

Х И М И Я

УДК 547.1'13

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ АКРИЛАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ И ВВЕДЕНИЕ ЕГО В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

© 2010 г. *А.В. Гушчин*¹, *Д.В. Шашкин*¹, *Т.С. Щербакова*¹, *Н.В. Сомов*¹,
*Е.В. Баранов*², *Г.К. Фукин*², *А.С. Шавырин*², *В.И. Рыкалин*³, *В.А. Додонов*¹

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

³Институт физики высоких энергий, Протвино

gushchin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 13.09.2010

Взаимодействием пентафенилсурьмы с акриловой кислотой в толуоле при комнатной температуре получен акрилат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$, состав которого подтвержден данными элементного анализа, молекулярной массы, ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопии. По данным РСА вещество представляет собой тригонально-бипирамидальный комплекс сурьмы с тремя фенильными группами в основании и с акрилатным и фенильным лигандами в вершинах бипирамиды. В результате сополимеризации акрилата тетрафенилсурьмы с ММА получены прозрачные растворимые в хлороформе полимерные блоки.

Ключевые слова: акрилат тетрафенилсурьмы, синтез, рентгеноструктурный анализ, молекулярная структура, сополимеризация.

Введение

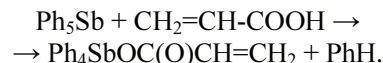
В последнее время широко развивается химия металлонаполненных полимеров, в том числе содержащих сурьму. Наибольший эффект от влияния таких наполнителей на прочностные показатели полимерных композиций достигается при максимальном адгезионном взаимодействии между полимером и наполнителем. Одним из перспективных направлений увеличения адгезии полимера к неорганическому субстрату является получение химически связанных с наполнителем полимерных материалов. Некоторые известные сополимеры различных ненасыщенных соединений сурьмы с органическими мономерами уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров (в том числе органических стекол), проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [1, 2]. В связи с этим синтез новых сурьмасодержащих мономеров и получение (со)полимеров на их основе является актуальным.

Важным органическим соединением сурьмы(V) является акрилат тетрафенилсурьмы, который, в отличие от диакрилатных производных [3], имеет только одну винильную группировку и дает линейные несшитые растворимые сополимеры с метилметакрилатом.

Целью данной работы являлись синтез акрилата тетрафенилсурьмы, исследование его молекулярной и кристаллической структуры, проведение сополимеризации полученного соединения с ММА.

Обсуждение результатов

Синтез $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ проводился по методике, применявшейся ранее для аналогичных ацилатов тетрафенилсурьмы [4] по следующему уравнению:



В качестве растворителя использовали толуол. Синтез проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Полученный продукт очищали перекристаллизацией. Выход 61%. Т. пл. 143–144°C (плавится с разложением).

Результаты определения молекулярной массы криоскопическим методом в бензоле хорошо согласуются с расчетными значениями. Молекулярная масса 494, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Sb}$ 501. Проведен СН-анализ для акрилата тетрафенилсурьмы. Найдено, %: С 64.99; Н 4.82. Вычислено, %: С 64.67; Н 4.59. Для изучения строения акрилата тетрафенилсурьмы исполь-

зовали ^1H -ЯМР, ИК-спектроскопию, а также РСА.

ИК-спектр акрилата тетрафенилсурьмы содержит полосу поглощения средней интенсивности при 450 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи Sb-Ph , полоса поглощения 690 см^{-1} относится к валентному колебанию связи Sb-O . Полосы с высокой интенсивностью с максимумами 1590 см^{-1} и 1340 см^{-1} отнесены, соответственно, к антисимметричным валентным и симметричным валентным колебаниям COO -группы. Полоса поглощения с максимумом 3060 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C-H связей фенильных групп. Аналогичные полосы присутствуют в ИК-спектре дияцетата трифенилсурьмы [5].

В спектре ^1H -ЯМР (CDCl_3) акрилата тетрафенилсурьмы наблюдаются следующие сигналы протонов:

- в области слабого поля сигналы протонов фенильных групп:

$\delta = 7.65\text{--}7.69(\text{m}, 8\text{H})$ – соответствует орто-протонам фенильных групп,

$\delta = 7.36\text{--}7.45(\text{m}, 12\text{H})$ – соответствует пара- и мета-протонам фенильных групп;

- в области более сильного поля сигналы протонов акрилатной группы:

$\delta = 5.91\text{--}5.95(\text{m}, 2\text{H})$ – соответствует протонам метиленовой группы акрилатного остатка,

$\delta = 5.36\text{--}5.42(\text{m}, 1\text{H})$ – соответствует протону метиновой группы.

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов продукта, выращенных из смеси бензола и гексана, атом сурьмы в акрилате тетрафенилсурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию, которая типична для соединений пентакоординированной сурьмы (рис. 1). В экваториальных положениях находятся три фенильные группы, в аксиальных – акрилатный и один фенильный лиганд.

Сумма углов C(Ph)SbC(Ph) в экваториальной плоскости составляет 357.18° (близка к 360°). Аксиальный угол $\text{O}^7\text{-Sb}^1\text{-O}^3$ равен $177.85(8)^\circ$ (близок к идеальному значению 180°). Углы между экваториальными фенильными лигандами $\text{C}^8\text{-Sb}^1\text{-C}^1$, $\text{C}^{29}\text{-Sb}^1\text{-C}^1$, $\text{C}^8\text{-Sb}^1\text{-C}^{29}$ неравноценны. Длина связи $\text{Sb}^1\text{-C}^7$ заметно превышает расстояния между атомом сурьмы и экваториальными фенильными лигандами $\text{Sb}^1\text{-C}^1$, $\text{Sb}^1\text{-C}^8$, $\text{Sb}^1\text{-C}^{29}$, которые примерно одинаковы (табл. 1).

Атомы O^1 , O^2 , $\text{C}^{41}\text{-C}^{43}$ акрилатного лиганда лежат в одной плоскости, все углы близки к 120° , что подтверждает участие всех атомов акрилатной группы в образовании единой сопряженной системы p -электронов. Длина двойной связи $\text{C}^{42}\text{-C}^{43}$ имеет необычно низкое зна-

чение $1.206(5)\text{ \AA}$ по сравнению с известным значением для циннамата тетрафенилсурьмы (1.34 \AA) [6]. Акрилатная группа практически плоская, среднее отклонение атомов от плоскости $\text{O}^1\text{O}^2\text{C}^{41}\text{C}^{42}\text{C}^{43}$ составляют 0.015 \AA .

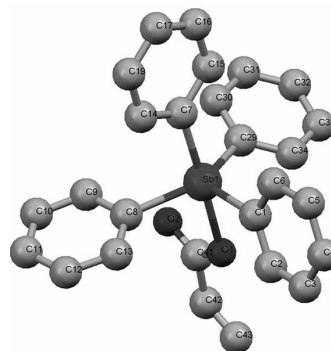


Рис. 1. Строение молекулы $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$

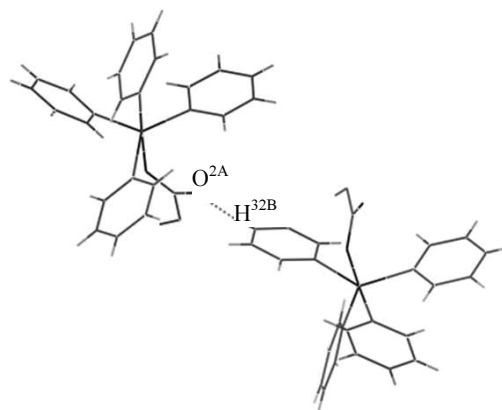


Рис. 2. Межмолекулярное взаимодействие в кристалле комплекса $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$

В исследуемом соединении обнаружен внутримолекулярный контакт между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы. Расстояние $\text{Sb}^1\cdots\text{O}^2$ составляет $3.098(4)\text{ \AA}$, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3.60 \AA [7]). Аналогичное взаимодействие наблюдается для циннамата тетрафенилсурьмы (расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}$ составляет 3.00 \AA) [6]. Наличие взаимодействия атомов $\text{Sb}^1\cdots\text{O}^2$ подтверждается увеличением экваториального угла $\text{C}^8\text{-Sb}^1\text{-C}^{29}$ (со стороны контакта) и уменьшением величин углов $\text{C}^8\text{-Sb}^1\text{-C}^1$ и $\text{C}^{29}\text{-Sb}^1\text{-C}^1$ по сравнению с идеальным значением в 120° (табл. 1). Другим подтверждением указанного взаимодействия является разворот двух бензольных колец $\text{C}^8\text{-C}^{13}$ и $\text{C}^{29}\text{-C}^{34}$ в экваториальной плоскости, который обеспечивает минимальное отталкивание с атомом O^2 карбонильной группы. В отличие от них, кольцо $\text{C}^1\text{-C}^6$ развернуто в аксиальной плоскости.

В кристаллической упаковке акрилата тетрафенилсурьмы обнаружено межмолекулярное взаимодействие между атомами водорода бен-

Таблица 1

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле акрилата тетрафенилсурьмы

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Sb ¹ -C ¹	2.124(2)	C ⁷ -Sb ¹ -O ¹	177.85(8)
Sb ¹ -C ²⁹	2.124(2)	C ⁸ -Sb ¹ -C ²⁹	130.51(10)
Sb ¹ -C ⁸	2.121(2)	C ⁸ -Sb ¹ -C ¹	112.98(8)
Sb ¹ -C ⁷	2.184(2)	C ²⁹ -Sb ¹ -C ¹	113.69(10)
Sb ¹ -O ¹	2.232(2)		
C ⁴¹ -O ¹	1.313(3)	O ² -C ⁴¹ -O ¹	124.2(2)
C ⁴¹ -O ²	1.206(3)	O ¹ -C ⁴¹ -C ⁴²	117.8(3)
C ⁴¹ -C ⁴²	1.507(4)	O ² -C ⁴¹ -C ⁴²	118.0(3)
C ⁴² -C ⁴³	1.206(5)	C ⁴³ -C ⁴² -C ⁴¹	125.4(4)

Таблица 2

Показатель преломления сурьмасодержащего органического стекла, полученного (со)полимеризацией метилметакрилата с добавками акрилата тетрафенилсурьмы

№	Массовая доля Ph ₄ SbO ₂ CCH=CH ₂ , %	n_D^{20}
1	0	1.4921
2	5	1.4980
3	10	1.5041
4	15	1.5159

зольного кольца в *para*-положении Н³² и кислорода карбонильной группы О² двух соседних молекул (рис. 2). Расстояние контакта Н^{32B}...О^{2A}) составляет 2.388(4) Å, что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О (2.7 Å [7]).

Полученный акрилат тетрафенилсурьмы был применен в сополимеризации с ММА, в качестве инициатора был выбран ЦПК (дициклогексилпероксидикарбонат). Инициатор был выбран на основе ранее проведенных реакций полимеризации с участием диакрилата трифенилсурьмы [3]. В ходе реакции были получены прозрачные полимерные блоки с различным содержанием металлоорганического соединения, хорошо растворимые в хлороформе. У полученных прозрачных органических стекол, содержащих сурьму, был определен показатель преломления. Как видно из данных табл. 2, увеличение содержания металлоорганического соединения приводит к слабому, но монотонному возрастанию значения показателя преломления. Органические стекла с повышенным значением n_D^{20} представляют большой интерес для развития современной оптики и фотолитографии [8].

Таким образом, в результате работы осуществлен синтез неизвестного ранее акрилата тетрафенилсурьмы, подтвержден состав продукта данными элементного анализа, определения молекулярной массы, ИК- и ¹Н-ЯМР-спектропии, изучено молекулярное кристаллическое строение вещества методом РСА, проведена

сополимеризация данного соединения с ММА и определен показатель преломления полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Синтез акрилата тетрафенилсурьмы

В круглодонную колбу емкостью 250 мл последовательно поместили 15.17 г (0.03 моль) пентафенилсурьмы, 100 мл толуола и 2.17 г (0.03 моль) акриловой кислоты. Колбу заполнили аргоном и оставили при комнатной температуре на 4 дня. После этого жидкую часть отконденсировали в ловушку. Твердый остаток акрилата тетрафенилсурьмы коричневого цвета перекристаллизовали из системы гексан-хлороформ в объемном соотношении 3:1. Осадок отфильтровали на фильтре Шотта и промыли гексаном (3 раза по 5 мл). Получили 9.2 г продукта.

Синтез сурьмасодержащего органического стекла. Для проведения (со)полимеризации в ампулы помещали расчетное количество металлоорганического соединения, ЦПК, а также ММА, раствор дегазировали трехкратным замораживанием – размораживанием в вакууме. После этого ампулы размораживали при комнатной температуре, заполняли аргоном и перепайвали. Ампулы оставляли в темноте при комнатной температуре, отслоение (со)полимеров от стекла заметили через 12 часов. Ампулы разбивали и извлекали из них блоки полимеров. Из блоков были

вырезаны и отшлифованы пластинки $1 \times 10 \times 30$ мм для определения показателя преломления.

Определение показателя преломления полимеров. Определение показателя преломления органического стекла проводили на рефрактометре ИРФ-22 по ГОСТ [9] в лаборатории № 6 НИИ полимеров им. В.А. Каргина, г. Дзержинск.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов акрилата тетрафенилсурьмы. Монокристаллы акрилата тетрафенилсурьмы выращивали при комнатной температуре из смеси бензола и гексана. Интенсивности 25198 отражений, из которых 6503 – независимых (4948 – наблюдаемых с $I > 2\sigma$), измерены на автоматическом рентгеновском дифрактометре *Oxford Diffraction Gemini S* с Каппа-гониометром (MoK_α излучение, графитовый монохроматор, режим трубки 50/40 кВ/мА) и *CCD* детектором *SAPPHIRE III*. Рентгеновский эксперимент проводили при комнатной температуре $T = 298$ К. Кристаллы акрилата тетрафенилсурьмы, $C_{27}H_{23}O_2Sb$, орторомбические, при $25^\circ C$: $a = 9.9506(4)$, $b = 15.0382(5)$, $c = 15.4194(7)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$; $V = 2307.35(16)$ Å³; $d_{\text{выч}} = 1.434$ г/см³.

Решение и уточнение атомной структуры кристалла осуществлялось в программном комплексе *SHELX-97* [10]. Первоначальный фрагмент атомной структуры находился прямыми методами, уточнение производилось методом наименьших квадратов по полной матрице параметров. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически в модели «наездника». Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0.0410$, $wR_2 = 0.0482$ по 6503 независимым отражениям.

ИК-спектр регистрировали на приборе IR Prestige-21, Shimadzu, Япония. Для снятия ИК-спектра приготавливали таблетку из бромистого калия с содержанием исследуемого соединения 1%.

¹H-ЯМР-спектр снимали в дейтерохлороформе. Для регистрации спектра был использован ЯМР-спектрометр *Bruker 200*, Германия. Расшифровка проведена с использованием программы *Mestrec NMR* (демонстрационная версия) и модельного спектра, построенного в программе *ACD/HNMR* (демонстрационная версия).

Авторы выражают благодарность доценту ННГУ к.х.н. Гуленовой М.В. за регистрацию ИК-спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры», мероприятие 1.2.1, проект № НК-536 П_26 (П828) и гранта РФФИ 09-03-97034-регион_поволжье_а.

Список литературы

1. Пат. U.S. 3. 287. 210 (C1 167–30) Nov. 22. 1966. Appl. Dec. 26. 1967. V. 66. № 19. 85070.
2. Карраер Ч., Моран М. Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 121 с.
3. Додонов В.А., Гушин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. Вып. 1 (4). 2004. С. 86–94.
4. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
5. Гушин А.В., Грунова Е.В., Моисеев Д.В., Морозов О.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1302–1305.
6. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фукин Г.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194–199.
7. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015–3037.
8. Shi J., Jim C., Mahtab F., Liu J. et al. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 680–690.
9. ГОСТ 19927-74. Пластмассы. Методы определения показателя преломления. М.: Изд-во стандартов, 1974. 11 с.
10. Sheldrick G.M., SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY ACRYLATE AND ITS INSERTION INTO POLYMETHYLMETHACRYLATE

A.V. Gushchin, D.V. Shashkin, T.S. Shcherbakova, N.V. Somov, E.V. Baranov, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin, V.I. Rykalin, V.A. Dodonov

Tetraphenylantimony acrylate $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ has been obtained by the reaction of pentaphenylantimony with acrylic acid in toluene solution at room temperature, which has been confirmed by the data of elementary analysis, molecular weight, IR and ^1H NMR spectroscopy. According to X-ray structural analysis data, the substance is a trigonal-bipyramidal complex of the antimony atom with three phenyl groups at the base and acrylic and phenyl ligands at the apices of the bipyramid. Transparent and soluble in chloroform polymer blocks have been obtained by copolymerization of tetraphenylantimony acrylate and MMA.

Keywords: tetraphenylantimony acrylate, synthesis, X-ray structural analysis, molecular structure, copolymerization.