

ХИМИЯ

УДК 547.1'13

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКРОТОНАТА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ

© 2013 г.

*А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых, Н.В. Сомов,
Д.В. Шашкин, В.А. Додонов*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

gushchin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Взаимодействием трифенилсурьмы с кротоновой кислотой в присутствии пероксида водорода получен дикротонат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$, состав которого подтвержден данными элементного анализа, ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. По данным РСА вещество имеет строение искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными группами в основании и двумя кротонатными группами в вершинах бипирамиды.

Ключевые слова: трифенилсурьма, дикротонат трифенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ, кристаллическое строение.

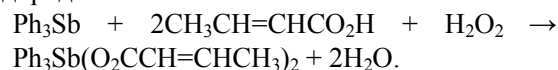
Введение

В последнее время широко развивается химия полимеров, содержащих сурьму в главной цепи [1, 2]. Ведутся исследования их биологических свойств, в том числе антимикробных, термоокислительной стабильности, оптических и адгезивных свойств. Некоторые известные ненасыщенные соединения сурьмы (акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты) уже использованы для синтеза органических полимеров, содержащих атом сурьмы в качестве заместителя [3–5], и полимеризующихся адгезивов [6]. Данные полимеры проявляют фунгицидную и биоцидную активность. В связи с этим синтез новых сурьмасодержащих мономеров и получение (со)полимеров на их основе актуальны для создания новых материалов. Недавно было установлено, что диметакрилат трифенилсурьмы способен претерпевать фазовый переход II рода в интервале температур 330–450 К, что подтверждено методами ДСК [7] и РСА.

Цель данной работы – синтез нового производного трифенилсурьмы с кротоновой кислотой, которая представляет собой структурный изомер уже использованной нами метакриловой кислоты. Замена кислотного остатка предполагает возможность изменения строения дикарбоксилата трифенилсурьмы, его растворимости, термической стабильности и склонности к полимеризации.

Обсуждение результатов

Дикротонат трифенилсурьмы получали методом окислительного присоединения из кротоновой кислоты, трифенилсурьмы и пероксида водорода:



Ранее по данному методу получен диацетат трифенилсурьмы в присутствии пероксида водорода [8] и *трет*-бутилгидропероксида [9]. Затем этот метод был применен для синтеза и других соединений сурьмы с общей формулой Ar_3SbX_2 (где X – электроотрицательная группа) [9, 10], в том числе производных акриловой [11] и метакриловой [12] кислот.

В качестве растворителя использовали смесь диэтилового эфира и изопропилового спирта. Выход основного продукта составил 69% после двойной перекристаллизации из смеси хлороформа и гексана.

Данные элементного анализа хорошо согласуются с расчетными значениями. Найдено, %: С 59.71; Н 4.79; Sb 21.10. Вычислено, %: С 59.66; Н 4.82; Sb 23.28.

ИК-спектр дикротоната трифенилсурьмы содержит полосу поглощения средней интенсивности при 454 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи Sb–C, полоса поглощения 691 см^{-1} относится к валентному колебанию связи Sb–O. Полосы с высокой интен-

сивностью с максимумами 1609 см^{-1} и 1350 см^{-1} отнесены, соответственно, к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям СОО-группы. Полоса поглощения с максимумом 3054 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С–Н-связей фенильных групп. Полоса поглощения в области $2913\text{--}2996\text{ см}^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям С–Н-связей метильных групп. Волновые числа всех указанных колебаний были близки к соответствующим значениям диметакрилата трифенилсурьмы [12].

В спектре ^1H -ЯМР дикротоната трифенилсурьмы в области слабого поля наблюдаются мультиплетные сигналы протонов фенильных групп (δ 7.47 м.д. и δ 8.02 м.д.); в области более сильного поля – мультиплеты, соответствующие протонам, входящим в состав двойной связи (δ 6.74 м.д. и δ 5.70 м.д.), и в области сильного поля – сигнал протонов метильных групп (δ 1.75 м.д.).

По данным РСА монокристаллов продукта (табл. 1), выращенных из смеси бензола и гексана, атом сурьмы в дикротонате трифенилсурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию, которая типична для соединений пентакоординированной сурьмы (рис. 1). Кротонатные группы находятся в аксиальных позициях, фенильные группы располагаются в экваториальных положениях.

Сумма углов $\text{C}(\text{Ph})\text{SbC}(\text{Ph})$ составляет 360° , что точно соответствует плоскому треугольнику в основании бипирамиды (табл. 1). Аксиальный угол $\text{O}^{1\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ равен $176.03(7)^\circ$ (близок к идеальному значению 180°). Фенильные фрагменты $\text{C}^{5\text{A}}\text{--C}^{10\text{A}}$ и $\text{C}^{5\text{C}}\text{--C}^{10\text{C}}$ расположены прак-

тически в одной плоскости (угол между ними составляет 17.1°). Третья Rh-группа $\text{C}^{5\text{B}}\text{--C}^{10\text{B}}$ развернута относительно двух предыдущих фенильных колец приблизительно на 90° (углы между ними составляют 71.52° и 74.72° соответственно). Такое расположение бензольных колец характерно для всех производных трифенилсурьмы(V) октаэдрического строения [11, 12].

Атомы $\text{O}^{1\text{A}}, \text{O}^{2\text{A}}, \text{C}^{1\text{A}}\text{C}^{3\text{A}}$ кротонатной группы лежат в одной плоскости, все углы близки к 120° , что подтверждает участие всех атомов кротоновой группы в образовании единой сопряженной π -электронной системы. Длина связи $\text{C}^{2\text{A}}\text{C}^{3\text{A}}$ имеет значение $1.206(4)\text{ \AA}$, что согласуется с известными значениями для циннамата тетрафенилсурьмы ($1.34(5)\text{ \AA}$) и диметакрилата трифенилсурьмы ($1.366(4)\text{ \AA}$) [10, 12]. Аналогичное строение имеет и второй кротонатный фрагмент. Кротонатные группы практически плоские, средние отклонения атомов от плоскостей $\text{O}^{1\text{A}}\text{O}^{2\text{A}}\text{C}^{1\text{A}}\text{C}^{2\text{A}}\text{C}^{3\text{A}}\text{C}^{4\text{A}}$ и $\text{O}^{1\text{B}}\text{O}^{2\text{B}}\text{C}^{1\text{B}}\text{C}^{2\text{B}}\text{C}^{3\text{B}}\text{C}^{4\text{B}}$ составляют $0.077(1)\text{ \AA}$ и $0.044(1)\text{ \AA}$ соответственно. Угол между кротонатными фрагментами $\text{O}^{1\text{A}}\text{O}^{2\text{A}}\text{C}^{1\text{A}}\text{C}^{2\text{A}}\text{C}^{3\text{A}}\text{C}^{4\text{A}}$ и $\text{O}^{1\text{B}}\text{O}^{2\text{B}}\text{C}^{1\text{B}}\text{C}^{2\text{B}}\text{C}^{3\text{B}}\text{C}^{4\text{B}}$ составляет 2.86° . Обе кротонатные группы имеют выгодную транс-конфигурацию.

В исследуемом соединении обнаружен внутримолекулярный контакт между атомами сурьмы и кислорода карбонильной группы. Расстояния $\text{Sb}^1\text{...O}^{2\text{A}}$ и $\text{Sb}^1\text{...O}^{2\text{B}}$ составляют $2.806(16)\text{ \AA}$ и $2.768(16)\text{ \AA}$ соответственно, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3.60 \AA [12]). Аналогичное взаимодействие наблюдалось для диметакрилата трифенилсурьмы, однако в этом случае различие

Таблица 1

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле дикротоната трифенилсурьмы

| Связь | $d, \text{ \AA}$ | Связь | $d, \text{ \AA}$ | Связь | $d, \text{ \AA}$ |
|---|------------------|---|------------------|---|------------------|
| $\text{Sb}^1\text{--O}^{1\text{B}}$ | 2.1041 (16) | $\text{C}^{2\text{A}}\text{--C}^{3\text{A}}$ | 1.206(3) | $\text{O}^{2\text{B}}\text{--C}^{1\text{B}}$ | 1.211(2) |
| $\text{Sb}^1\text{--C}^{5\text{C}}$ | 2.1062(16) | $\text{C}^{2\text{B}}\text{--C}^{3\text{B}}$ | 1.209(3) | $\text{O}^{1\text{A}}\text{--C}^{1\text{A}}$ | 1.308(2) |
| $\text{Sb}^1\text{--C}^{5\text{A}}$ | 2.1093(15) | $\text{C}^{3\text{A}}\text{--C}^{4\text{A}}$ | 1.510(3) | $\text{O}^{2\text{A}}\text{--C}^{1\text{A}}$ | 1.212(2) |
| $\text{Sb}^1\text{--C}^{5\text{B}}$ | 2.1239(17) | $\text{C}^{3\text{B}}\text{--C}^{4\text{B}}$ | 1.509(3) | $\text{C}^{1\text{A}}\text{--C}^{2\text{A}}$ | 1.474(3) |
| $\text{Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ | 2.1505(16) | $\text{O}^{1\text{B}}\text{--C}^{1\text{B}}$ | 1.308(2) | $\text{C}^{1\text{B}}\text{--C}^{2\text{B}}$ | 1.475(3) |
| | | | | | |
| Угол | град, ω | Угол | град, ω | Угол | град, ω |
| $\text{O}^{1\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{C}}$ | 90.78(7) | $\text{C}^{5\text{C}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{B}}$ | 106.57(8) | $\text{C}^{5\text{A}}\text{--Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ | 89.60(7) |
| $\text{O}^{1\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{A}}$ | 92.52(7) | $\text{C}^{5\text{A}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{B}}$ | 105.97(7) | $\text{C}^{5\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ | 88.49(8) |
| $\text{C}^{5\text{C}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{A}}$ | 147.40(6) | $\text{O}^{1\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ | 176.03(7) | $\text{C}^{1\text{A}}\text{--O}^{1\text{A}}\text{--Sb}^1$ | 108.40(11) |
| $\text{O}^{1\text{B}}\text{--Sb}^1\text{--C}^{5\text{B}}$ | 87.70(8) | $\text{C}^{5\text{C}}\text{--Sb}^1\text{--O}^{1\text{A}}$ | 89.23(7) | | |

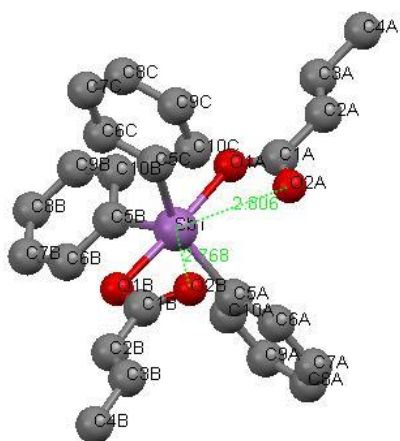


Рис. 1. Молекулярная структура дикротоната трифенилсурьмы

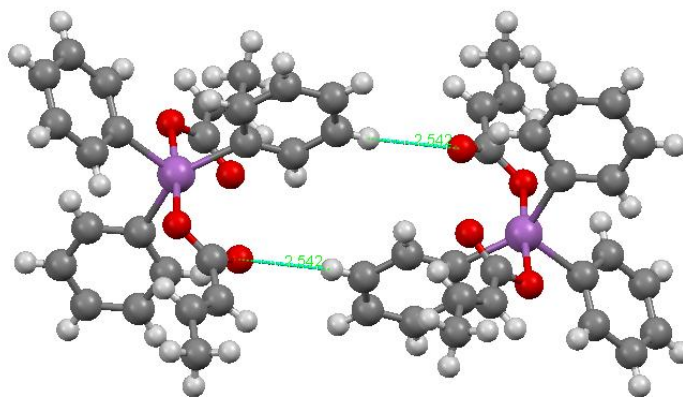


Рис. 2. Фрагмент кристалла дикротоната трифенилсурьмы, иллюстрирующий межмолекулярное взаимодействие

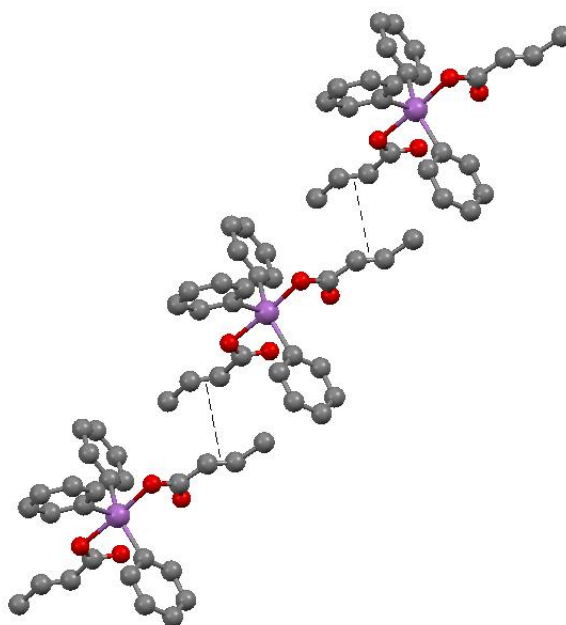


Рис. 3. Фрагмент цепочки молекул, иллюстрирующий взаимодействие двойных связей в кристалле дикротоната трифенилсурьмы

между значениями расстояний двух контактов $\text{Sb}\dots\text{O}=\text{C}$ у центрального атома углерода было более заметно (2.677 и 2.861 Å) [12]. Наличие взаимодействия атомов $\text{Sb}^1\dots\text{O}^{2A}$ и $\text{Sb}^1\dots\text{O}^{2B}$ подтверждается увеличением экваториального угла $\text{C}^{5A}\text{Sb}^1\text{C}^{5B}$ (со стороны контакта) до $147.40(6)^\circ$ и уменьшением углов $\text{C}^{5A}\text{Sb}^1\text{C}^{5B}$ и $\text{C}^{5B}\text{Sb}^1\text{C}^{5C}$ до $105.97(7)^\circ$ и $106.57(8)^\circ$ соответственно по сравнению с идеальным значением в 120° .

В кристалле дикротоната трифенилсурьмы наблюдалось слабое межмолекулярное взаимодействие между атомом кислорода карбонильной группы одной молекулы и атомом водорода, находящимся в *meta*-положении фенильной группы другой молекулы. Образуется centrosymmetric димерная пара молекул комплексов в кри-

сталле (рис. 2). Расстояние $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$ составляет 2.54 Å, тогда как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов равна 2.72 Å.

На рис. 3 приведен фрагмент одномерной цепочки молекул комплекса $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2$, наблюдаемой в кристалле. Расстояние между центрами двойных связей $\text{C}(2A)=\text{C}(3A)\dots\text{C}(2B)=\text{C}(3B)$ составляет 3.665 Å, что является благоприятным для взаимодействия между двойными связями соседних молекул.

Таким образом, в результате работы впервые осуществлен синтез дикротоната трифенилсурьмы, подтвержден состав продукта данными элементного анализа, ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии, изучено молекулярное строение вещества методом РСА.

Таблица 2

Параметры рентгеноструктурного эксперимента

| | |
|--|---|
| Формула | SbO ₄ C ₂₆ H ₂₅ |
| <i>M</i> | 523.21 |
| <i>T</i> , К | 298(2) |
| Сингония | триклинная |
| Пр. гр. | P-1 |
| <i>a</i> , Å | 10.3531(4) |
| <i>b</i> , Å | 10.4473(3) |
| <i>c</i> , Å | 11.9251(4) |
| α , ° | 85.167(3) |
| β , ° | 82.845(3) |
| γ , ° | 69.893(3) |
| <i>V</i> , Å ³ | 1200.61(7) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ , г/см ³ | 1.447 |
| μ , мм ⁻¹ | 1.177 |
| <i>F</i> (000) | 528 |
| Размер кристалла, мм | 0.32 × 0.24 × 0.14 |
| Дифрактометр | Xcalibur, Sapphire3, Gemini |
| Излучение | MoK α , λ = 0.71073 Å |
| Монохроматор | графитовый |
| Тип сканирования | ω -scans |
| Область сбора данных по θ , град. | 3.45 - 32.58 |
| Интервалы индексов отражений | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 |
| Измерено отражений, всего/независимых/ $c I > 2\sigma(I)/R_{int}$ | 27493/8565/6516/0.0267 |
| Число уточняемых параметров | 281 |
| GOOF | 0.945 |
| <i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | $R_1 = 0.0353$ $wR_1 = 0.0811$ |
| <i>R</i> -факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0509$ $wR_1 = 0.0855$ |
| Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³ | -0.722/1.125 |
| $(\Delta/\sigma)_{max}/(\Delta/\sigma)_{mean}$ | 0/0 |

Экспериментальная часть

Синтез дикротоната трифенилсурьмы

К раствору 2.72 г Ph₃Sb в 8 мл диэтилового эфира добавили 1.66 г кротоновой кислоты и раствор 0.86 г пергидроля, содержащий 31.3% H₂O₂, в 32 мл изопропилового спирта. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Получили 2.92 г (72%). Продукт дважды перекристаллизовывали из системы гексан–хлороформ (4:1). Выход очищенного вещества 69%. Т. пл. полученных бесцветных кристаллов 153°C.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ кристаллов дикротоната трифенилсурьмы выполнялся на автоматическом рентгеновском дифрактометре

Oxford Diffraction Gemini S при комнатной температуре. Параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 2.

ИК-спектр

Для регистрации ИК-спектров поглощения был использован ИК-спектрофотометр «IR Prestige-21» фирмы Shimadzu, Япония. Для снятия ИК-спектра приготавливали таблетку из бромистого калия с содержанием исследуемого соединения примерно 1%.

¹H-ЯМР-спектр

¹H-ЯМР-спектры снимали в дейтерохлороформе. Для регистрации ПМР-спектров был использован ЯМР-спектрометр «Agilent DD2 400». Расшифровка и моделирование спектров проведены с использованием программы Me-stReNova (демонстрационная версия).

Элементный анализ

Элементный анализ проводился с использованием метода экспресс-гравиметрии, в основе которого лежит пиролизное сжигание вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.», госконтракты №№ 14.В37.21.0254, 14.В37.21.2039.

Список литературы

1. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. // *Macromolecules*. 2006. V. 39 (24). P. 8257–8262.
2. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. // *Macromolecules*. 2007. V. 40 (5). P. 1372–1376.
3. Котон М.М. *Металлоорганические соединения и радикалы*. М.: Наука, 1985. С. 13.
4. Пат. U.S. 3. 287. 210 (C1 167–30) Nov. 22. 1966. Appl. Dec. 26. 1967. V. 66. № 19. 85070.
5. Карраер Ч., Моран М. *Металлоорганические полимеры*. М.: Мир, 1981. 121 с.
6. Верховых Р.А., Додонов В.А., Гуцин А.В. // Тез. докл. IV Всерос. конф. по химической технологии с междунар. участием ХТ'12, Москва, 2012. Т. 3. С. 69–71.
7. Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A., Smirnova N.N., Gushchin A.V., Shashkin D.V. // *J. Chem. Eng.* 2011. V. 56. С. 3657–3662.
8. Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A., Patell A.N. // *Ohio S. Sci.* 1977. V. 77. № 3. P. 134–135.
9. Гуцин А.В. Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 1998. 38 с.
10. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчурина В.С., Фукин Г.К., Захаров Л.Н., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // *Известия АН. Серия химическая*. 1996. № 1. С. 194.
11. Гуцин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В., Додонов В.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2010. Вып. 3 (1). С. 95–99.
12. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // *Журн. общей химии*. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397–400.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIPHENYLANTIMONY DICROTONATE

A.V. Gushchin, O.S. Kalistratova, R.A. Verkhovyykh, N.V. Somov, D.V. Shashkin, V.A. Dodonov

Triphenylantimony dicrotonate has been obtained in a reaction of triphenylantimony with crotonic acid in the presence of hydrogen peroxide which has been confirmed by elemental analysis, IR and ¹H-NMR spectroscopic data. According to XRDA data, triphenylantimony dicrotonate is a distorted trigonal-bipyramidal antimony complex with three phenyl groups at the base and two crotonic groups at the vertices of the bipyramid.

Keywords: triphenylantimony, triphenylantimony dicrotonate X-ray diffraction analysis (XRDA), crystal structure.