

На правах рукописи

Пакукина Антонина Павловна

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И СТРОЕНИЯ
АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Иркутск - 2006

Работа выполнена в Благовещенском государственном педагогическом университете и Дальневосточном государственном аграрном университете

Научный консультант	доктор химических наук, профессор Шарутин Владимир Викторович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Климов Евгений Семенович доктор химических наук, профессор Гендин Дмитрий Васильевич доктор химических наук Басенко Сергей Владимирович
Ведущая организация	Дальневосточный государственный университет

Защита состоится 11 апреля 2006 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 10 марта 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органические соединения сурьмы находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, как компоненты катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Весьма эффективны сурьмаорганические соединения в качестве реагентов и катализаторов тонкого органического синтеза. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к получению новых комплексов сурьмы и разработке методов их синтеза.

Перспективы использования того или иного метода получения химических соединений определенного класса и, в частности, сурьмаорганических производных, можно обнаружить только при тщательном изучении реакции, на которой основан этот метод. Кроме того, детальное исследование условий проведения реакций в некоторых случаях позволяет разработать эффективные подходы к синтезу новых элементоорганических производных.

Изучение строения химических соединений всегда являлось важной проблемой химии. В настоящее время широкое распространение физических методов исследования кристаллических и молекулярных структур позволяет устанавливать строение многих соединений, что дает возможность выявить зависимость геометрических параметров молекул от их химического состава. Кроме того, накопление структурных данных само по себе не менее значимо, поскольку способствует развитию общей теории химической связи.

Таким образом, исследование реакций производных сурьмы с разнообразными соединениями, с помощью которых можно осуществить синтез новых сурьмаорганических реагентов, а также изучение их свойств и особенностей строения является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнена в рамках научного направления кафедры химии Благовещенского государственного педагогического университета по исследованию синтеза, строения и реакционной способности органических соединений элементов 15 группы.

Цель работы. Развитие нового направления в химии соединений сурьмы - изучение особенностей реакций окисления, замещения, присоединения и перераспределения лигандов в ряду органических производных пятивалентной сурьмы, их строения и эффективности использования в органическом синтезе.

Научная новизна и практическая значимость работы. Изучены особенности химического поведения сурьмаорганических соединений в реакциях замещения, присоединения и перераспределения лигандов.

Внесен значительный вклад в химию сурьмаорганических пероксидов. Предложена концепция синтеза тетраядерных сурьмаорганических пероксидов из триарилсурьмы, фенола и пероксида водорода при различных мольных соотношениях реагентов через промежуточное образование биядерной сурьмаорганической перекиси либо μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы).

Впервые установлены возможности реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и C-H кислот для получения различных сурьмаорганических соединений, таких, как сурьмаорганический цвиттер-ион общей формулы $\text{Ph}_3\text{Sb}^+\text{CH}(\text{Ph})\text{SO}_2\text{O}^-$ (из трифенилсурьмы и хлорангидрида фенилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода) и этилмалонат

тетрафенилсурьмы, синтезированный из трифенилсурьмы, малонового эфира и пероксида водорода.

Разработан метод синтеза новых классов сурьмаорганических соединений - N,N-диалкилдитиокарбаматов и O,O'-диалкилдитиофосфатов тетраарилсурьмы из галогенидов тетраарилсурьмы и солей щелочных металлов MY (Y - диалкилдитиокарбаматная или диалкилдитиофосфатная группы).

Показана эффективность использования пентафенилсурьмы для фенилирования тригалогенидов дифенилсурьмы, галогенидов ацетилацетонатов сурьмы (V), диалкоголятов, дифосфинатов и бис(N,N-диалкилдитиокарбаматов) трифенилсурьмы (Ph_3SbX_2). Наличие потенциальных координирующих центров в лигандах X не меняет схемы реакции перераспределения лигандов, однако, повышение объема лигандов X сопровождается уменьшением выхода целевого продукта. Впервые продемонстрирована возможность реакции перераспределения лигандов для алкильных производных пентавалентной сурьмы.

Взаимодействием пентафенилсурьмы и кислорода получена μ -оксобис(тетрафенилсурьма), которую предложено использовать в препаративном синтезе сурьмаорганических соединений.

Предложен метод получения неизвестных ранее комплексов ионного строения, содержащих катионы тетрафенилстибония и анионы $[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$, $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{4-}$, $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{SnI}_6]^{2-}$ из солей тетрафенилстибония Ph_4SbX и иодидов кадмия, ртути, олова и сурьмы. Установлено, что тип образующегося аниона определяет природа лиганда X в исходном сурьмаорганическом соединении.

Обнаружено, что в молекулах дикарбоксилатов триорганилсурьмы внутримолекулярное взаимодействие атома сурьмы с атомом кислорода карбонильной группы вызывает изменение экваториальных углов, причем уменьшение расстояний между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C}=\text{O})$ сопровождается увеличением значения экваториального угла CSbC (со стороны контакта).

Найдено, что в ряду соединений общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ (X - остаток фенола) при повышении кислотности фенола увеличивается расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}_{\text{терм}}$ и уменьшается расстояние $\text{O}_{\text{мост}}\cdots\text{Sb}$.

Получен новый структурный изомер μ -оксобис[(бромо)трифенилсурьмы], имеющий угловое строение.

Методами ЯМР ^{13}C , ^{15}N - спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристаллах N,N-диалкилдитиокарбаматов тетраарилсурьмы присутствует один тип структурно эквивалентных молекул с бидентатными диалкилдитиокарбаматными лигандами. В кристалле N,N-гексаметилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы присутствуют молекулы двух конформационных изомеров. В O,O'-диалкилдитиофосфатах тетрафенилсурьмы серосодержащие лиганды проявляют структурную неэквивалентность.

Показано, что полученные в работе карбоксилаты и арсенсульфонаты тетра- и трифенилсурьмы в присутствии каталитических количеств производных палладия эффективно фенилируют метилакрилат с образованием *транс*-метилциннамата.

Представленные в работе результаты исследования синтеза новых соединений сурьмы, их строения и реакционной способности имеют фундаментальный характер и являются основой перспективного научного направления - исследование

особенностей химического поведения сурьмаорганических соединений в реакциях замещения, присоединения, перераспределения лигандов, разработка методов синтеза комплексов сурьмы и изучение особенностей их строения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- особенности синтеза и строения сурьмаорганических продуктов, образующихся в реакциях присоединения, замещения и перераспределения лигандов;
- разработка метода синтеза комплексов сурьмы ионного типа с тетрафенилстибониевыми катионами и моно-, ди-, тетра- и пентаядерными анионами;
- два вида структурных изомеров μ -оксобис[(бромотрифенилсурьмы)] и два вида конформационных изомеров N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы;
- возможность практического использования полученных соединений сурьмы в тонком органическом синтезе для получения ангидридов карбоновых кислот, сложных эфиров и фенилированных алкенов.

В результате проведенных исследований синтезировано более 120 новых сурьмаорганических соединений, молекулярное строение ≈ 90 из которых в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации полученных соединений, исследования их строения в кристаллическом состоянии были использованы, кроме РСА, такие современные физико-химические методы как ИК- и мультиядерная ЯМР-спектроскопия.

Объем и структура работы. Диссертация включает в себя введение, литературный обзор, две главы обсуждения полученных результатов, заключение, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы и приложение. Работа изложена на 323 страницах (из них 52 страницы – приложение) и содержит 106 таблиц и 87 рисунков. Список литературы включает 356 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель работы, показаны научная новизна и практическая значимость диссертации.

В главе I представлен обзор литературы, содержащей информацию о различных методах получения арильных соединений пятивалентной сурьмы. Уделено внимание публикациям, посвященным синтезу сурьмаорганических соединений по реакции окислительного присоединения, а также по реакциям замещения и перераспределения лигандов. Систематизированы имеющиеся к настоящему времени данные рентгеноструктурных исследований соединений сурьмы (V).

В главе II рассмотрены изученные автором реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, кислоты HX и пероксида водорода. Обсуждаются результаты, полученные автором в ходе исследования реакций пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями, содержащими активный атом водорода. Приводятся данные автора по реакциям арилирования пентаарилсурьмой различных неорганических, органических и элементоорганических реагентов; синтезу комплексных соединений сурьмы с полиядерными анионами и использованию полученных в работе сурьмаорганических соединений в тонком органическом синтезе.

В главе III анализируются особенности строения полученных в работе арильных соединений сурьмы (V).

Глава IV диссертации содержит подробное описание методик проведения реакций и выделения продуктов, данные элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В приложении приводятся данные рентгеноструктурного анализа полученных в работе соединений (рисунки и таблицы с длинами связей и значениями валентных углов).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на Международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, 1997, 2000); VI Всероссийском симпозиуме «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений» (Иркутск, 2001); Международных симпозиумах и конференциях: «New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century» (Nizhny Novgorod, June 1-6, 2002), «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Сочи, 2002, 2003, 2005); III национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003), XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003), X Всероссийской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (Москва, 2005).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в монографии, 49 научных статьях и 8 тезисах докладов на международных и российских конференциях и симпозиумах.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

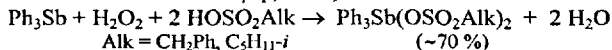
1. Реакции триарилсурьмы с кислотами в присутствии окислителя

Известно, что арильные соединения общей формулы Ar_3SbX_2 получают с высоким выходом по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, пероксида и кислоты HX .

Однако взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми кислотами, имеющими потенциальные координирующие центры (гетероатомы) в органическом радикале, в присутствии пероксида водорода ранее не изучалось. Также не были исследованы подобные реакции с алкансульфоновыми и фосфиновыми кислотами и с кислотами, содержащими объемные анионы, такие, например, как нафталинсульфонат-апион, и с соединениями, в состав которых входило несколько функциональных групп.

Мы впервые показали, что реакции окислительного присоединения с участием трифенилсурьмы, пероксида водорода и алкансульфоновой кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире при комнатной температуре протекают с образованием бис(алкансульфоната) трифенилсурьмы.

эфир, 20 °C, 12 ч

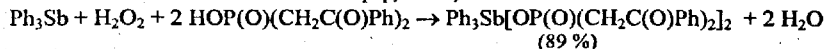


Alk = CH_2Ph , C_3H_7 -i (~70 %)

По аналогичной схеме реагируют с триарилсурьмой нафталинсульфоновые кислоты. Следует, однако, заметить, что увеличение объема арилсульфонатной группы приводит к значительному понижению выхода продукта.

Нами впервые исследована реакция трифенилсурьмы с представителем фосфиновых кислот (дифенилфосфиновой кислотой) в присутствии пероксида водорода. В результате взаимодействия указанных реагентов также происходит изменение степени окисления атома сурьмы и образование *бис*(дифенилфосфината) трифенилсурьмы.

эфир, 20 °C, 12 ч



Пирослизевая и никотиновая кислоты, содержащие гетероциклы в органическом радикале, или производные бензойной кислоты, содержащие электронодонорные метильные заместители или электроноакцепторные атомы фтора и хлора, реагируют по той же схеме.

Особенностью строения дикарбоксилатов триарилсурьмы является наличие внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$, что подтверждается выравниванием длин связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах (разность значений длин указанных связей не превышает 0.09 Å). Карбоксилатные заместители в указанных соединениях имеют относительно фрагмента Ph_3Sb *цис*-ориентацию, причем один из экваториальных углов CSbC со стороны контактов $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$ значительно увеличен, что приводит к уменьшению двух других углов. Как следует из табл. 1, расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$, а значит и асимметрия координации карбоксилатных заместителей на атоме Sb, в большей степени зависят от природы радикала R в карбоксилатных группах.

Увеличение расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$ (уменьшение внутримолекулярного взаимодействия) имеет место в тех дикарбоксилатах триарилсурьмы, в которых радикал R карбоксилатного заместителя содержит электроноакцепторные заместители (CF_3 , CCl_3 , C_6F_5). Этот факт можно объяснить увеличением полярности связи $\text{Sb}-\text{O}$, вследствие чего можно ожидать увеличения расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}$, что, действительно, и наблюдается. Увеличение расстояний между центральным атомом и карбонильными атомами кислорода сопровождается уменьшением экваториального угла со стороны контакта.

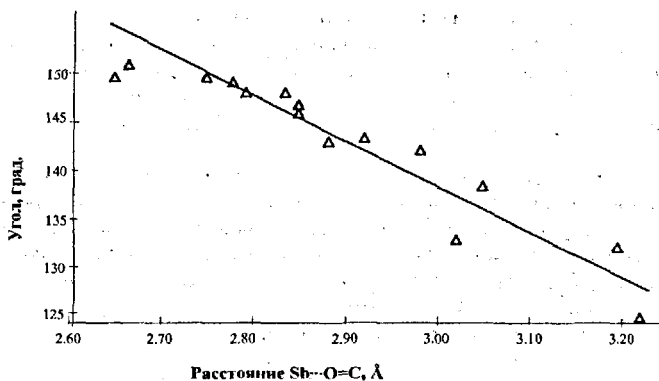
Таким образом, из приведенного анализа данных рентгеноструктурных исследований дикарбоксилатов триарилсурьмы можно заключить, что упрочнение внутримолекулярных контактов в молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы приводит к увеличению экваториального угла со стороны внутримолекулярных контактов (рис. 1) и, наоборот, при наименьших внутримолекулярных взаимодействиях различия в экваториальных углах менее заметны.

Экспериментальную зависимость величины угла $\text{C}-\text{Sb}-\text{C}$ в экваториальной плоскости от расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$ в дикарбоксилатах триарилсурьмы можно аппроксимировать аналитической формулой. На основании экспериментальных данных подобрано алгебраическое выражение функции $y = f(x)$, где y — величина максимального экваториального угла, а x — расстояние $\text{Sb} \cdots \text{O}(=\text{C})$. Экспериментальная формула была аппроксимирована в виде прямолинейной функции; для подбора эмпирической формулы был использован метод средних квадратов. Алгебраическое выражение имело следующий вид: $y = 289 - 50,5 \cdot x$.

Таблица 1

Основные геометрические параметры молекул $R_3Sb(O_2CR')_2$

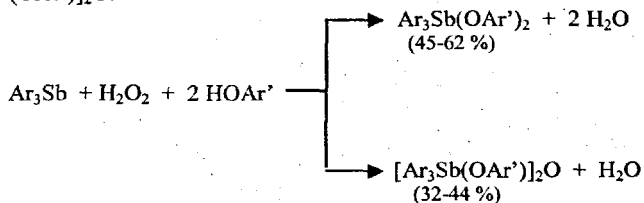
Соединение		Расстояние, Å	Величина угла, (°)
R	R'	$Sb \cdots O=C$ (ср.)	CSbC
Ph	CH=CHPh	2.664	151.7
Ph	Ph	2.747	149.3
Ph	Me	2.780	148.2
Ph	2-C ₄ H ₃ O	2.832	148.0
Ph	2-MeC ₆ H ₄	2.845	147.6
Ph	CH ₃ CH ₂	2.886	144.4
Ph	4-MeC ₆ H ₄	2.922	143.8
Ph	3-MeC ₆ H ₄	2.939	142.9
Ph	C ₆ F ₅	3.055	138.6
p-Tol	CCl ₃	3.119	132.0
Ph	CF ₃	3.220	124.5

Рис. 1. Зависимость величины экваториального угла CSbC от расстояния $Sb \cdots O=C$ в дикарбоксилатах триорганисурьмы.

Изучено строение производных Ar_3SbX_2 , содержащих в органическом радикале карбоксилатных заместителей потенциальные координирующие центры (гетероатомы N, O) - бис(2-фуранилаты) и бис(3-ниацинаты) триарилсурьмы. Показано, что дополнительные взаимодействия атома сурьмы с гетероатомами в ароматическом ядре остатка карбоновой кислоты отсутствуют вследствие их удаленности друг от друга.

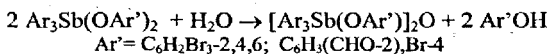
Найдено, что взаимодействие триарилсурьмы с пероксидом водорода и такими фенолами, как 2,4,6-трибромфенол, 4-ацетил-3-оксифенол, 2-формил-4-бромфенол

(мольное соотношение 1:1:2) приводит к образованию соответствующих диароксидов триарилсурьмы. Однако наряду с образованием диароксидов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')_2$ имеет место синтез μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')]\text{O}$.



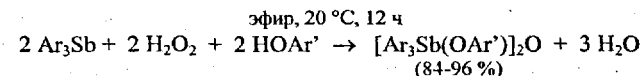
$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-2,4,6}; \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO-2}), \text{Br-4}; \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-3}), \text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{-4}$

Образование соединений сурьмы с мостиковым атомом кислорода можно объяснить гидролизом образующихся диароксидов трифенилсурьмы. Действительно, мы нашли, что диароксиды трифенилсурьмы количественно гидролизуются в растворе водного ацетона уже при комнатной температуре до μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы].



Диароксиды трифенилсурьмы, в отличие от соответствующих соединений μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы], более легкоплавки и обладают лучшей растворимостью в органических растворителях. ИК-спектры μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] и диароксида триарилсурьмы весьма сходны между собой, исключение составляет лишь полоса поглощения в области $810\text{-}680 \text{ см}^{-1}$, отвечающая асимметричным колебаниям фрагмента Sb-O-Sb .

При изменении соотношения исходных реагентов в реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и фенпола, содержащего электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях, на 1:1:1 (мольн.) единственным сурьмаорганическим продуктом является соединение сурьмы мостикового типа.



$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-2,4,6}; \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO-2})(\text{Br-4}); \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-3})(\text{Ac-4}); \text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4}$

Строение нескольких соединений μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] установлено методом рентгеноструктурного анализа, например (рис. 2). Атом сурьмы в μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьме] имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию, характерную для многих соединений пентакоординированной сурьмы, с аксиально расположенными мостиковым атомом кислорода и ароксильными группами.

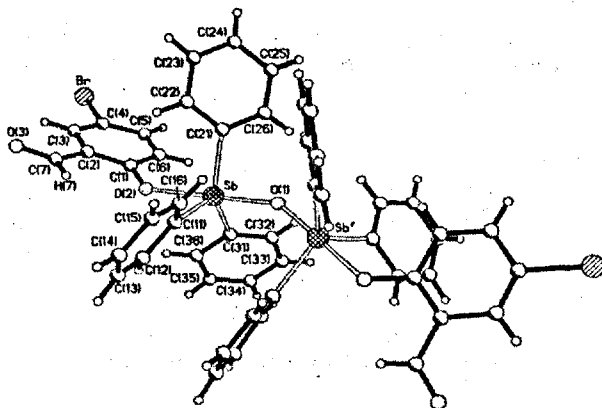


Рис. 2. Строение μ -оксобис[(2-формил-4-бромфеноксо)трифенилсурьмы]

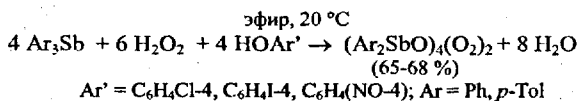
Особенностями строения соединений общей формулы $(Ar_3SbOAr')_2O$ являются уменьшение длины связи $O_{мост}-Sb$ и увеличение длины связи $Sb-O_{терм}$ при введении электроноакцепторных заместителей в феноксигруппу (табл. 2).

Таблица 2

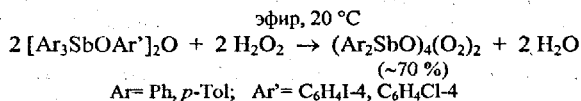
Длины связей $O_{мост}-Sb$ и $Sb-O_{терм}$ в соединениях $(Ar_3SbOAr')_2O$

Соединение	$d\ O_{мост}-Sb, (\text{\AA})$	$d\ Sb-O_{терм}, (\text{\AA})$
$[p\text{-Tol}_3SbOC_6H_4I-4]_2O$	1.997, 1.997	2.126
$[Ph_3SbOC_6H_3(OH-3)(CMeO-4)]_2O$	1.993, 1.973	2.129
$[Ph_3SbOC_6H_3(CHO-2)Br-4]_2O$	1.977, 1.973	2.135
$(Ph_3SbOC_6H_2Br-2,4,6)_2O$	1.968, 1.968	2.170

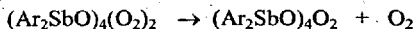
Мы нашли, что реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы и пероксида водорода в присутствии некоторых фенолов, содержащих электроноакцепторные заместители в *пара*-положении ароматического кольца (мольное соотношение исходных реагентов 2:3:2 соответственно), приводят к образованию тетраядерных сурьмаорганических пероксидов. Так были синтезированы два четырехъядерных соединения сурьмы общей формулы $(Ar_2SbO)_4(O_2)_2$ ($Ar = Ph$, т.пл. $280^\circ C$; $Ar = Tol-p$, т.пл. $269^\circ C$).



Образование тетраядерного сурьмаорганического пероксида может иметь место в результате реакции μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] с пероксидом водорода, и специальными опытами это предположение нами было подтверждено.

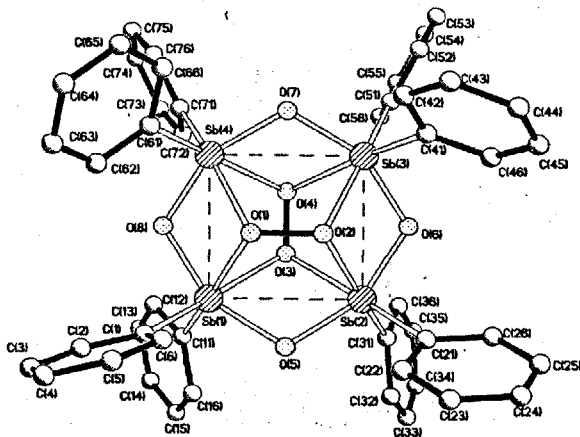


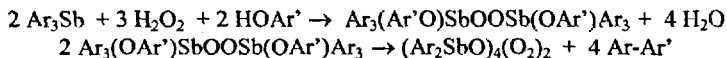
Термолиз четырехядерного пероксида (300°C) в вакууме приводит к элиминированию кислорода и образованию четырехядерного оксида диарилсурьмы.



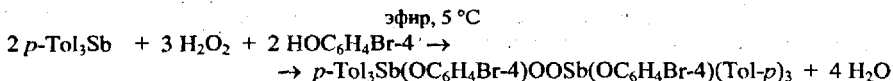
Отметим, что действие избытка пероксида водорода на μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьму] и μ -оксобис[(галогено)трифенилсурьму] в этиловом эфире не приводило к образованию тетраядерных сурьмаорганических пероксидов.

Особенностью строения тетраядерных пероксидов сурьмы является присутствие двух пероксидных мостиков, соединяющих две пары атомов Sb. Атомы Sb в них имеют координацию октаэдра. Молекулы соединений centrosимметричны с центром симметрии на середине расстояний O-O (рис. 3).

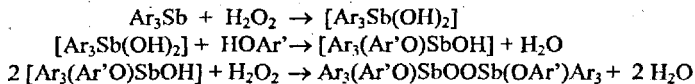




В некоторых случаях нам действительно удалось выделить из реакционной смеси биядерные сурьмаорганические пероксиды. Так, при взаимодействии три-*n*-толилсурьмы, 4-бромфенола и пероксида водорода (молярное соотношение исходных реагентов 2:3:2 соответственно) впервые был получен биядерный сурьмаорганический пероксид - μ -пероксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьма] (т.пл. 132 °C).



Образование биядерного сурьмаорганического пероксида, возможно, протекает по следующим схемам:



Атомы Sb в биядерном пероксиде имеют конфигурацию тригональной бипирамиды; молекула соединения центросимметрична с центром симметрии на середине связи O-O (рис. 4).

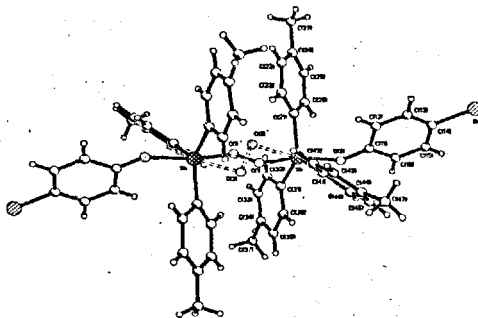
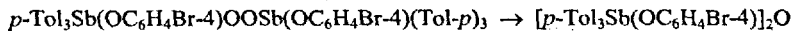


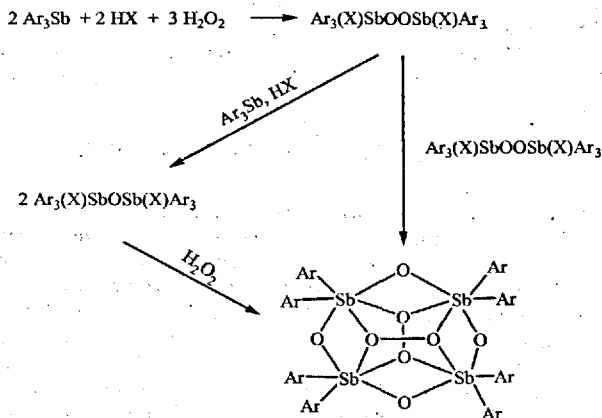
Рис. 4. Строение μ -пероксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьмы]

Два атома Sb связаны между собой мостиковой пероксогруппой, разупорядоченной по двум положениям: O(1)O(1)' и O(2)O(2)', факторы заселенности которых равны 0.6 и 0.4 соответственно.

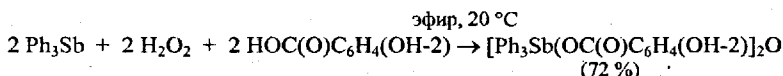
Отметим, что при хранении на воздухе в течение месяца температура плавления сурьмаорганического пероксида повышалась, что объяснялось образованием μ -оксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьмы].



На основании полученных нами данных можно заключить, что на первом этапе взаимодействия триарилсурьмы, фенола и пероксида водорода (при мольном соотношении исходных реагентов 2:2:3) образуется пероксид $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{X})\text{OOSb}(\text{X})\text{Ar}_3$, который затем, в зависимости от природы лиганда X и мольного соотношения исходных реагентов превращается в соединение сурьмы мостикового типа $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{X})]_2\text{O}$, либо тетраэдерный сурьмаорганический пероксид.

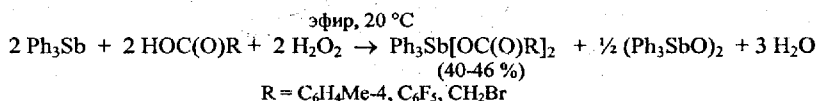


Мы показали, что реакция трифенилсурьмы, пероксида водорода и салициловой кислоты протекает с количественным образованием μ -оксобис[(2-оксibenзоато)трифенилсурьмы].



Образование соединения мостикового типа в данной реакции можно объяснить увеличением объема терминального лиганда за счет образования в нем внутримолекулярной водородной связи.

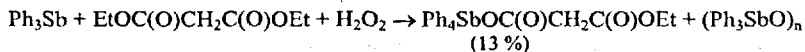
При использовании в аналогичной реакции бромуксусной, 4-метилбензойной, пентафторбензойной кислот схема реакции меняется, при этом образуются диацетат трифенилсурьмы и оксид трифенилсурьмы.



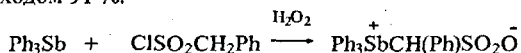
Помимо О-Н кислот в реакции окислительного присоединения были использованы С-Н кислоты.

Установлено, что взаимодействие трифенилсурьмы и малонового эфира в присутствии пероксида водорода в растворе диэтилового эфира сопровождалось

образованием оксида трифенилсурьмы полимерного строения и этилмалоната тетрафенилсурьмы, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа.



Мы установили, что реакция между трифенилсурьмой и хлорангидридом фенилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода протекает с образованием сурьмаорганического цвиттер-иона, который после перекристаллизации из толуола выделяли в виде бесцветных кристаллов (т.разл. = 232°C) с выходом 91 %.



Цвиттер-ион кристаллизуется из толуола в виде сольвата $\text{Ph}_3\text{Sb}^+\text{CH(Ph)SO}_2\text{O}^- \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (рис. 5). Атом сурьмы в бетанине имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Две его молекулы связаны между собой водородными связями посредством атома водорода метиновой группы и атома кислорода сульфонатного лиганда, причем этот же атом кислорода координирован с атомом кислорода второй молекулы (расстояние $\text{Sb}-\text{O}(1')$ составляет 3.019(2) Å). Кроме того, в каждой молекуле цвиттер-иона расстояние между атомом кислорода $\text{O}(3)$ и атомом Sb равно 2.988(2) Å. Длина одной из связей $\text{S}-\text{O}$ в сульфогруппе ($\text{S}-\text{O}(2)$ 1.433(2) Å) значительно отличается от двух других ($\text{S}-\text{O}(1,3)$ 1.446(2), 1.454(2) Å соответственно), что можно объяснить дополнительным взаимодействием атомов $\text{O}(1,3)$ с атомами Sb и H метиновой группы.

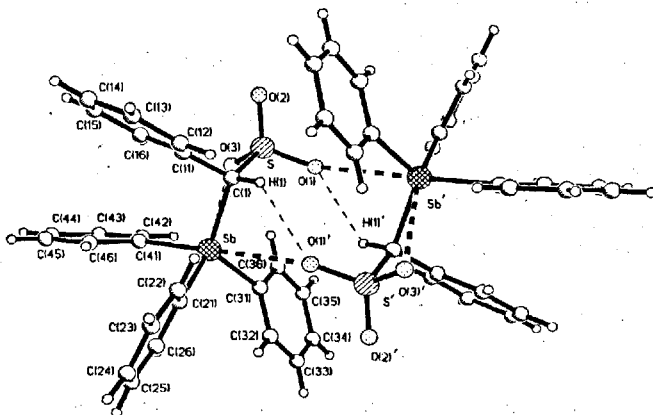
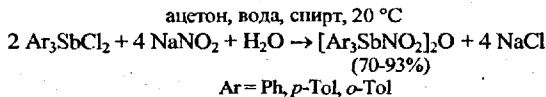


Рис. 5. Строение фенилметансульфоната трифенилсурьмы (молекула толуола не показана)

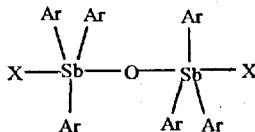
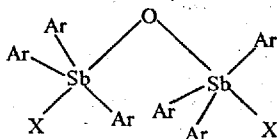
2. Реакции замещения в ряду арильных соединений сурьмы (V)

Соединения сурьмы мостикового типа, помимо реакции окислительного присоединения, можно также получить по реакции замещения.

Так, соединения сурьмы с нитритными группами общей формулы $(Ar_3SbNO_2)_2O$ с высоким выходом были синтезированы нами из диалогенида триарилсурьмы и нитрита натрия.



Основное различие в геометрии молекул соединений $(Ar_3SbX)_2O$, где атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, заключается в строении фрагмента Sb-O-Sb. В большинстве случаев молекулы имеют угловую форму и лишь иногда – линейную.



Корреляции между длинами связей в соединениях мостикового типа и значением угла нами замечено не было. Можно предположить, что основную роль в формировании углов SbOSb в этих соединениях играют эффекты кристаллической упаковки и условия кристаллизации сурьмаорганического соединения.

Действительно, гидролиз дибромида трифенилсурьмы в водном растворе ацетона приводит к синтезу μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы] линейной модификации. В этом случае из реакционной смеси выделяли мелкие тонкие бесцветные прямоугольные пластинки с т.пл. 247°C . При перекристаллизации этих кристаллов из смеси бензол-гептан мы получили крупные, слегка окрашенные в желтый цвет тригональные призмы. Из данных рентгеноструктурного анализа следовало, что они представляют собой неизвестную ранее угловую форму структурного изомера μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы], в котором значение угла Sb-O-Sb составляло 138.19° (рис. 6).

Нами найдено, что при перекристаллизации линейной формы μ -оксобис-[(бромо)трифенилсурьмы] из ацетонитрила также имело место образование крупных тригональных призм, являющихся, по данным рентгенографического анализа, угловой формой указанного выше структурного изомера. Можно предположить, что сольватные молекулы растворителя, имеющие π -электронные системы (бензол, ацетонитрил), участвуют в образовании координационных связей с атомами сурьмы (πd -взаимодействия).

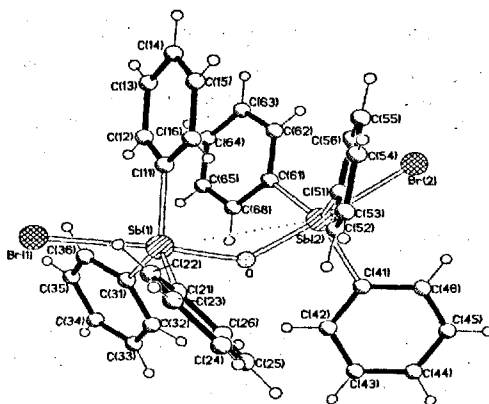
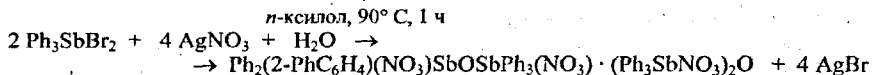


Рис. 6. Строение угловой формы μ -оксобис-[(бром)трифенилсурьмы]

Мы полагаем также, что эти же молекулы растворителя взаимодействуют между собой (*стекинг-эффект*), благодаря чему фрагмент Sb-O-Sb в молекулах μ -оксобис-[(бром)трифенилсурьмы] деформируется. Когда же перекристаллизацию μ -оксобис-[(бром)трифенилсурьмы] проводят из хлороформа или водно-ацетоновой смеси, взаимодействия координированных на атомах сурьмы молекул растворителя между собой не такие эффективные, как в первом случае и имеет место кристаллизация линейной формы структурного изомера.

Таким образом изменение условий кристаллизации μ -оксобис-[(бром)трифенилсурьмы] позволяет получить его линейную или угловую формы.

Неожиданные результаты были получены при исследовании реакции дибромид трифенилсурьмы с нитратом серебра в растворах различных ароматических углеводородов. Так, взаимодействие указанных реагентов в растворе бензола, толуола или *орто*-ксилола приводило к образованию с практически количественным выходом сольватов $(\text{Ph}_3\text{SbNO}_3)_2\text{O} \cdot \text{ArH}$, однако в *пара*-ксилоле имело место образование комплекса $\text{Ph}_2(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)(\text{NO}_3)\text{SbOSbPh}_3(\text{NO}_3) \cdot (\text{Ph}_3\text{SbNO}_3)_2\text{O}$, в котором присутствовали два типа молекул, то есть имело место *орто*-фенилирование одного из фенильных лигандов в молекуле μ -оксобис-[(нитрат)трифенилсурьмы].



Строение комплекса доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 7). Выход сурьмаорганического продукта в реакции достигает 48 %, что можно объяснить лишь фенилированием молекул оксонитрата трифенилсурьмы дибромидом трифенилсурьмы в условиях реакции. Нагревание в растворе *пара*-ксилола (1 ч, 140 °C) μ -оксобис-[(нитрат)трифенилсурьмы] или смеси дибромид трифенилсурьмы с μ -оксобис-[(нитрат)трифенилсурьмой] не привело к образованию указанного комплекса.

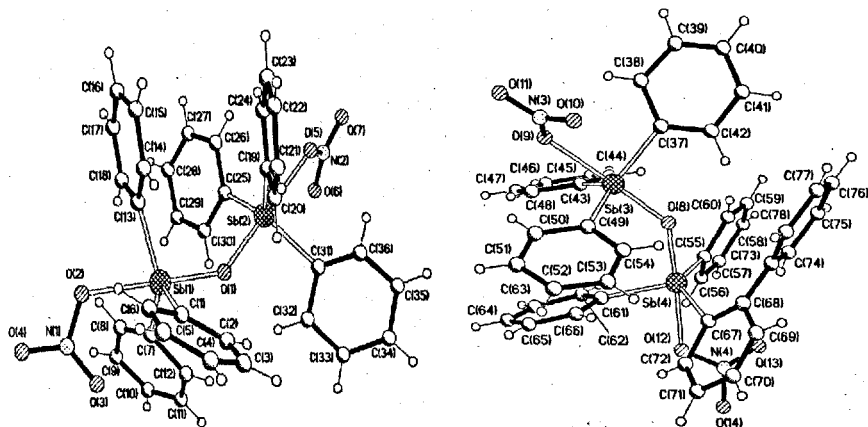
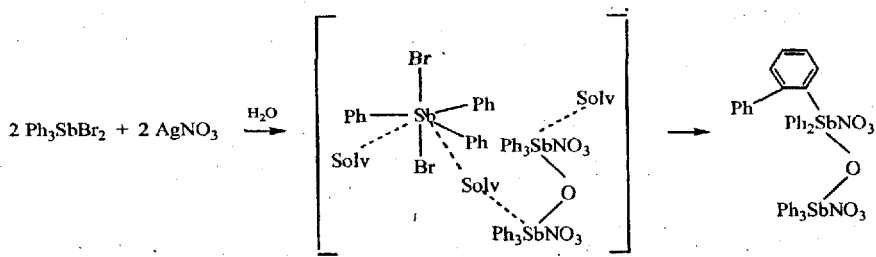


Рис. 7. Строение комплекса
 $\text{Ph}_2(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)(\text{NO}_3)\text{SbOSbPh}_3(\text{NO}_3) \cdot (\text{Ph}_3\text{SbNO}_3)_2\text{O}$

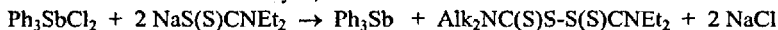
Возможно, реакция идет через стадию образования активированного комплекса (в состав которого входят две молекулы сурьмаорганического соединения и сольватные молекулы растворителя), превращающегося затем в комплекс $\text{Ph}_2(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)(\text{NO}_3)\text{SbOSbPh}_3(\text{NO}_3)$.



Объяснить, почему фенилирование имеет место только в растворе *para*-ксилола можно геометрическими параметрами молекул растворителя, которые позволяют максимально приблизить реакционные центры в комплексе.

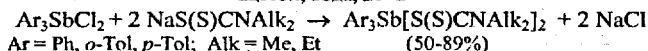
При нагревании в растворе толуола при температуре 90 °С смеси дигалогенида трифенилсурьмы и *N,N*-диалкилдитиокарбамата натрия вместо бис(*N,N*-диалкилдитиокарбаматов) трифенилсурьмы нами были получены тиурамдисульфид и трифенилсурьма.

толуол, 90 °C



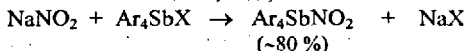
Поэтому мы изменили условия: к раствору дигалогенида триарилсурьмы в ацетоне прибавляли водный раствор *N,N*-диалкилдитиокарбамата натрия. В этих условиях имело место образование *bis*(*N,N*-диалкилдитиокарбамата) триарилсурьмы.

ацетон, вода, 20 °C



Нитритный заместитель имеет два потенциальных координирующих центра рядом со связеобразующим атомом кислорода, причем отсутствие в лиганде стерических затруднений предполагает бидентатный характер его связывания с атомом сурьмы. С целью проверки данного предположения нами были синтезированы из галогенидов тетраарилсурьмы и нитрита натрия нитриты тетраарилсурьмы.

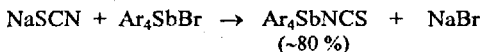
ацетон, вода, 20 °C



Ar = Ph, *p*-Tol; X = Cl, Br

В нитрите тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода нитритной группы в аксиальном положении. Особенностью строения молекулы нитрита тетрафенилсурьмы является внутримолекулярный контакт атома сурьмы с потенциальным координирующим центром - атомом азота нитритной группы. Расстояние Sb...N в комплексе равно 3.133(4) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и азота.

По аналогичной методике нами были получены изотиоцианаты тетраарилсурьмы.

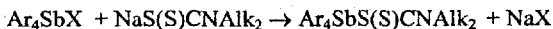


Ar = Ph, *p*-Tol; X = Cl, Br

Несмотря на присутствие потенциальных координирующих центров в изотиоцианатном заместителе их координации с центральным атомом сурьмы не наблюдается, очевидно, из-за линейного строения изотиоцианатной группы.

Известно, что такие серосодержащие лиганды, как *N,N*-диалкилдитиокарбаматные в координационных соединениях склонны проявлять структурную неэквивалентность, обусловленную различной дентатностью или структурной функцией (мостиковая, терминальная или смешанная). В связи с этим интерес представляло получение комплексов сурьмы (V) с *N,N*-диалкилдитиокарбаматными лигандами и установление их строения.

Производные нового класса сурьмаорганических соединений - N,N-диалкилдитиокарбаматы тетраарилсурьмы $\text{Ar}_4\text{SbS}_2\text{CNR}_2$ – были получены из хлорида тетраарилсурьмы и N,N-диалкилдитиокарбамата натрия в водно-ацетоновом растворе.



(37-92%)

Ar = Ph, Tol; X = Cl, $\text{OSO}_2\text{Ar}'$; Alk = Me, Et, Pr, $\text{Alk}_2 = (\text{CH}_2)_6$

Следует отметить, что нагревание в растворе толуола хлорида тетрафенилсурьмы и N,N-диалкилдитиокарбамата натрия не привело к образованию N,N-диалкилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы.

Спектры ЯМР ^{13}C поликристаллических N,N-диалкилдитиокарбаматов тетрафенилсурьмы отражают индивидуальный характер всех полученных соединений. В спектрах идентифицированы резонансные сигналы $=\text{NC(S)S-}$ групп, алкильных заместителей при атоме азота и фенильных лигандов при атоме сурьмы. О повышении степени электронного экранирования ядер $^{13}\text{C} = \text{NC(S)S-}$ групп при ковалентном связывании дитиокарбаматных лигандов свидетельствуют значения химсдвигов ^{13}C N,N-дитиокарбаматных комплексов сурьмы (198.9-201.9 м.д.) и исходных натриевых солей (206-209 м.д.). В экспериментальных спектрах ЯМР ^{13}C наиболее информативной в структурном отношении является область $=\text{NC(S)S-}$ групп, представленная в большинстве комплексов синглетами резонансных сигналов. Таким образом, обсуждаемые спектры ЯМР корректно отражают присутствие в структуре комплексов сурьмы общего состава $\text{Ph}_4\text{SbS}_2\text{CNR}_2$ дитиокарбаматных лигандов с одинаковой структурной функцией. Исключение составляет лишь N,N-гексаметилендитиокарбамат тетрафенилсурьмы, спектр которого характеризуется двумя (1:1) резонансными сигналами ^{13}C от $=\text{NC(S)S-}$ групп (201.4 и 201.9 м.д.). Отметим, что спектр ЯМР ^{13}C последнего комплекса имеет более сложную структуру и в области 22-57 м.д. по сравнению со спектрами других полученных нами N,N-диалкилдитиокарбаматов тетрафенилсурьмы, что свидетельствует в пользу существования этого кристаллического комплекса одновременно в форме нескольких типов изомерных молекул.

В большинстве ЯМР ^{15}N спектров N,N-дитиокарбаматных комплексов сурьмы наблюдаются синглетные резонансные сигналы, что указывает на одинаковую структурную функцию N,N-дитиокарбаматного лиганда. Наличие дублета в ЯМР ^{15}N спектре N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы (120.0 и 123.0 м.д.) связано с присутствием в его структуре двух неэквивалентных атомов азота, что подтверждает ранее сделанные выводы при рассмотрении ЯМР ^{13}C спектра N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы о присутствии двух типов молекул комплекса в кристалле.

По данным проведенных рентгеноструктурных исследований, атом сурьмы в N,N-диалкилдитиокарбаматах тетраарилсурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию: хелатный цикл S_2CNR_2 и две группы Ar (Ph, *p*-Tol) находятся в экваториальной плоскости, а две другие группы Ar – в аксиальных положениях. В кристалле N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы имеется два типа молекул, которые отличаются конформацией гексаметиленаминогруппы (рис. 8).

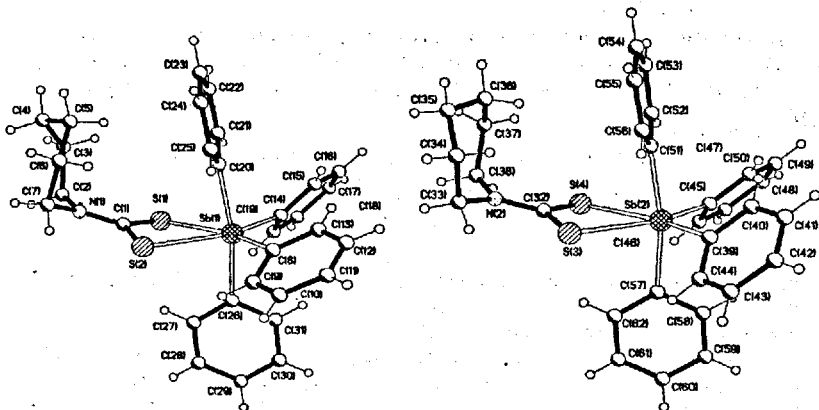
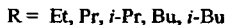
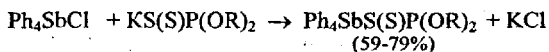


Рис. 8. Строение молекул N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа подтвердили сделанные на основании рассмотрения ^{13}C и ^{15}N ЯМР-спектров выводы о существовании в кристалле N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы двух типов молекул конформационных изомеров.

Другими наиболее известными серосодержащими лигандами, склонными проявлять структурную неэквивалентность в координационных соединениях, являются O,O-диалкилдитиофосфатные. Нами впервые были получены из сурьмаорганических галогенидов и соответствующих калиевых солей первые представители нового класса сурьмаорганических соединений - O,O-диалкилдитиофосфаты тетрафенилсурьмы.



Показано, что атом сурьмы в молекулах O,O-диалкилдитиофосфатов тетрафенилсурьмы (Et, *i*-Pr, *i*-Bu) имеет координацию тригональной бипирамиды с аксиально расположенными монодентатными O,O-диалкилдитиофосфатными заместителями (рис. 9). Во всех трех перечисленных O,O-диалкилдитиофосфатах тетрафенилсурьмы наблюдаются тесные контакты между центральным атомом и атомом кислорода диалкилдитиофосфатного заместителя (3.741, 3.612 и 3.641 Å соответственно). Отметим, что изменение порядка расположения атомов углерода в алкильном заместителе фосфорсодержащей группы приводит к изменению способа координации диалкилдитиофосфатного лиганда с центральным атомом сурьмы. Так, в O,O-дипропидитиофосфате тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет координацию искаженного октаэдра с атомами серы и углерода (C(31), C(41)) в экваториальной плоскости (рис. 9).

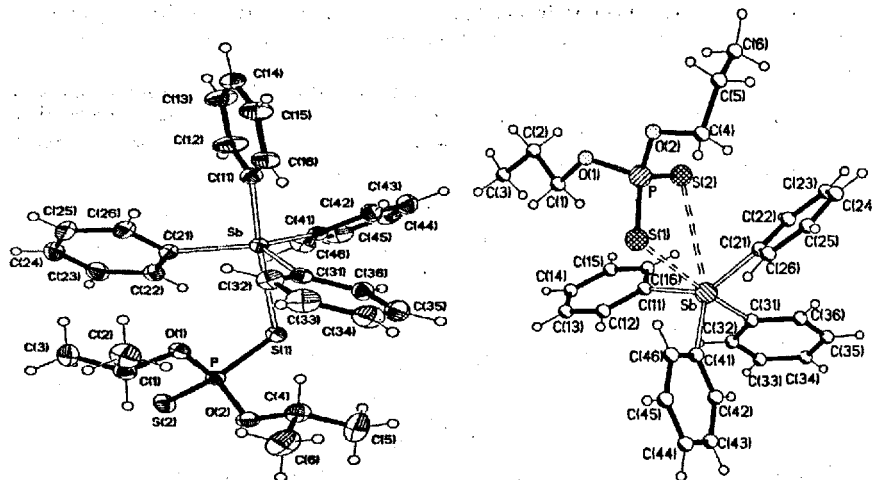
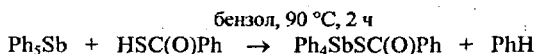


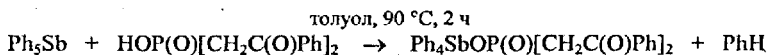
Рис. 9. Строение О,О-диизопропидитиофосфата тетрафенилсурьмы и О,О-дипропидитиофосфата тетрафенилсурьмы

Аксиальный угол $C(21)SbC(11)$ составляет 141.04° , аксиальные фенильные заместители связаны с центральным атомом более прочными связями ($2.123, 2.126 \text{ \AA}$), чем экваториальные ($2.128, 2.149 \text{ \AA}$). В молекулах комплекса дипропидитиофосфатный лиганд обнаруживает анизобидентатный характер координации, так как одна из связей $Sb-S$ ($3.006 \text{ \AA}$) заметно короче другой ($3.557 \text{ \AA}$), поэтому можно сделать вывод, что геометрия координационного полиэдра атома сурьмы в указанных комплексах чувствительна даже к небольшим изменениям в структуре О,О-диалкилдитиофосфатных заместителей.

Установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с тиобензойной кислотой приводит к образованию тиобензоата тетрафенилсурьмы.



По аналогичной схеме протекает взаимодействие пентафенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой.

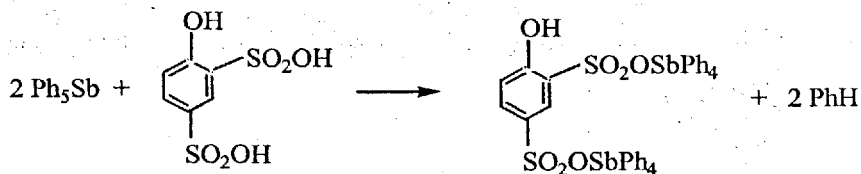


Найдено, что замена тиобензойной или дифенацилфосфиновой кислот в указанных реакциях на карбоновые кислоты, содержащие в своем составе потенциальные координирующие центры (пироглизиновая, никотиновая, фенилглиоксиловая, фенокси-, бромуксусная и галогенбензойные кислоты) или

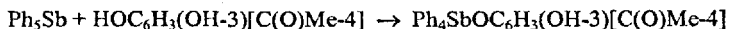
электронодонорные группы (метилбензойные кислоты) не меняет схемы реакции, по которой с практически количественным выходом образуются ацилоситетрафенильные соединения сурьмы.

Показано, что реакции пентафенилсурьмы с терефталевой, изофталевой и хелидалевой кислотами, независимо от соотношения исходных реагентов, сопровождаются замещением атомов водорода сразу в двух карбоксильных группах; выход образующихся при этом карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) близок к количественному.

Реакция пентафенилсурьмы с 2,4-дисульфофенолом даже при его избытке протекает в аналогичных условиях с заменой атомов водорода обеих сульфогрупп.



Присутствие иных функциональных групп в исходном феноле не мешает протеканию реакции пентафенилсурьмы, например, с 3-окси-4-ацетилфенолом, когда из реакционной смеси выделяли единственный сурьмасодержащий продукт.

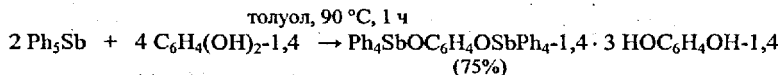


Повышение температуры реакции до 100 °С не приводило к замещению атома водорода второй гидроксильной группы, возможно, из-за наличия водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы.

Реакции пентафенилсурьмы с резорцином протекают с последовательным замещением кислых атомов водорода с образованием вначале монозамещенного производного, а затем, при повышении температуры реакции (100-120°С, 1-2 ч), и биядерного производного - 1,3-*бис*(тетрафенилстибокси)бензола.



Установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с гидрохиноном приводит, независимо от соотношения исходных реагентов, к образованию аддукта $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{OSbPh}_4 \cdot 3 \text{ HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.



В состав сурьмаорганического аддукта входят молекулы гидрохинона, объединяющие водородными связями молекулы 1,4-*бис*(тетрафенилстибокси)бензола (рис. 10).

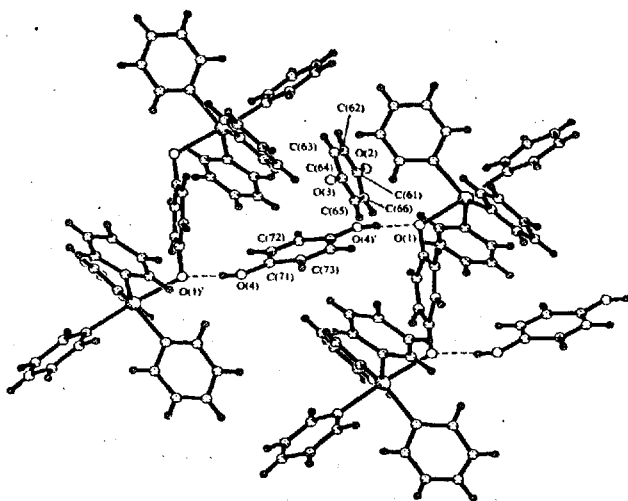
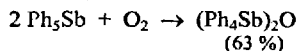
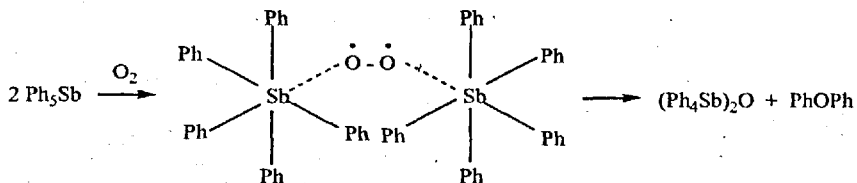


Рис. 10. Строение комплекса $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{OSbPh}_4 \cdot 1,4 \cdot 3 \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -1,4

Мы впервые показали, что пентафенилсурьма в растворе алифатического углеводорода реагирует с кислородом воздуха с образованием μ -оксобис(тетрафенилсурьмы).

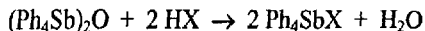


Возможно, что синтез оксида бис(тетрафенилсурьмы) из пентафенилсурьмы и кислорода протекает через промежуточное образование биядерного сурьмаорганического интермедиата, в котором имеет место координация двух атомов молекулы кислорода атомами сурьмы.



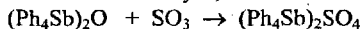
Установлено, что взаимодействие μ -оксобис(тетрафенилсурьмы) с минеральными и карбоновыми кислотами, с их ангидридами и галогенангидридами приводит к образованию соединений общей формулы Ph_4SbX с практически количественными выходами.

ацетон, 20 °C

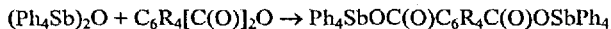


X = Cl, Br

толуол, 20 мин



бензол, 2 ч, 20 °C



R = H, F, Cl



Примущества предлагаемого метода особенно заметны при получении биядерных сурьмаорганических ацилатов, которые ранее синтезировали из пентаарилсурьмы и дикарбоновых кислот при многочасовом нагревании.

3. Реакции перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятиявалентной сурьмы

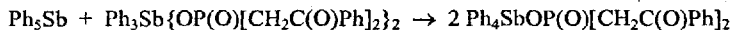
Мы исследовали реакцию пентафенилсурьмы с *бис*(бензилокси)-трифенилсурьмой и *бис*(трифенилсилокси)трифенилсурьмой и показали, что единственным продуктом указанных реакций, протекающих уже при комнатной температуре в растворе ароматического углерода, является алкоксид тетрафенилсурьмы.



Alk = CH₂Ph, SiPh₃

(57-69 %)

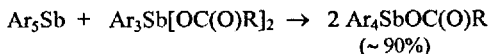
Для сурьмаорганических производных фосфиновых кислот подобные реакции не были известны, поэтому мы исследовали взаимодействие пентафенилсурьмы с *бис*(дифенилфосфинатом) трифенилсурьмы и нашли, что единственным продуктом указанной реакции является дифенилфосфинат тетрафенилсурьмы.



(76 %)

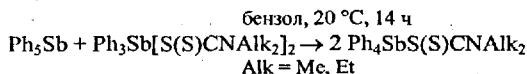
Установлено, что увеличение объема электроотрицательного заместителя препятствует протеканию реакции перераспределения лигандов. Так, например, *бис*(2-нафталинсульфонат) трифенилсурьмы не реагирует с пентафенилсурьмой даже при многочасовом нагревании. Это можно объяснить тем, что объемные аренсульфонатные заместители затрудняют образование лабильного промежуточного комплекса ионного типа $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+ [\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{Naft})_2]^-$, через который, как мы считаем, протекает образование аренсульфоната тетрафенилсурьмы.

Наличие потенциальных координирующих центров в ацильной группе, содержащей гетероатомы, не меняет схемы реакции перераспределения лигандов, в результате которой получают ацилаты тетраарилсурьмы с практически количественным выходом.

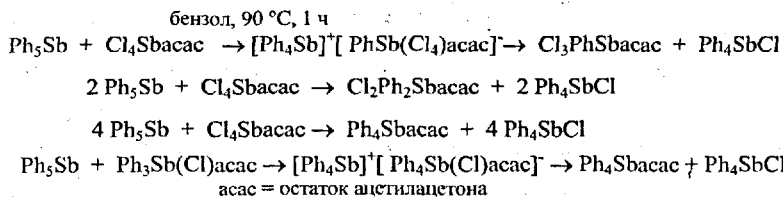


$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-2, \text{C}_3\text{H}_7\text{N}-3, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$

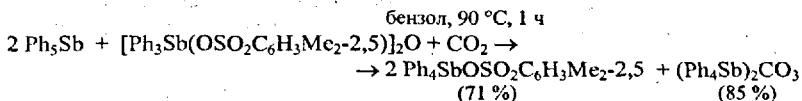
Нами впервые по реакции перераспределения лигандов были получены N,N-диалкилдитиокарбаматы тетрафенилсурьмы.



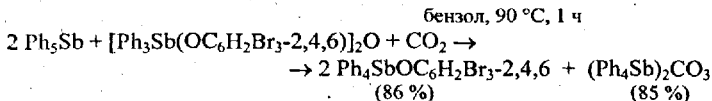
Найдено, что пентафенилсурьма реагирует с ацетилацетонатом тетрахлорсурьмы с образованием фенилированных ацетилацетонатов сурьмы (67-85 %) и хлорида тетрафенилсурьмы, которые разделяли, используя различную растворимость указанных соединений.



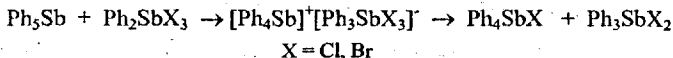
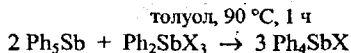
Перераспределение лигандов наблюдается и при взаимодействии пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьмой] в присутствии углекислого газа воздуха, когда из реакционной смеси были выделены аренсульфонат тетрафенилсурьмы и карбонат тетрафенилсурьмы.



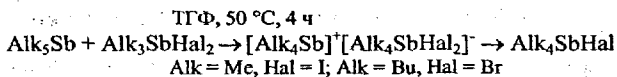
Взаимодействие пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(2,4,6-трибромфеноксо)трифенилсурьмой] в атмосфере воздуха приводит к образованию ароксидов тетрафенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы.



Установлено, что при молярном соотношении пентафенилсурьмы и тригалогенида дифенилсурьмы 2:1 образуется галогенид тетрафенилсурьмы с выходом до 95 %. При молярном соотношении реагентов 1:1 была получена смесь галогенида тетрафенилсурьмы и дигалогенида трифенилсурьмы, которую разделяли, пользуясь их различной растворимостью.



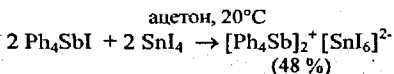
Показано, что пентаалкильные соединения сурьмы являются донорами алкильных групп в подобных реакциях перераспределения лигандов. Так, пентаалкилсурьма реагирует с дигалогенидами триалкилсурьмы с образованием с высоким выходом (до 93%) галогенидов тетраалкилсурьмы.



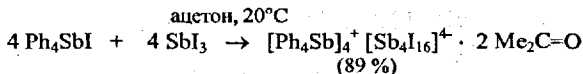
Использование в реакциях перераспределения лигандов различных производных сурьмы [Ar_3SbX_2 , Alk_3SbX_2 , $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{X})\text{acac}$, Ph_2SbX_3 и $(\text{Ph}_3\text{SbX})_2\text{O}$] позволяет сделать вывод о том, что указанная реакция имеет общий характер, то есть является универсальной для арильных и алкильных соединений пятивалентной сурьмы.

Основанием для предположения о том, что синтез соединений Ar_4SbX по реакции перераспределения лигандов происходит через промежуточное образование лабильных комплексов, послужили литературные данные о существовании устойчивых комплексов типа $[\text{R}_4\text{Sb}]^+[\text{R}'\text{SbX}_3]^-$ или $[\text{R}_4\text{Sb}]^+[\text{R}'_2\text{SbX}_4]^-$. Продолжением работ в этом направлении явилось изучение реакций производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX с солями металлов.

Нами исследовано строение комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{SnCl}_6]^{2-}$, полученного из хлорида тетрафенилсурьмы и тетрахлорида олова и состоящего из тетраэдрических катионов тетрафенилстибония и двухзарядных октаэдрических анионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Мы полагаем, что аналогичное строение имеет аддукт, соответствующий, согласно данным элементного анализа, брутто-формуле $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Sb}_2\text{SnI}_6$, полученный нами из иодида тетрафенилсурьмы и тетраиодида олова.



Найдено; что взаимодействие иодида тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4^+ [\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2 \text{ Me}_2\text{C}=\text{O}$.



В полученном комплексе катионы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ имеют несколько отличающуюся геометрию. В двух катионах координация атомов Sb практически неискаженная тетраэдрическая (длины связей Sb-C лежат в интервале 2.091(5)-2.104(5) Å, а валентные углы CSbC – 107.0(3)-111.9(2)°). В координационных сферах атомов Sb двух других катионов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ находятся по молекуле ацетона (расстояния Sb...O

составляют по 3.087 Å), что приводит к появлению в тетраэдрической структуре вклада тригонально-бипирамидальной составляющей; наблюдается некоторое изменение одной из связей Sb-C (псевдоаксиальной) (2.114(4) Å) по сравнению с тремя другими связями (псевдоэкваториальными) (2.095(4)-2.108(4) Å) и заметное искажение валентных углов CSbC от теоретического значения (102.7(2)-119.6(2)°). При этом псевдоаксиальный угол CSbO равен 177.9(1)°, а сумма углов в экваториальной плоскости составляет 341.8(2)°. Анионы $[Sb_4I_{16}]^{4-}$ имеют циклическое центросимметричное строение (рис. 11).

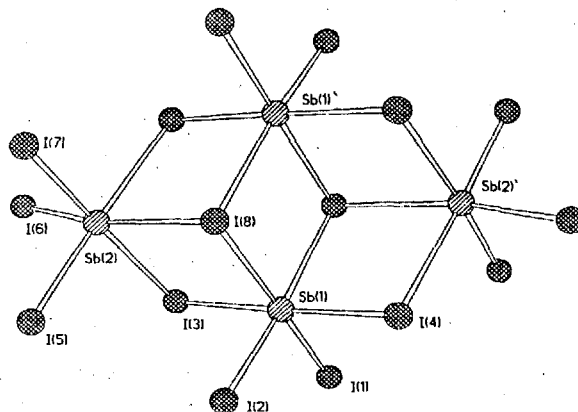
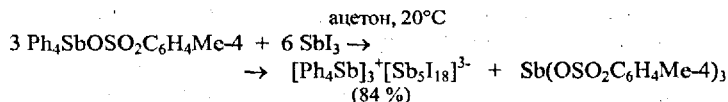


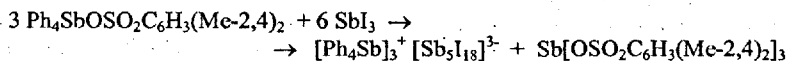
Рис. 11. Строение аниона комплекса $[Ph_4Sb]_4^+ [Sb_4I_{16}]^{4-} \cdot 2 Me_2C=O$.

Координация атомов сурьмы — октаэдрическая. Одна пара атомов сурьмы имеет в своем окружении по три терминальных и три мостиковых атома иода (расстояния Sb-I равны 2.8376(6)-2.8655(5) и 3.2547(5)-3.2842(5) Å соответственно), вторая — два и четыре соответственно (2.8231(5), 2.8415(5) и 3.0845(5), 3.2590(5) Å). Каждый из двух центральных атомов иода связан с тремя атомами сурьмы.

Несколько иначе протекала реакция 4-метилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне.



В этом случае из реакционной смеси был выделен комплекс, состоящий из тетрафенилстибониевых катионов и анионов $[Sb_3I_{18}]^{3-}$. Вторым продуктом является соединение, которое имеет температуру плавления выше 250 °C; в ИК спектре продукта имеется интенсивная полоса поглощения в области 1200 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связи S=O. Аналогично протекает реакция 2,4-диметилбензолсульфоната и трийодида сурьмы.



По данным рентгеноструктурных исследований, три катиона $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ в комплексе незначительно отличаются между собой. Центросимметричные линейные анионы $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ состоят из пяти связанных между собой группировок SbI_3 , причем концевые группы связаны с центральной частью аниона менее прочными связями (расстояния $\text{Sb} \cdots \text{I}$ составляют 3.4061-3.5937 Å, в отличие от центральных связей Sb-I , изменяющихся в интервале 3.0280-3.0418 Å (рис. 12).

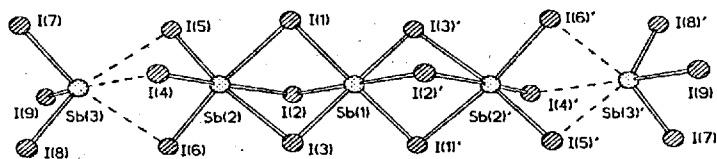
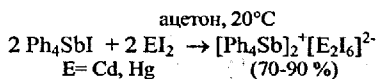


Рис. 12. Строение аниона комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+ [\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$

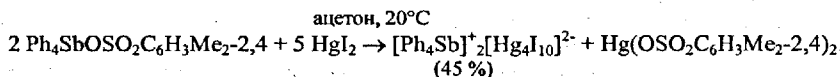
Длины связей $\text{Sb-I}_{\text{терм}}$ в концевых группах равны 2.7642(2)-2.7856(5) Å, а во вторых от края группах SbI_3 расстояния Sb-I составляют 2.8743(4)-2.8980(4) Å.

Несколько иначе реагирует с иодидом тетрафенилсурьмы динодиды ртути и кадмия. Так, взаимодействие между указанными реагентами при комнатной температуре в растворе ацетона (12 ч) сопровождается образованием единственного сурьмаорганического производного общей формулы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{E}_2\text{I}_6]^{2-}$ ($\text{E} = \text{Cd}, \text{Hg}$).



Кристалл кадмиевого комплекса состоит из тетрафенилстибониевых катионов и центросимметричных биядерных анионов $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$. Значения углов CSbC в тетрафенилстибониевом катионе изменяются в интервале 107.04(15)-112.74(14)°, что свидетельствует о небольшом отклонении от тетраэдра полиэдра атома сурьмы.

Из продуктов реакции 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с динодидом ртути в ацетоне при комнатной температуре из реакционной смеси дробной перекристаллизацией были выделены кристаллы желтого цвета с т.пл. 175°C, строение которых было определено с помощью рентгеноструктурного анализа.



Если строение катионов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ - обычное тетраэдрическое, то центросимметричные анионы $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ образуют полимерные цепочки (рис. 13).

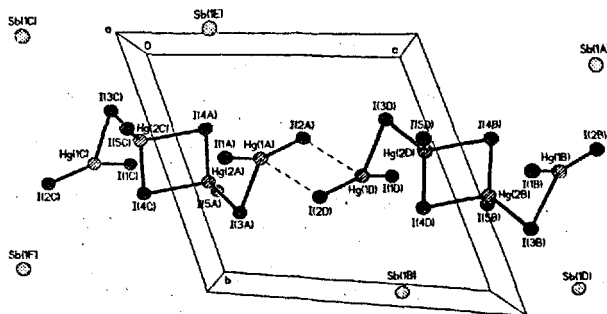
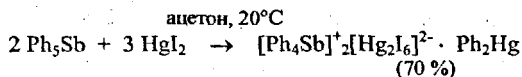


Рис. 13. Строение комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$
(фенильные кольца при атомах сурьмы не показаны)

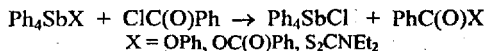
При замене в реакции 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы на пентафенилсурьму имеет место образование кристаллического аддукта $[(\text{Ph}_5\text{Sb})_2(\text{HgI}_2)_3]$, состоящего из молекул дифенилртути, катионов тетрафенилстибония и биядерных анионов $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$.



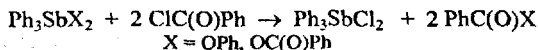
4. Использование полученных соединений сурьмы в органическом синтезе

Поскольку в настоящей работе был получен большой ряд неизвестных ранее сурьмаорганических соединений, были исследованы их химические реакции, которые можно было использовать в препаративной химии.

Нами изучено взаимодействие феноксида, бензоата и N,N-диэтилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы с хлорангидридом бензойной кислоты. Установлено, что указанные реакции протекают в растворе толуола при комнатной температуре (1 ч) и приводят к образованию фенолового эфира бензойной кислоты (90 %), ангидрида бензойной кислоты (81 %) и N,N-диэтилдитиокарбамата бензоила (86 %) соответственно.



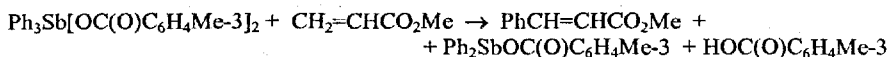
Проведение аналогичной реакции с дифеноксидом трифенилсурьмы или дибензоатом трифенилсурьмы сопровождается образованием дихлорида трифенилсурьмы и фенолбензоата или ангидрида бензойной кислоты с выходами 87 и 92 % соответственно.



Таким образом, несмотря на различную природу исходного сурьмаорганического соединения, их реакции с хлорангидридом бензойной кислоты

идут по одинаковой схеме и указанный метод синтеза ангидридов карбоновых кислот и сложных эфиров можно использовать в органическом синтезе.

Мы нашли, что взаимодействие одного из полученных в нашей работе соединений - *бис*(3-метилбензоата) трифенилсурьмы с метилакрилатом в присутствии диацетата палладия в мольном соотношении 1:3:0.04 в растворе ацетонитрила при 50°C в течение 1 ч на воздухе приводило к образованию *транс*-метилциннамата с выходом 79 % в расчете на исходный дикарбоксилат трифенилсурьмы. Другими продуктами реакции являются 3-метилбензойная кислота (92%) и 3-метилбензоат дифенилсурьмы.



В то же время активность 3-метилбензоата тетрафенилсурьмы в аналогичной реакции была понижена, о чем мы судили по количеству образующегося в подобных условиях метилциннамата (14%). Несколько бо́льший выход метилциннамата наблюдался в аналогичных реакциях аренсульфонатов тетрафенилсурьмы. Так, в случае 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы выход фенилированного алкена достигал 28%. Таким образом, 3-метилбензоат тетрафенилсурьмы, 3,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилсурьмы и, особенно, *бис*(3-метилбензоат) трифенилсурьмы могут выступать мягкими и селективными агентами С-фенилирования метилакрилата.

ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы особенности синтеза, строения и реакционной способности органических соединений пятиявалентной сурьмы. Это позволило сформировать новое научное направление в химии элементорганических соединений – изучение особенностей реакций окисления, замещения, присоединения и перераспределения лигандов в ряду органических производных сурьмы.
2. Установлены широкие препаративные возможности реакции окисления триарилсурьмы пероксидом водорода в присутствии О-Н кислот, имеющих различные функциональные группы в органическом радикале. Схема реакции окислительного присоединения триарилсурьмы не зависит от наличия электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в органическом радикале кислоты, также как и от присутствия потенциальных координирующих центров в нем; увеличение же объема органического радикала сопровождается понижением выхода целевого продукта.
3. Впервые продемонстрированы возможности реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и С-Н кислот, позволяющие получать соединения необычного строения. Реакция окислительного присоединения с участием трифенилсурьмы, хлорангидрида фенилметансульфоновой кислоты и пероксида водорода приводит к синтезу сурьмаорганического бетаина $\text{Ph}_3\text{Sb}^+\text{CH}(\text{Ph})\text{SO}_2\text{O}^-$. Установлено, что взаимодействие трифенилсурьмы и малонового эфира в присутствии пероксида

- водорода сопровождается образованием оксида трифенилсурьмы полимерного строения и конверсией трифенилсурьмы в этилмалонат тетрафенилсурьмы.
4. Экспериментально проиллюстрирована концепция синтеза тетраядерных сурьмаорганических пероксидов через промежуточное образование биядерной сурьмаорганической перекиси из триарилсурьмы, фенола и пероксида водорода при мольном соотношении исходных реагентов 2:2:3 соответственно, либо при окислении *μ*-оксобис(ароксотриарилсурьмы) пероксидом водорода.
 5. Впервые взаимодействием пентафенилсурьмы и кислорода получен оксид тетрафенилсурьмы, на основе реакций которого с кислотами (HX) и ангидридами кислот предложен эффективный метод синтеза производных сурьмы общей формулы Ph_4SbX .
 6. Изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с полифункциональными фенолами и кислотами. Найдено, что в зависимости от условий проведения реакции имеет место последовательное замещение кислых атомов водорода в полифункциональном соединении, однако продуктами реакций пентафенилсурьмы с гидрохиноном, 2,4-дисульфогенолом, хелидалевой, изофталевой, терефталевой кислотами, независимо от мольного соотношения исходных реагентов, являются аддукт $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{OSbPh}_4 \cdot 3 \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -1,4 и биядерные производные сурьмы соответственно.
 7. Впервые установлено, что для алкильных соединений сурьмы (V) характерны реакции перераспределения лигандов, когда из пентаалкилсурьмы и дигалогенида триалкилсурьмы ($\text{Alk}_3\text{SbHal}_2$, $\text{Alk} = \text{Me, Bu}$; $\text{Hal} = \text{Br, I}$) образуется с высоким выходом галогенид тетраалкилсурьмы (Alk_4SbHal).
 8. Показано, что на схему реакции перераспределения лигандов для соединений сурьмы (V) не влияет присутствие потенциальных координирующих центров и функциональных групп в лигандах X, но увеличение их объема приводит к уменьшению выхода целевого продукта.
 9. Реакции перераспределения лигандов высокоэффективны при фенилировании тригалогенидов дифенилсурьмы или галогенидов ацетилацетонатов сурьмы (V) пентафенилсурьмой, когда, в зависимости от соотношения исходных реагентов, имеет место замена одного и более атомов галогена в составе исходного галогеносодержащего соединения пятивалентной сурьмы на фенильные группы.
 10. Разработан метод синтеза неизвестных ранее N,N-диалкилдитиокарбаматов тетраарилсурьмы и O,O'-диалкилдитиофосфатов тетраарилсурьмы из сурьмаорганических галогенидов или аренсульфонатов и натриевых или калиевых солей N,N-диалкилдитиокарбаматов и O,O'-диалкилдитиофосфатов соответственно. Методами ЯМР ^{13}C , ^{15}N - спектроскопии и PCA установлено, что в кристаллах указанных соединений присутствуют один тип структурно эквивалентных молекул с бидентатными диалкилдитиокарбаматными лигандами и лишь в случае N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы наблюдаются два типа структурно неэквивалентных молекул. Показано, что изменение порядка соединения углеродных атомов в O,O'-диалкилдитиофосфатном лиганде вызывает изменение его структурной функции.
 11. Взаимодействием солей тетрафенилстибония Ph_4SbX с иодидами олова, кадмия, ртути и сурьмы синтезированы неизвестные ранее комплексы ионного типа с

тетрафенилстибониевыми катионами и моно-, ди-, тетра- и пентаядерными анионами, строение которых определяет природа лиганда X.

12. В молекулах дикарбоксилатов триорганилсурьмы внутримолекулярное взаимодействие атома сурьмы с атомом кислорода карбонильной группы вызывает изменение экваториальных углов, причем увеличение расстояний между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода $Sb \cdots O(=C)$ сопровождается уменьшением величины экваториального угла $CSbC$ (со стороны контакта). Найдено, что при увеличении кислотности фенола в ряду соединений общей формулы $(Ar_3SbX)_2O$ (X – остаток фенола) уменьшению расстояния $O_{\text{мост.}} - Sb$ соответствует увеличение расстояния $Sb-O_{\text{терм.}}$.
13. 3-Метилбензоат тетрафенилсурьмы, 3,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилсурьмы и бис(3-метилбензоат) трифенилсурьмы являются мягкими и селективными агентами C-фенилирования метилакрилата.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Пакурина А.П. *Синтез и некоторые реакции сурьмаорганических соединений. Монография.* / А.П. Пакурина, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Благовещенск: Изд. ДальГАУ, 2005. - 141 с.
2. Шарутин В.В. *Тиокарбаматы и карбаминаты тетра- и триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина // 2-ой междунар. симп. «Химия и химическое образование». 2000. - Владивосток. - С. 194-195.
3. Шарутин В.В. *Синтез, строение и реакции μ -оксобис(тетрафенилсурьмы).* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Т.П. Платонова, Н.В. Насонова, А.П. Пакурина, А.В. Герасименко, С.С. Сергиенко // Коорд. химия. - 2001. - Т. 27. - № 9. - С. 710-716.
4. Шарутин В.В. *Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакурина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Коорд. химия. - 2001. - Т. 27. - № 6. - С. 423-427.
5. Шарутин В.В. *Карбонат триарилсурьмы. Синтез и строение.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ. - 2001. - Т. 71, вып. 10. - С. 1637-1640.
6. Шарутин В.В. *Синтез и строение сольвата гидронитрата трис(тетрафенилстибокси)амин с толуолом.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, А.П. Пакурина, А.Н. Захарова, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ. - 2001. - Т. 71, вып. 8. - С. 1312-1316.
7. Шарутин В.В. *Синтез и строение сульфата тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Всеросс. Симп. «Химия органических соединений кремния и серы». Тез. докл. - 2001. - С. 177.
8. Шарутин В.В. *Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Л.П. Панова, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Всеросс. Симп. «Химия органических соединений кремния и серы». - 2001. - Тез. докл. - С. 224.
9. Шарутин В.В. *Реакции пентабутилсурьмы с органич. галогенидами олова и сурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.С. Сенчурин // Всеросс. симп. «Химия

- органических соединений кремния и серы». Тез. докл.- 2001.- Иркутск.- С. 80.
10. Шарутин В.В. *Синтез и строение дитозилата три-*n*-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Пацова, Т.П. Платонова, А.П. Пакузина, В.К. Бельский // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 2.- С. 249-251.
 11. Шарутин В.В. *Фенилглиоксилат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакузина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 2.- С. 245-248.
 12. Шарутин В.В. *Синтез и строение бис[(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы].* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, М.А. Пушилип, О.В. Субачева, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Коорд. химия.- 2002.- Т. 28.- № 6.- С. 408-411.
 13. Шарутин В.В. *Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакузина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып.3.- С. 419-420.
 14. Шарутин В.В. *Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакузина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин // Коорд. химия.- 2002.- Т. 28.- № 5.- С. 356-363.
 15. Шарутин В.В. *Синтез и строение μ -оксо-бис[(бромо)три-*m*-толилсурьмы].* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Н.В. Насонова, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Коорд. химия. 2002.- Т. 28.- № 7.- С. 506-510.
 16. Шарутин В.В. *Синтез и строение *N,N*-диэтилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакузина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 9.- С. 1465-1467.
 17. Шарутин В.В. *Синтез и строение μ -пероксобис(4-бромфеноксотри-*n*-толилсурьмы).* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.В. Субачева, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып.10.- С. 1756.
 18. Шарутин В.В. *Синтез и строение 2-фурината и бензоата тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, Т.П. Платонова, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко, Е.А. Герасименко // Коорд. химия.- 2002.- Т. 28.- № 11.- С. 803-808.
 19. Шарутин В.В. *Синтез и строение Sb-содержащих производных биядерных фенолов.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, О.В. Субачева, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2002.- Т. 28.- № 11.- С. 812-817.
 20. Шарутин В.В. *Новые сурьмаорганические комплексы:* $[Ph_4Sb]_4^+[Sb_4I_{16}]^{4-} \cdot 2 Me_2C=O$ и $[Ph_4Sb]_3^+[Sb_3I_{13}]^{3-}$. / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилип // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С. 61.
 21. Шарутин В.В. *Реакции хлорангидрида бензойной кислоты с соединениями сурьмы общей формулы Ph_nSbOR [$R=Ph, Ph_2C=NO, PhC(O)$].* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, О.В. Молокова, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С.62.
 22. Шарутин В.В. *Новый метод синтеза β -дикетонатов тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.П. Задачаина, О.К. Шарутина // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С. 63.
 23. Шарутин В.В. *Новые перекисные соединения пятиявалентной сурьмы.* /

- В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, С.А. Смирнова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилип // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С. 64.
24. Шарутин В.В. *Строение моноклинной и триклинной модификаций карбоната бис(тетрафенилсурьмы).* / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 9.- С. 67-70.
 25. Шарутин В.В. *Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_2SbX)_2O$, $X = Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R, OAr$.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилип // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 11.- С. 13-22.
 26. Шарутин В.В. *Синтез и строение нитрита тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова, Т.П. Платонова, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Коорд. химия.- 2002.- Т. 28.- № 12.- С. 883-886.
 27. Шарутин В.В. *Синтез и строение тетрафторфталата бис(тетрафенилсурьмы).* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, В.С. Сенчурин, А.П. Пакулина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 12.- С. 2029-2032.
 28. Шарутина О.К. *Пероксиды пятивалентной сурьмы.* / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилип // Порядок, беспорядок и свойства оксидов: Материалы Межд. симп.- 2002.- Сочи.- 2002.- С. 120-123.
 29. Шарутин В.В. *Синтез и строение N,N-диметилдитиокарбаматов тетрафенилсурьмы и тетра-п-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакулина, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 1.- С.13-17.
 30. Шарутин В.В. *Синтез и строение μ -оксо-бис[(аренсульфонато)триарилсурьмы].* / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина, А.П. Пакулина, Н.В. Насонова, М.А. Пушилип, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 2.- С. 89-94.
 31. Шарутин В.В. *Фенилирование органических соединений сурьмы (V) пентафенилсурьмой. Строение хлорида тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, О.П. Задачаина, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 2.- С. 95-98.
 32. Шарутин В.В. *Синтез и строение 3-гидрокси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, О.В. Субачева, А.П. Пакулина, А.В. Герасименко, С.С. Сергиенко // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 3.- С. 376-379.
 33. Шарутин В.В. *Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакулина, Л.П. Панова, Л.Н. Захаров, Г.К. Фукин // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 3.- С. 380-384.
 34. Шарутин В.В. *Синтез и строение кислых сульфатов тетрафенилсурьмы и -фосфора.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко, Л.Н. Захаров, Г.К. Фукин // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 4.- С. 569-572.
 35. Шарутин В.В. *Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола.* /

- В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, М.А. Пушили, О.В. Субачева, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 4.- С. 573-577.
36. Шарутин В.В. *Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-п-толилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко, А.В. Герасименко, С.С. Сергисенко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 5.- С. 336-340.
 37. Шарутин В.В. *Синтез и строение дифенокситрифенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.В. Субачева, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 6.- С. 418-422.
 38. Шарутин В.В. *Синтез и строение μ -пероксо-бис(бромфеноксо)три-п-толилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.В. Субачева, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 6.- С. 423-427.
 39. Шарутин В.В. *Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar_4SbX ($X = Alk, Ar$)*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 22-25.
 40. Шарутин В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$* . / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Химия и химическое моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 26-28.
 41. Шарутин В.В. *Синтез и строение γ -фенилацетилацетоната тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, О.П. Задача, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 29-30.
 42. Шарутин В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R]_2$* . / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 11.- С. 843-851.
 43. Шарутин В.В. *Пероксиды диарилсурьмы*. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Пероксиды 2003: Материалы XI Межд. конф. 2003.- Москва.- 2003.- С. 33-34.
 44. Шарутин В.В. *Синтез и строение ниацната тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, Д.Ю. Попов, М.А. Пушили // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 2.- С. 234-237.
 45. Шарутин В.В. *Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, n-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$)*. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, В.В. Жидков, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2003.- Т. 29.- № 10.- С. 750-759.
 46. Пушили М.А. *Синтез и строение нового цвиттер-ионного соединения сурьмы $(Ph_3Sb^+CH(Ph)SO_2O^- \cdot TolH)$* . / М.А. Пушили, В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко // III национальная кристаллохим. конф. Тез. докл.- 2003.- Черногоровка. - С. 178-179.
 47. Шарутин В.В. *Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Б.В. Буквешкий, М.А. Пушили // Коорд. химия.- 2004.- Т. 30.- № 1.- С. 15-24.

48. Шарутин В.В. *Синтез и строение μ -оксобис(нитрито)трифенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, О.К. Шарутина, Б.В. Буквецкий // ЖОХ.- 2004.- Т. 74, вып. 2.- С. 238-240.
49. Шарутин В.В. *Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Коорд. химия.- 2004.- Т. 30.- № 5.- С. 336-343.
50. Шарутин. В.В. *Синтез и строение новой кристаллической модификации нитрата тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, М.А. Пушили // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2004.- № 5.- С. 34-35.
51. Шарутин. В.В. *Синтез и строение γ -ацетилацетонатов тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.П. Задача, О.В. Николаева, Т.С. Почкутова, И.В. Свистунова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2004.- № 1.- С. 14.
52. Шарутин. В.В. *Новые β -дикетонаты пентавалентной сурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.П. Задача, О.В. Николаева, Т.С. Почкутова, И.В. Свистунова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2004.- № 1.- С. 29.
53. Шарутин В.В. *Синтез и строение феноксиацетата и этилмалоната тетрафенилсурьмы $Ph_4SbOC(O)R$ [$R = CH_2OPh, CH_2C(O)OC_2H_5$]*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.П. Задача, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Коорд. химия.- 2004.- Т. 30.- № 6.- С. 426-431.
54. Шарутин В.В. *Синтез и строение дифенилфосфината тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // Коорд. химия.- 2004.- Т. 30.- № 6.- С. 421-425.
55. Шарутин В.В. *Новые сурьмаорганические комплексы: $[Ph_4Sb]_4^+ [Sb_2I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2C=O$ и $[Ph_4Sb]_3^+ [Sb_3I_{18}]^{3-}$* . / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина, О.А. Ковалева, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Коорд. химия.- 2004.- Т. 30.- № 8.- С. 578-586.
56. Шарутин В.В. *Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, М.А. Пушили // Коорд. химия.- 2005.- Т. 31.- № 2.- С. 117-124.
57. Иванов А.В. *Синтез, структурное и MAS ЯМР ($^{13}C, ^{15}N$) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с N,N -диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление конформационной изомерии*. / А.В. Иванов, А.П. Пакурина, М.А. Иванов, В.В. Шарутин, А.В. Герасименко, О.Н. Анцуткин, Г. Гребнер, В. Форшлинг // Докл. РАН.- 2005.- Т. 401.- № 5.- С. 643-647.
58. Шарутин В.В. *Новый способ получения трифенилсилокситетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, О.К. Шарутина // X Всероссийск. конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение».- Тез. докл.- Москва.- 2005.- С59.

Пакукина Антонина Павловна

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И СТРОЕНИЯ
АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Лицензия ЛР № 040326 от 19 декабря 1997 г.

Формат бумаги 60х 84 1/16

Бумага тип. N1

уч.-изд. л. 2,3

Тираж 100 экз.

Заказ № 2019

Издательство Благовещенского государственного педагогического
университета.

Типография Благовещенского гос.пед. университета 675000,
Амурская обл., г.Благовещенск, ул. Ленина, 104.

