полезными. Данные по значениям $\Delta\nu$ представлены в табл. 5. Следует отметить, что для карбоксилатов, имеющих значения $\Delta\nu$, очень близкие к 200 cm^{-1} , однозначно судить о характере связывания сложно, и может наблюдаться как монодентаное, так и бидентатное связывание лигандов с атомом металла или же, что бывает чаще всего, дополнительная координация атома кислорода карбонильной группы на атом сурьмы или висмута.

Основные типы координации лигандов на атом металла, которые могут наблюдаться в диацилатных комплексах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$, показаны на рис. 2. Тип координации **1** – монодентатный, однако во многих исследуемых соединениях соблюдается тип координации **2**, так как расстояние между атомом металла и атомом кислорода карбонильной группы мало (что подтверждается РСА), и он координируется на металл. В этой работе под монодентаным связыванием подразумевается тип **2**. Тип координации **3** – бидентатный, он наблюдается в нескольких исследуемых комплексах.

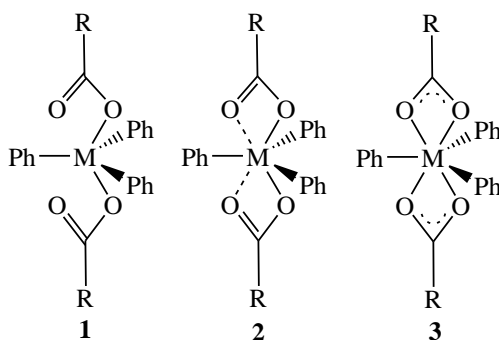


Рис. 2. Основные типы координации лигандов на атом металла в дикарбоксилатных комплексах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Следующий тип валентных колебаний, наблюдаемых в исследуемых соединениях – это колебания кратной связи $C=C$ в карбоксилатном лиганде. Как уже отмечалось выше, сопряжение двойной связи с карбонильной группой влияет на положение полосы ее поглощения по сравнению с несопряженной связью; при этом наблюдается увеличение частоты поглощения. В карбоновых кислотах более высокая частота приписывается колебаниям связи $C=O$, более низкая – колебаниям связи $C=C$. Однако в их солях это отношение меняется, и частота колебаний связи $C=C$ становится выше, чем асимметричные колебания $C=O$, и также при этом примерно на 10 см^{-1} выше, чем колебания связи $C=C$ в самой кислоте. Это можно объяснить тем, что атом кислорода карбонильной группы координирован на атом металла, что уменьшает частоту колебаний данной связи. В ряде исследуемых лигандов присутствует дополнительное сопряжение с ароматическим кольцом (коричные кислоты) или еще одной кратной связью (сорбиновая кислота), что также влияет на положение валентного колебания кратной связи. Данные по всем отнесенным полосам поглощения представлены в табл. 6, остальные же полосы перечислены в экспериментальной части для каждого исследуемого комплекса. Для удобства сравнения приведены табл. 7 и 8, содержащие основные валентные колебания в молекулах исследуемых карбоновых кислот, а также данные для трифенилсурьмы и трифенилвисмута.

Таблица 6
Основные валентные колебания дикарбоксилатных производных типа $Ph_3M(O_2CR)_2$, cm^{-1}

Колебание	M = Sb						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
ν_{Sb-O}	454	459	459	460	463	461	454
ν_{Sb-C}	561	540	596	565	591	606	573
ν_{COO}^s	1351	1367	1355	1325	1321	1334	1320
ν_{COO}^a	1609	1580	1611	1601	1603	1632	1641
$\nu_{C=C}$	1664	1642	1652	1643	1648	1651	1648
ν_{Ph-H}	3056	3053	3069	3049	3061	3059	3054
ν_{C-H}	2974	–	–	2938	–	2972	2978
$\nu_{NO_2}^s$	–	–	1319	–	–	–	–
$\nu_{NO_2}^a$	–	–	1530	–	–	–	–
Колебание	M = Bi						
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
ν_{Bi-O}	449	445	486	448	448	446	451
ν_{Bi-C}	593	587	596	514/565	591	583	601
ν_{COO}^s	1355	1369	1360	1341	1340	1354	1362
ν_{COO}^a	1558	1546	1614	1603	1559	1559	1600
$\nu_{C=C}$	1662	1641	1645	1635	1646	1649	1661
ν_{Ph-H}	3050	3045	3080	3048	3047	3054	3054
ν_{C-H}	2965	–	–	2957	–	2967	2977
$\nu_{NO_2}^s$	–	–	1280	–	–	–	–
$\nu_{NO_2}^a$	–	–	1537	–	–	–	–

Таблица 7
Основные валентные колебания в исследуемых карбоновых кислотах типа $RCH=CHCOOH$ [25]

Колебание	R					
	CH ₃ -	Ph-	m-NO ₂ C ₆ H ₄ -	p-MeOC ₆ H ₄ -	-C ₄ H ₃ O	MeCH=CH-
ν_{C-OH}	1318	1312	1307	1317	1314	1330
$\nu_{C=O}$	1706	1686	1691	1689	1701	1694
$\nu_{C=C}$	1655	1631	1691	1624	1636	1638
ν_{Ph-H}	–	3067	3092	3031	–	–
ν_{C-H}	2977	–	–	2973	–	2970
$\nu_{NO_2}^s$	–	–	1320	–	–	–
$\nu_{NO_2}^a$	–	–	1524	–	–	–

Основные валентные колебания в молекулах трифенилсурьмы и трифенилвисмута

Колебание	Соединение	
	Ph ₃ Sb	Ph ₃ Bi
$\nu_{\text{Sb-C}}$	692	–
$\nu_{\text{Bi-C}}$	–	693
$\nu_{\text{Ph-H}}$	3060	3057

При интерпретации полученных ИК-спектров возник ряд трудностей, связанных с отнесением полос поглощения к колебаниям связи металл–углерод и металл–кислород, поскольку в разных литературных источниках данные об этих частотах отличаются.

Ранее чаще всего к валентным колебаниям связей $M-C$ и $M-O$ относили полосы поглощения средней интенсивности в области ~ 465 и ~ 690 cm^{-1} соответственно. Более низкие колебания связи $M-C$ по сравнению с колебаниями связи $M-O$ можно объяснить тем, что атом углерода входит в достаточно массивную фенильную группу, колеблющуюся с меньшей частотой. Традиционно к валентным колебаниям связи $Sb-C$ и $Bi-C$ относили полосу, находящуюся в области $445-465$ cm^{-1} в зависимости от металла и типа лигандов, что оказалось подтверждено многими литературными источниками [26–28]. Однако к валентным колебаниям связи $Sb-O$ и $Bi-O$ обычно приписывали значения $680-697$ cm^{-1} [29], что оказалось ошибочным, и правильным будет относить к такому типу колебаний полосу поглощения малой интенсивности в области $515-590$ cm^{-1} , что также может следовать из литературы [30, 31]. Это также подтверждается тем фактом, что в ИК-спектре трифенилсурьмы Ph₃Sb и трифенилвисмута Ph₃Bi отсутствуют полосы поглощения в области $515-590$ cm^{-1} . Полоса же поглощения $680-697$ cm^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям связи $C-C$ в карбоксилатном лиганде. Данные по колебаниям этих связей для всех исследуемых соединений сведены в табл. 6.

Помимо рассмотренных выше, в молекулах дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута наблюдается еще целый ряд колебаний разного типа. В области высоких частот ($2800-3100$ cm^{-1}) – валентные колебания связей $C-H$ средней интенсивности в ароматических и алифатических лигандах, а в области $650-1200$ cm^{-1} – деформационные колебания разных связей, отнесение которых здесь не рассматривается. Помимо всего прочего, в некоторых ИК-спектрах в области $1700-2000$ cm^{-1} наблюдаются обертоны, характерные для нормальных колебаний однозамещенного ароматического кольца (рис. 3). Однако интенсивность обертона настолько мала, что в спектрах ряда соединений эти полосы практически не видно.

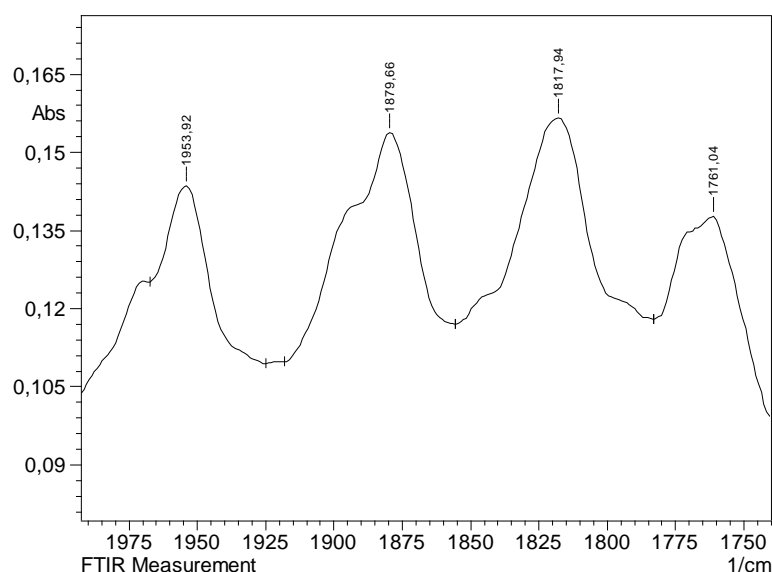


Рис. 3. Нормальные колебания однозамещенных фенильных колец

В нескольких исследуемых комплексах присутствуют характерные только для них функциональные группы и заместители. Так, в соединениях **III** и **X** присутствует нитрогруппа, присоединенная к ароматическому кольцу, которая также имеет симметричные и асимметричные валентные колебания. Эти колебания находятся в одной области с аналогичными колебаниями связи $C=O$, однако очень хорошо разделяются, и частоты их поглощения равны 1530 и 1319 см^{-1} для асимметричных и симметричных валентных колебаний соответственно (1524 и 1320 см^{-1} в кислоте). В производных фурилакриловой кислоты **V** и **XII** присутствует однозамещенное фурановое кольцо, однако оно имеет целый ряд разнообразных колебаний, которые достаточно сложно выделить из спектра.

Отсутствие полос поглощения гидроксигруппы OH карбоновой кислоты является хорошим показателем чистоты исследуемого комплекса. В мономерных карбоновых кислотах эта полоса проявляется в области $3500\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, в димерах – в области $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы. Для всех исследуемых кислот это колебание наблюдалось в области $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, в соответствующих им комплексах сурьмы или висмута этих полос не было, что и свидетельствовало об отсутствии примеси кислоты в продукте реакции.

В некоторых ИК-спектрах также наблюдались полосы поглощения примесных веществ: воды и углекислого газа. Они захватываются из воздуха при изготовлении таблетки КВг. Им соответствуют полосы поглощения в областях 3450 и 2350 см^{-1} соответственно, что не мешает интерпретации остального спектра.

Типичный ИК-спектр соединения типа $Ph_3M(O_2CR)_2$ приведен на рис. 4 на примере дикротоната трифенилвисмута. ИК-спектры всех исследуемых соединений представлены в экспериментальной части.

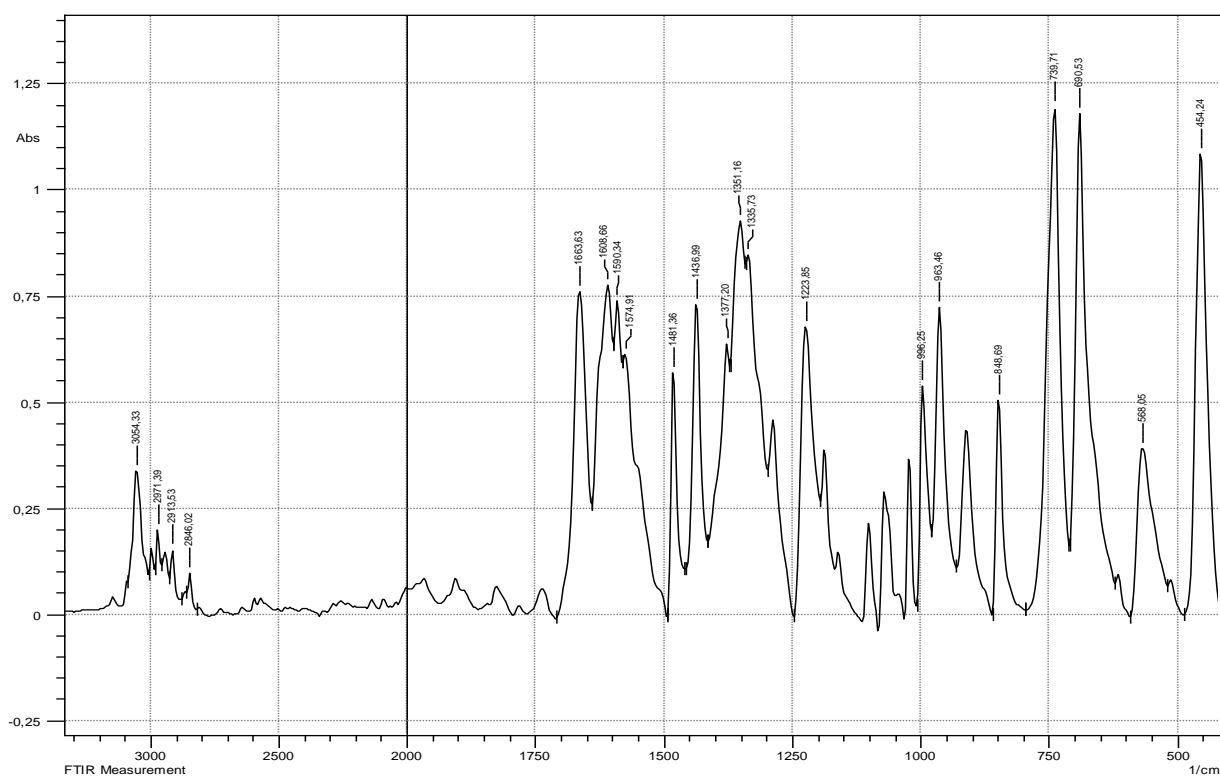


Рис. 4. ИК-спектр дикротоната трифенилвисмута VIII

Выводы

1. Взаимодействием трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы 14 дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута типа $Ph_3M(O_2CR)_2$ с кротоновой, коричной, мета-нитрокоричной, пара-метоксикоричной, фурилакри-

ловой, винилуксусной и сорбиновой кислотами. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ЯМР спектроскопии.

2. Проанализировано положение характеристических сигналов валентных колебаний основных функциональных групп в ИК-спектрах, и сделаны выводы о монодентатном и бидентатном связывании металлов с карбоксилатными лигандами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.С. Щегравиной за снятие ЯМР спектров, инженеру НГПУ им. К. Минина И.П. Курбатовой за проведение элементного анализа. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект 0729-2020-0039, БЧ госзадания.

Литература

1. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. хим. – 2020. – Т. 46, вып. 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 6. – С. 47–60.
3. Synthesis, Structural Characterization and *in vitro* Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of [5-Y-2-(ho)-C₆H₃COO]₂SbMe₃ (Y = H, Me, MeO) / C. Silvestru, I. Haiduc, R.T. Tiekink et al. // Appl. Organomet. Chem. – 1995. – V. 9, № 7. – P. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.C. Liu, Y.Q. Ma, L. Yu et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Synthesis, Crystal Structures and *in vitro* Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra, J. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future / J. Mishra, A. Saxena, S. Singh // Curr. Med. Chem. – 2007. – V. 14, № 10. – P. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // Molecules. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 48. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE) / J. Passarelli, M. Murphy, R.D. Re et al. // Advances in Patterning Materials and Processes XXXII. – 2015. – V. 9425, № 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.
10. Cardenas-Trivino, G. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methyl methacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, K.J. Klabunde // Polym. Bull. (Berlin). – 1991. – V. 25, № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino, G. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(Methylmethacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, L.H. Tagle // Thermochim. Acta. – 1991. – V. 176. – P. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka, K. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // Macromolecules. – 2006. – V. 39, № 24. – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka, K. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // Macromolecules. – 2007. – V. 40, № 5. – P. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.

14. Котон, М.М. О реакционной способности металлоорганических соединений / М.М. Котон // Металлоорганические соединения и радикалы, под ред. М.И. Кабачника – М.: Наука, 1985. – С. 13–22.
15. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры / Ч. Карраер, Дж. Шитс, Ч. Питтмен. – М.: Мир, 1981. – 352 с.
16. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // Вестник ННГУ. Серия химия. – 2004. – Вып. 1(4). – С. 86–94.
17. Kensuke, N. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39(24). – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
18. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // *Ohio S. Sci.* – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
19. Додонов, В.А. Синтез и некоторые реакции диацелатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Т.Г. Брилкина // *Журн. общ. химии*. – 1985. – Т. 55, № 1. – С. 73.
20. Гильман, Г. Синтез органических препаратов. Сборник I / Г. Гильман; пер. с англ. А.Ф. Платэ. – М.: ИЛ, 1949. – 604 с.
21. Реакции пентаарилсурьмы с дикарбоксилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, В.К. Бельский // *Журн. общ. химии*. – 1997. – V. 9. – P. 1536–1541.
22. Галогениды и некоторые карбоксилаты тетрафенилсурьмы в каталитической реакции фенилирования метилакрилата / А.В. Гущин, Е.В. Грунова, Д.В. Моисеев и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2003. – № 6. – С. 1302–1305. DOI: 10.1023/A:102488332886.
23. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
24. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. к.х.н. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир, 2001. – 327 с.
25. https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
26. Synthesis and Characterization of Some Triphenylantimony(V) Derivatives of N, O and S Containing Monofunctional Bidentate Ligands / P.K. Sharma, R.K. Sharma, A.K. Rai, Y.P. Singh // *Main Group Metal Chemistry*. – 2011. – V. 27, Is. 1. – P. 51–57. DOI: 10.1515/MGMC.2004.27.1.51.
27. Yadav, R.N.P. Triarylantimony (V) Dicarboxylates: Synthesis, Characterisation and Reactions / R.N.P. Yadav // *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*. – 2015. – V. 15, is. 3. – P. 35–39.
28. Singal, K.S. Synthesis, Characterization, and In Vitro Antimicrobial and Antitumor Activities of Some Tetraphenylstibonium (V) Carboxylates / K.S. Singal // *Heteroatom Chemistry*. – 2008. – V. 19. – P. 688–693. DOI: 10.1002/hc/20498.
29. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements / S.S. Batsanov // *Inorganic Materials*. – 2001. – V. 37, Is. 9. – P. 871–885.
30. Maslowsky, E. Vibrational Spectra of Organometallic Compounds / E. Maslowsky. – New York, London, Sydney, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1977. – 528 p.
31. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony (V) Complexes with Internally functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // *Polyhedron*. – 2002. – V. 21. – P. 2387–2392.

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: gushchin4@yandex.ru

Малеева Алевтина Игоревна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Калистратова Ольга Сергеевна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: olga.kalistratova@yandex.ru

Хамалетдинова Надия Мустафовна – научный сотрудник Лаборатории физико-химических исследований, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропина, 49. E-mail: nadia@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 23 ноября 2020 г.

DOI: 10.14529/chem210101

THE STRUCTURE STUDY OF TRIPHENYLANTIMONY(V) AND TRIPHENYLBISMUTH(V) DERIVATIVES WITH SOME UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS BY IR SPECTROSCOPY

A.V. Gushchin¹, gushchin4@yandex.ru

A.I. Maleeva¹, AlevtinaMaleeva@mail.ru

O.S. Kalistratova¹, olga.kalistratova@yandex.ru

N.M. Hamaletdinova², nadia@iomc.ras.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

The interaction of triphenylantimony (or triphenylbismuth) with carboxylic acids in the presence of peroxides in ether or THF gave 14 triphenylantimony and triphenylbismuth dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ with crotonic, cinnamic, *m*-nitrocinnamic, *p*-methoxycinnamic, furlacrylic, vinylacetic and sorbic acids. An aqueous solution of hydrogen peroxide (perhydrol with the peroxide concentration up to 45%) or an 0.8 M ether solution, as well as *tert*-butyl hydroperoxide (98%) were used as initial peroxides. Liquid vinylacetic acid was taken in the amount three times as much as peroxide instead of the required double excess. Solid carboxylic acids had solubility similar to the reaction products, and their separation was more difficult, so they were taken in stoichiometric quantities.

Product yields were proved to be 40–90%. The composition of the products was confirmed by the elemental analysis data, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The position of characteristic signals of symmetric and asymmetric valence vibrations of the main functional groups in the IR spectra has been analyzed, and conclusions about monodentate and bidentate binding of metals to carboxylate ligands are drawn from the difference in their values. Monodentate binding has been recorded in most antimony complexes (crotonate, *m*-nitrocinnamate, *p*-methoxycinnamate, furlacrylate, sorbate, vinylacetate), as well as in a number of triphenylbismuth complexes (*m*-nitrocinnamate, *p*-methoxycinnamate, furlacrylate, vinylacetate). Bidentate or bordering with monodentate binding has been recorded in the case of antimony only in cinnamate, and in the case of bismuth in crotonate, cinnamate, furlacrylate, and sorbate. The position of the peaks of the valence vibrations of C-H, Sb-C, and Bi-C bonds in the studied carboxylate derivatives, as well as in triphenylantimony and triphenylbismuth molecules, has been compared.

Keywords: triphenylantimony dicarboxylates, triphenylbismuth dicarboxylates, crotonic, cinnamic, *m*-nitrocinnamic, *p*-methoxycinnamic, furlacrylic, vinylacetic, sorbic acids.

References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. [Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 579–648. (in Russ.). DOI: 10.31857/S0132344X20100011.

2. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. [Molecular and Crystal Structures of Tri- and Tetraarylantimony Carboxylates]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 6, pp. 47–60. (in Russ.)
3. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T., de Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. Synthesis, Structural Characterization and in vitro Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of [5-Y-2-(ho)-C₆H₃COO]₂SbMe₃ (Y = H, Me, MeO). *Appl. Organomet. Chem*, 1995, vol. 9, no. 7, pp. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q. Synthesis, Characterization and in vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃. *Appl. Organomet. Chem*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q., Ran F.X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra J., Saxena A., Singh S. [Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future]. *Curr. Med. Chem*, 2007, vol. 14, no 10, pp. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds. *Dalton Trans*, 2013, vol. 42, no. 48, pp. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE). *Advances in Pattern-ing Materials and Processes XXXII*, 2015, vol. 9425, no. 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.
10. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methylmethacrylates). *Polym. Bull. (Berlin)*, 1991, vol. 25, no. 3, pp. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H. [Thermogravimetric Studies of Metal Poly(methylmethacrylates)]. *Thermochim. Acta*, 1991, vol. 176, pp. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.
14. Coton M.M. O Reaktsionnoi Sposobnosti Metalloorganicheskikh Soyedinenii. *Metalloorganicheskiye Soyedineniya i Radikaly*. [Organometallic Compounds and Radicals], ed. by M.I. Kabachnik. Moscow, Nauka Publ., 1985, pp. 13–22. (in Russ.)
15. Carrer C., Sheets J., Pittman C. *Metalloorganicheskiye polimery* [Organometallic Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1981. 352 p.
16. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Kuznetsova J.L., Morugova V.A. [Diacrylates of Triphenylbismuth and Triphenylantimony in the Synthesis of Metal-Containing Polymethylmethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2004, vol. 1, no. 4, pp. 86–94. (in Russ.)
17. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39(24), pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.

18. Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A., Pattel A.N. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony. *Ohio S. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
19. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Synthesis and Some Reactions of Triphenylbismuth Diacylates]. *Zhurn. Obshch. Khimii [J. General Chem.]*, 1985, vol. 55, is 1, pp. 73–80. (in Russ.)
20. Hilman H. *Organic Synthesis. Collective Vol. I*. Moscow, Inostrannaya Literatura, 1949. 604 p.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
22. Gushchin A.V., Grunova E.V., Moiseev D.V., Morozov O.S., Shavyrin A.S., Dodonov V.A. [Catalytic C-Phenylation of Methyl Acrylate with Tetraphenylantimony(V) Halides and Carboxylates]. *Russ. Chem. Bull.*, 2003, vol. 52, no. 6, pp. 1376–1379. (in Russ.) DOI: 10.1023/A:102488332886.
23. Kazytsina L.A. *Primenenie UF-, IK-, YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii [Use of UV-, IR- and NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry]*. Moscow, Vysshaya Shkola, 1971. 264 c.
24. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy*. Moscow, Mir, 2001. 327 c.
25. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
26. Sharma P.K., Sharma R.K., Rai A.K., Singh Y.P. [Synthesis and Characterization of Some Triphenylantimony(V) Derivatives of N, O and S Containing Monofunctional Bidentate Ligands]. *Main Group Metal Chemistry*, 2011, vol. 27, no. 1, pp. 51–57. DOI: 10.1515/MGMC.2004.27.1.51.
27. Yadav R.N.P. Triarylantimony (V) Dicarboxylates: Synthesis, Characterisation and Reactions. *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 35–39.
28. Singal K.S. Synthesis, Characterization, and In Vitro Antimicrobial and Antitumor Activities of Some Tetraphenylstibonium (V) Carboxylates. *Heteroatom Chemistry*, 2008, vol. 19, pp. 688–693. DOI: 10.1002/hc/20498.
29. Batsanov S.S. [Van der Waals Radii of Elements]. *Inorganic Materials*, 2001, vol. 37, is. 9, pp. 871–885.
30. Maslowsky E. *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*. New York, London, Sydney, Toronto, A Wiley-Interscience Publication, 1977. 528 p.
31. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R. et al. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony (V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$. *Polyhedron*, 2002, vol. 21, pp. 2387–2392.

Received 23 November 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование строения производных трифенилсурьмы(V) и трифенилвисмута(V) с некоторыми непредельными карбоновыми кислотами методом ИК-спектроскопии / А.В. Гушин, А.И. Малеева, О.С. Калистратова, Н.М. Хамалетдинова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 5–20. DOI: 10.14529/chem210101

FOR CITATION

Gushchin A.V., Maleeva A.I., Kalistratova O.S., Hamaletdinova N.M. The Structure Study of Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Derivatives with Some Unsaturated Carboxylic Acids by IR Spectroscopy. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 1, pp. 5–20. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210101