

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЛИНОЛЕАТОВ ТРИФЕНИЛ- И ТРИ-мета-ТОЛИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин¹, О.К. Шарутина¹, В.С. Сенчурин¹, О.С. Ельцов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Взаимодействием трифенил- и три-м-толилсурьмы в эфире с 9,12-уноктадиеновой (линолевой) кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) синтезированы дилинолеаты трифенил- (I) и три-м-толилсурьмы (II), строение которых установлено методом ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C наблюдаются сигналы протонов метиленовых и метильных групп, а также атомов углеродов по количеству и значениям химических сдвигов, характерные предложенным структурам I и II.

Ключевые слова: 9,12-уноктадиеновая кислота, триарилсурьма, дикарбоксилаты триарилсурьмы, синтез, строение, ЯМР-спектроскопия.

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют интерес благодаря проявляемой ими биологической активности [1–3]. Указанные производные можно получать из дигалогенидов триарилсурьмы и солей карбоновых кислот [3–5], однако более эффективным способом их синтеза является метод, основанный на реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, карбоновой кислоты и окислителя, когда из реакционной смеси целевой продукт выделяют практически с количественным выходом [6, 7]. Отметим, что подобные реакции карбоновых кислот, содержащих кратные углерод-углеродные связи в углеводородном радикале, неизвестны.

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы методами ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии дилинолеаты трифенил- (I) и три-м-толилсурьмы (II).

Экспериментальная часть

Синтез I. К смеси 0,200 г (0,57 ммоль) трифенилсурьмы и 0,318 г (1,14 ммоль) линолевой кислоты в 15 мл эфира прибавляли 0,08 г (0,09 мл) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида и выдерживали 24 ч при 20 °С. Остаток после удаления эфира растворяли в бензоле при нагревании и фильтровали. После удаления растворителя получили 0,336 г (65 %) I в виде вязкой неокрашенной жидкости.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3061 (СН_{фенил}), 3009, 2926, 2855, 1734, 1647, 1481, 1456, 1435, 1377, 735, 689, 463 (Sb-C).

Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д., J/Гц): 8,10-7,98 (м, 6H, H_{Ar}); 7,47-7,45 (м, 9H, H_{Ar}); 5,37-5,32 (м, 4H, =CH); 2,76 (т, 4H, CH₂, J=8 Гц); 2,09-1,99 (м, 11H, CH₂); 1,37-1,28 (м, 21H, CH₂); 1,14-1,13 (м, 8H, CH₂); 1,00-0,98 (м, 4H, CH₂); 0,88 (т, 6H, 2 CH₃, J=8 Гц).

Спектр ЯМР ¹³C (δ , м. д., J/Гц): 78,59; 139,66; 134,08; 130,89; 130,34; 130,24; 129,16; 128,10; 128,06; 77,48; 77,16; 76,84; 35,49; 31,65; 29,71; 29,47; 29,31; 29,22; 29,00; 27,33; 25,76; 25,63; 22,69; 14,19.

Найдено, %: С 71,05; Н 8,59.

Для C₅₄H₇₇O₄Sb вычислено, %: С 71,13; Н 8,45.

По аналогичной методике синтезировали II (78 %), вязкая неокрашенная жидкость,

ИК спектр (ν , см⁻¹): 3053 (СН_{фенил}), 3009, 2928, 2855, 1734, 1653, 1591, 1558, 1466, 1456, 1099, 984, 773, 725, 687, 424 (Sb-C).

Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д., J/Гц): 7,79 (уш. с., 3H, H_{Ar}, J=8 Гц); 7,77 (д, 3H, H_{Ar}, J=8 Гц); 7,35 (т, 3H, H_{Ar}, J=8 Гц); 7,27 (д, 3H, H_{Ar}, J=8 Гц); 2,76 (т, 4H, CH₂, J=8 Гц); 2,38 (с, 9H, CH₃); 2,10-2,00 (м, 11H,

CH₂); 1,39-1,28 (м, 21H, CH₂); 1,17-1,15 (м, 8H, CH₂); 1,00-0,98 (м, 4H, CH₂); 0,89 (т, 6H, 2 CH₃, J=8 Гц).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м. д.): 178,13; 139,07; 138,84; 134,37; 131,72; 131,02; 130,33; 130,23; 128,91; 128,10; 128,05; 77,48; 77,16; 76,84; 35,75; 31,65; 29,74; 29,47; 29,41; 29,25; 29,05; 27,33; 25,75; 25,68; 22,69; 21,86; 14,19.

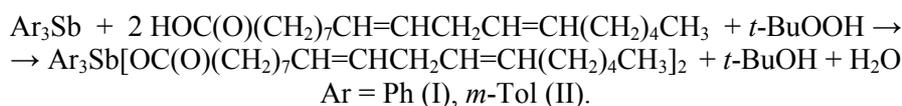
Найдено, %: С 71,66, Н 8,83.

Для C₅₇H₈₃O₄Sb вычислено, %: С 71,79; Н 8,71.

ИК-спектры соединений I, II записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, область поглощения 4000–400 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE II (400 МГц).

Результаты и их обсуждение

Дилинолеаты трифенил- (I) и три-м-толилсурьмы (II) синтезировали по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и линолевой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире:



Строение полученных соединений установлено методами ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

В ИК-спектрах полученных дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1456–1734 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям карбоксильных карбоксилатных групп. К сожалению, точно идентифицировать указанные полосы не представлялось возможным из-за присутствия в этой же области полос поглощения, характерных для соединений, содержащих в своем составе двойные связи. Однако смещение полосы 1710 см⁻¹ карбоксильной группы линолевой кислоты в длинноволновую область до 1650 см⁻¹ свидетельствует об образовании карбоксилат-аниона. Также присутствие в ИК-спектрах соединений I, II полос поглощения, относящихся к колебаниям С–Н, Sb–С и деформационных колебаний фенильных заместителей, наряду с данными элементного анализа, несомненно, подтверждает правильность предложенного для них строения.

Спектры ЯМР ¹H соединений I и II в области δ 0,87–2,78 м. д. содержат сигналы протонов метиленовых и метильных групп, в области δ 5,32–5,37 м. д. метиновых групп и мультиплетные сигналы протонов ароматических колец (δ 7,26–8,01 м. д.).

В спектрах ЯМР ¹³C наблюдаются сигналы атомов углеродов по количеству и значениям химических сдвигов, характерные предложенным структурам I и II. Также спектры ЯМР ¹³C, записанные в режиме J-модуляции (АРТ) позволяют характеризовать сигналы атомов углеродов по степени их связывания с протонами.

Таким образом, по реакции окислительного присоединения впервые синтезированы дикарбоксилаты триарилсурьмы, содержащие кратные связи в углеводородном радикале остатка линолевой кислоты. Установлено, что в условиях реакции при действии *трет*-бутилгидропероксида окисляется атом сурьмы, а не кратные связи в линолевой кислоте.

Литература

1. Tiekink, E.R.T. Antimony and bismuth compounds in oncology / Critical Reviews in Oncology/Hematology / 2002. – V. 42, № 3. – P. 217–224. DOI: 10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
2. Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω-thiocaprolactam / Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2012. – V. 109. – P. 57. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.01.014.
3. Anti-leishmanial activity of heteroleptic organometallic Sb(v) compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.

4. Synthesis and crystal structure of dinuclear tetraphenylantimony carboxylate derivatives based on different coordination modes / Quan L., Yin H., Cui J. et al. // J. Organometallic Chemistry. – 2009. – V. 694. – № 23. – P. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorgchem.

5. Synthesis, characterizations and crystal structures of new organoantimony (V) complexes with various isomers of fluoromethylbenzoate ligands / Yin H.D., Wen L.Y., Cui J.C., Li W.K. // Polyhedron. – 2009. – V. 28. – № 14. – P. 2919–2926. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.065.

6. Реакции три-пара-толилсурьмы с карбоновыми, аренсульфоновыми кислотами и фенолами / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, М.В. Казаков // Ж. общ. хим. – 2012. – Т. 82, № 1 – С. 99–102.

7. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты трис(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃SB[OC(O)R]₂(R = C₁₀H₁₅, C₃H₅-цикло). Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Ж. неорган. хим. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI:10.7868/S0044457X16010232.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Сенчурин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru.

Ельцов Олег Станиславович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов, доцент, кафедра технологии органического синтеза, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: o.s.eltsov@urfu.ru.

Поступила в редакцию 12 сентября 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170408

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIPHENYL- AND TRI-*meta*-TOLYLANTIMONY DILINOLEATES

V.V. Sharutin¹, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina¹, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin¹, senvl@rambler.ru

O.S. Eltsov², o.s.eltsov@urfu.ru

¹South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

²Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

Interaction in ether of triphenyl- and tri-*m*-tolylantimony with 9,12-octadecadienoic acid (linoleic acid) in the presence of *tert*-butylhydroperoxide (mole ratio 1:2:1, respectively) has led to synthesis of triphenyl- (I) and tri-*m*-tolylantimony (II). Their structures have been established by NMR spectroscopy. In the ¹H and ¹³C NMR spectra the signals of methylene and methyl groups have been observed, as well as of carbon atoms peculiar to the suggested structures I and II, according to the number and values of chemical shifts.

Keywords: 9,12-octadecadienoic acid, triarylantimony, triarylantimony dicarboxylates, synthesis, structure, NMR spectroscopy.

References

1. Tiekink, E.R.T. [Antimony and Bismuth Compounds in Oncology]. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 2002, vol. 42, no. 3, pp. 217–224.
2. Ozturk I. I., Banti C. N., Manos J. M., Tasiopoulos A. J., Kourkoumelis N., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. [Synthesis, Characterization and Biological Studies of New Antimony(III) Halide Complexes with Omega-Thiocaprolactam]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2012, vol. 109, pp. 57–65.
3. 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 Transactions*, 2013, vol. 42 (48), pp. 16733–16741.
4. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Cui L., Yang M., Wang D. [Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3683–3687.
5. Yin H.D., Wen L.Y., Cui J.C., Li W.K. [Synthesis, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony (V) Complexes with Various Isomers of Fluoromethylbenzoate Ligands]. 2009. V. 28. no. 14, pp. 2919–2926.
6. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. [Reactions of Tri-p-tolylantimony with Carboxylic and Arylsulfonic Acids and Phenols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 82, no. 1, pp. 95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Tris(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₁₀H₁₅ or cyclo-C₃H₅): Synthesis and Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X

Received 12 September 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение дилинолеатов трифенил- и три-мета-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, О.С. Ельцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 52–55. DOI: 10.14529/chem170408

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Triphenyl- and Tri-meta-tolylantimony Dilinoleates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 52–55. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170408