

РЕАКЦИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С БИС(ФЕРРОЦЕНКАРБОКСИЛАТО)ТРИФЕНИЛСУРЬМОЙ

В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пентафенилсурьмы с бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмой (1) в толуоле получен ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы (2) с выходом 91 %, который был также синтезирован дефенилированием пентафенилсурьмы ферроценкарбоновой кислотой с выходом 93 %. Соединения 1, 2 идентифицированы элементным анализом и методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: синтез, бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьма, ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы, пентафенилсурьма, ИК-спектроскопия

Введение

Известно, что арильные соединения сурьмы Ar_3SbX_2 могут быть использованы как прекурсоры для получения производных сурьмы несимметричного строения Ar_4SbX по реакции перераспределения радикалов, в которых вторым реагентом является пентаарилсурьма [1–7]. Таким способом получены широкие ряды оксиматов, ароксидов, сульфонов и карбоксилатов тетраарилсурьмы с выходом до 90 %. Однако подобные реакции с участием соединений сурьмы Ar_3SbX_2 , содержащих металлоорганические фрагменты в заместителе X, не известны [1].

Настоящая работа посвящена исследованию реакции пентафенилсурьмы с бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмой.

Экспериментальная часть

Бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьму (1) получали по методике [8].

Ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы (2).

А) Раствор 127 мг (0,250 ммоль) пентафенилсурьмы и 203 мг (0,250 ммоль) бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмы в 40 мл толуола перемешивали 24 ч. Выделившийся осадок фильтровали, удаляли из фильтрата в вакууме растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен – октан (3:1 объемн.). Получили 311 мг (91 %) желто-коричневых кристаллов соединения 2 с $t_{пл} = 220$ °С. Найдено, %: С 63,32; Н 4,68. $C_{35}H_{29}FeO_2Sb$. Вычислено, %: С 63,71; Н 4,43.

Б) Аналогично из 127 мг (0,250 ммоль) пентафенилсурьмы и 58 мг (0,250 ммоль) ферроценкарбоновой кислоты получили 159 мг (93 %) комплекса 2.

ИК-спектры соединений 1, 2 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Элементный анализ на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106.

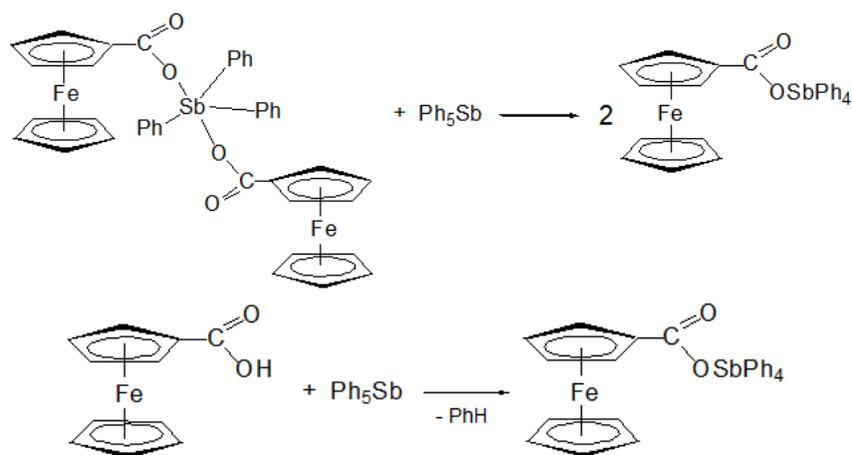
Обсуждение результатов

В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX (где X – электроотрицательный лиганд) лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Таким способом, например, получен ряд карбоксилатов тетраарилсурьмы [9–23].

Известно, что соединения сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 и Ar_3SbY_2 используют в препаративном синтезе для получения производных сурьмы несимметричного строения Ar_3SbXY [24, 25] и ониевого соединений сурьмы Ar_4SbX и Ar_4SbY [1–6]. В случае, например, реакции пентаарил-

сурьмы с дикарбоксилатом триарилсурьмы единственным продуктом реакции являлся карбоксилат тетраарилсурьмы, выделяемый из реакционной смеси с выходом до 98 % [1]. Однако подобные реакции не были известны для дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$, содержащих в карбоксильных лигандах металлоорганический фрагмент, поэтому в качестве исходного реагента была выбрана бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьма, которую синтезировали из дибромида трифенилсурьмы и ферроценкарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина в толуоле [8].

Найдено, что эквимольные количества бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмы и пентафенилсурьмы в растворе толуола (24 °С, 24 ч) реагируют с образованием ферроценкарбоксилата тетрафенилсурьмы (**2**) с выходом 91 %, который был также синтезирован дефенилированием пентафенилсурьмы ферроценкарбоновой кислотой с выходом 93 %:



Отметим, что соединения **1** и **2**, представляющие собой кристаллы жёлто-коричневого цвета с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях, были получены ранее из дибромида трифенилсурьмы (бромида тетрафенилсурьмы) и ферроценкарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина в толуоле [8]. Температуры плавления и ИК-спектры полученных в настоящей работе соединений совпадают с физико-химическими характеристиками комплексов **1** и **2**, приведенными в работе [8]. Действительно, характеристические полосы поглощения для комплексов **1** [1628 см^{-1} (CO_2), 465 см^{-1} ($Sb-C$)] и **2** [1626 см^{-1} (CO_2), 490 см^{-1} ($Sb-C$)] совпадали с литературными данными, как и их температуры плавления (220 и 249 °С) и данные элементного анализа.

Выводы

Таким образом, по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмы в растворе толуола получен ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы с выходом 91 %, который был также синтезирован дефенилированием пентафенилсурьмы ферроценкарбоновой кислотой с выходом 93 %.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$X = Cl, Br, OC(O)Ph, SCN$] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, Вып. 10. С. 1755–1756.
3. Аренсульфонаты тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513–519.
4. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1536–1541.

5. Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *bis*(1-адамantanкарбоксилата трифенилсурьмы) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636–1641.

6. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева. Журн. неорган. химии 2020. Т. 65, № 4. С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.

7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Кристаллические модификации бензолсульфоната тетра-*пара*-толилсурьмы // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454–1457. DOI: 10.1134/S0036023613110181.

8. Synthesis, characterization and *in vitro* antitumor activity of some arylantimony ferrocenecarboxylates and crystal structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$ / Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al. // Appl. Organometal. Chem. Vol. 17. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491.

9. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, К.Ю. Петрова // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407–1413. DOI: 10.31857/S0044460X20090127.

10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. Синтез и строение *n*-бензоилглицината тетрафенилсурьмы // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 192–194. DOI: 10.7868/S0044457X16020197.

11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. Синтез и строение фенилпропиолатов тетра- и трифенилсурьмы // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X150402364.

12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение 4-оксибензоатов тетра- и трифенилсурьмы // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189.

13. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082–2085.

14. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение кислого малоната тетрафенилсурьмы // Журн. неорган. химии 2014. Т. 59. С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184.

15. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Кристаллическая структура полимерного гексааквагексаакис(2-тиобарбитурата)-диевропия (III) // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 9. С. 559.

16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Interaction of pentaphenylantimony with acetylenedicarboxylic acid. Molecular structure of *bis*(tetraphenylantimony) acetylenedicarboxylate // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. Vol. 7. P. 17–22. DOI: 10.14529/chem150403.

17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение тетрахлорфталата бис(тетрафенилсурьмы) // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 340. DOI: 10.7868/S0044457X15030174.

18. Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // J. Organomet. Chem. 2015. Vol. 798. P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.

19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы // Коорд. химия 2014. Т. 40, № 2. С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.

20. Synthesis and structure of *bis*(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.

21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. Синтез и строение 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2017. Т. 9. С. 56–60. DOI: 10.14529/chem170409.

22. Dihydroxybenzoic acids as polydentate ligands in phenylantimony (V) complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova, O.S. Eltsov // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 494. P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029

23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Синтез и строение карбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы $P-TOL_4SBOC(O)R$ ($R = C_6H_3F_2-2,3, C_6H_3F_2-3,4, C_6H_3F_2-2,5$) // Журн. неорган. химии 2022. Т. 67, № 8. С. 1151–1155. DOI: 10.31857/S0044457X22080244.

24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Новый способ получения ароксидов хлоротрифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$ // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 1. С. 34–38. DOI: 10.7868/S0132344X15120075.

25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Хлоро(2-оксибензальдоксимат) трифенилсурьмы. Синтез, строение, взаимодействие с пентафенилсурьмой // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 203–206. DOI: 10.7868/S0044457X15020130.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 27 января 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230215

REACTION OF PENTAPHENYLANTIMONY WITH *BIS*(FERROCENECARBOXYLATO)TRIPHENYLANTIMONY

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of pentaphenylantimony with *bis*(ferrocenecarboxylate)triphenylantimony (**1**) in toluene gave tetraphenylantimony ferrocenecarboxylate (**2**) in 91 % yield, which was also synthesized by dephenylation of pentaphenylantimony with ferrocenecarboxylic acid in 93 % yield. Compounds **1**, **2** were identified by elemental analysis and IR spectroscopy.

Keywords: synthesis, *bis*(ferrocenecarboxylato)triphenylantimony, ferrocenecarboxylate of tetraphenylantimony, pentaphenylantimony, IR spectroscopy

Received 27 January 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В. Реакция пентафенилсурьмы с бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2023. – Т. 15, № 2. – С. 156–159. DOI: 10.14529/chem230215

FOR CITATION

Sharutin V.V. Reaction of pentaphenylantimony with *bis*(ferrocenecarboxylato)triphenylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023, vol. 15, no. 2, pp. 156–159. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem230215