

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ МЕТАКРИЛАТА И КРОТОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУРЬМАСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИСТИРОЛА

© 2021 г. А. В. Гушин*, А. И. Малеева, Е. В. Кипелкин, А. С. Туманян, П. В. Андреев, Т. И. Овсечина, Н. В. Сомов

*Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: gushchin4@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2020 г.

После доработки 7 октября 2020 г.

Принято к печати 20 октября 2020 г.

Метакрилат тетрафенилсурьмы и кротонат тетрафенилсурьмы получены действием кислот на Ph_5Sb либо на Ph_4SbBr в присутствии Et_2NH . По данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения представляют собой искаженные тетрагонально-пирамидальные комплексы сурьмы. Полимеризацией стирола с добавками $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ и $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ синтезирован прозрачный сурьмасодержащий полистирол, растворимый в хлороформе, дихлорметане, ТГФ.

Ключевые слова: метакрилат тетрафенилсурьмы, кротонат тетрафенилсурьмы, сурьмасодержащий полистирол

DOI: 10.31857/S0044460X21020116

В настоящее время химия элементоорганических соединений V группы является актуальной и быстро развивающейся областью химии. Карбоксилаты органосурьмы(V) находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов [1–13], в том числе против лейшманиоза [14, 15].

Отдельный интерес представляет совместная полимеризация различных металлоорганических соединений сурьмы (акрилатов, метакрилатов, винилбензоатов) с традиционными органическими мономерами (стирол, метилметакрилат), позволяющая придавать полимерам требуемые свойства. Некоторые известные сополимеры различных ненасыщенных соединений сурьмы с органическими мономерами уже использованы для синтеза сурьмасодержащих органических полимеров [16–20] (в том числе органических стекол), проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [21–23].

Известно, что диакрилат трифенилсурьмы и диакрилат трифенилвисмута могут быть введены в полиметилметакрилат методом полимеризационного наполнения, однако в результате получается шитый нерастворимый в органических растворителях полимер за счет участия в полимеризации двух акрилатных групп [24]. Для нерастворимого полимера затруднительно определять характеристики полимера. Если же использовать моноакрилат тетрафенилсурьмы, то получающийся полиметилметакрилат растворяется в хлороформе [25]. В связи с этим в данной работе было предложено использовать неизвестные ранее производные тетрафенилсурьмы, включающие один остаток непредельной кислоты (метакрилат, кротонат) для получения нешитого растворимого сурьмасодержащего полистирола.

Известно несколько методов синтеза карбоксилатов тетрафенилсурьмы. Пентафенилсурьма

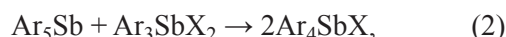
может быть дефенилирована карбоновыми кислотами с образованием $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$ и бензола. Реакцию проводят без растворителя либо в толуоле при комнатной температуре (1).



$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{HX} = \text{AcOH}$ [26], $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$ [25], $\text{PhOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ [27], $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ [28], $\text{CF}_2\text{BrCO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ [29, 30], $\text{PhC(O)NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ [31], $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ [32, 33], $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{HO}_2\text{CCH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, [33], тетрахлорфталевая [34]; $\text{Ar} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{HX} = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ [29], $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$, $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ [35].

Данный метод в ряде случаев имеет ограничение, связанное с образованием комплексов с участием дополнительной молекулы уксусной, муравьиной, бензойной кислот. Среди них $\text{Ph}_4\text{SbOAc}\cdot\text{AcOH}$ [35, 31], $\text{Me}_4\text{SbOAc}\cdot\text{AcOH}$, $\text{Me}_4\text{SbOAc}\cdot\text{PhCO}_2\text{H}$, $\text{Me}_4\text{SbO}_2\text{CH}\cdot\text{HCO}_2\text{H}$, $\text{Me}_4\text{SbO}_2\text{CPh}\cdot\text{PhCO}_2\text{H}$ [31].

Большое распространение получил способ синтеза карбоксилатов тетрафенилсурьмы по реакции перераспределения заместителей между пентафенилсурьмой и дикарбоксилатом трифенилсурьмы в толуоле при 90–100°C (2).



$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{HX} = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ [36], $\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ [37], PhCO_2H [38], $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ [28], $4\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ [39], $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ [40, 41, 42], $\text{OC}_4\text{H}_3\text{-CO}_2\text{H}$ [43], $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$, $3,4,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ [44]; $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{HX} = \text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$, $3,4,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ [44], AcOH [45]; $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{HX} = \text{AcOH}$ [45].

Гидроксид тетрафенилсурьмы вступает в реакцию нейтрализации (3) карбоновыми кислотами с образованием соли тетрафенилстибония и воды (вода, 60°C).

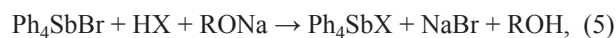


$\text{HX} = \text{AcOH}$, EtCO_2H [46].

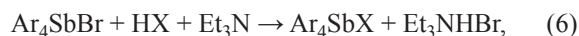
В качестве исходного вещества для получения карбоксилатов тетраарилсурьмы может использоваться Ar_4SbBr : под действием серебряных солей карбоновых кислот (4) либо свободных кислот в присутствии алкоголятов натрия (5) или триэтиламина (6) образуются соответствующие карбоксилаты тетраарилсурьмы.



$\text{HX} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [47], $2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, $\text{ArCH(OH)CO}_2\text{H}$, $\text{ArCPh(OH)CO}_2\text{H}$ [48].



$\text{R} = \text{Me}$, Et . $\text{HX} = 3\text{-F-4-MeC}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, $4\text{-F-2-MeC}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, $5\text{-F-2-MeC}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ [49], $3\text{-Br-6-НОС}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, $2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{SC}_4\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{NC}_9\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$ [50], $4\text{-НО}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ [51].

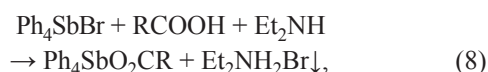


$\text{Ar} = \text{Ph}$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{HX} = \text{FeC}_{10}\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ [52].

В настоящей работе для синтеза метакрилата тетрафенилсурьмы **1** и кротоната тетрафенилсурьмы **2** нами использованы два альтернативных метода. Первый включал действие карбоновой кислоты на пентафенилсурьму в толуоле при комнатной температуре (7). Второй путь – реакция Ph_4SbBr с кислотой в присутствии диэтиламина при комнатной температуре в бензоле (8).



$\text{R} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}$ (87%), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ (88%);



$\text{R} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}$ (89%), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ (93%).

Для подтверждения состава и строения полученные карбоксилаты тетрафенилсурьмы были исследованы с помощью физико-химических методов анализа (ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии), а также методом РСА.

ИК спектры соединений **1**, **2** содержат полосы поглощения средней интенсивности в области 452–453 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи Sb-Ph , а также полосы при 693–696 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям связи Sb-O . Полосы высокой интенсивности в области 1575–1585 и 1354–1360 см^{-1} отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям COO -группы соответственно. Сигналы при 3061–3064 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C-H связей фенильных групп.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **1**, **2** в области слабого поля наблюдаются сигналы *орто*-протонов (7.65 м. д.), а также *мета*- и *пара*-протонов (7.46–7.35 м. д.) фенильных групп. В области среднего поля находятся синглеты протонов терминальных CH_2 -групп у двойных связей метакрилатного лиганда (5.72, 5.15 м. д.) и протонов CH -групп при двойной связи кротонатного фрагмента (6.55, 5.64 м. д.). В области сильного поля обнаружены сигналы протонов метильной группы

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур кристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₂₈ H ₂₅ O ₂ Sb	C ₂₈ H ₂₅ O ₂ Sb
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>Z</i>	4	2
<i>a</i> , Å	8.6185(2)	8.2692(1)
<i>b</i> , Å	15.7766(3)	17.6661(3)
<i>c</i> , Å	17.3289(4)	8.3540(1)
β, град	90	104.312(2)
<i>V</i> , Å ³	2356.21(9)	1182.51(3)
<i>d</i> , г/см ³	1.452	1.447
λ, Å	MoK _α , 0.71073	
μ, мм ⁻¹	1.192	1.188
<i>T</i> , К	293(2)	293(2)
Размер кристалла, мм	0.263×0.156×0.138	0.313×0.212×0.122
Учет поглощения,	Multi-scan [10],	Multi-scan [10],
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.728, 1.000	0.877, 0.949
θ _{min} , θ _{max} , град	3.33, 26.37	3.14, 33.08
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число отражений: измеренных/ независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	33225/4813, 0.0358/4436	23467/8032, 0.0181/7674
Число уточняемых параметров	281	281
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0256/0.0507	0.0202/0.0429
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0220/0.0494	0.0184/0.0423
<i>S</i>	1.072	1.059
Δρ _{max} /Δρ _{min} , Å ⁻³	0.318/-0.246	0.264/-0.362
Программы	SHELX97 [53], WinGX [54], CrysAlis Pro [55], Mercury [56]	

(1.71 м. д.) в виде синглета в случае метакрилата **1** и дублета в случае кротоната **2**. Указанные значения сигналов протонов близки к известным данным для акрилата тетрафенилсурьмы [25].

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **1**, **2** присутствуют сигналы атомов углерода в *орто*- (135.19, 135.14 м. д.), *пара*- (130.08, 130.02 м. д.) и *мета*-положениях (128.82, 128.81 м. д.), а также атомов углерода, непосредственно связанных с атомом сурьмы (139.04, 138.59 м. д.). В карбоксилатных фрагментах наблюдаются сигналы метильных атомов углерода (19.16, 17.50 м. д.), атомов углерода карбоксильной группы (171.34, 170.86 м. д.), двойной C=C связи кротонатного (127.82, 139.22 м. д.) и метакрилатного (120.50, 141.52 м. д.) лигандов.

Бесцветные прозрачные монокристаллы соединений **1**, **2** были использованы для рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные и

результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Первичные фрагменты атомных структур были найдены прямыми методами, положения неводородных атомов определены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в программных комплексах SHELX97 и WinGX [53, 54]. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели *наездника*. Длины химических связей C–H и фиксированные изотропные тепловые параметры задавали равными 0.96 Å и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для водородов метильных фрагментов, 0.93 Å и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в

Кембриджском банке структурных данных [CCDC 1133567 (1), 1849933 (2)].

Атом сурьмы в соединениях **1**, **2** имеет сильно искаженную тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с тремя атомами углерода фенильных групп и атомом кислорода метакрилатного или кротонатного лиганда в основании и четвертым атомом углерода фенильного кольца в вершине пирамиды (рис. 1, 2).

Степень подобия координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений **1**, **2** правильной тетрагональной пирамиде составляет Φ^1 0.38 и Φ^2 0.36, в то время как степень подобия тригональной бипирамиде соответственно составляет Φ^1 0.31 и Φ^2 0.29 [57]. Степень подобия координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений **1**, **2** друг другу составляет $\Phi^{1,2}$ 0.83. Эти результаты согласуются с расчетами степени тригональности координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений **1**, **2** по методу [58], их значения равны τ 0.41 и 0.46 соответственно. Таким образом, координационный полиэдр сурьмы в каждой из структур соединений **1**, **2** является искаженной тетрагональной пирамидой с вершиной в атомах C⁷.

В исследуемых соединениях обнаружены внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и атомами кислорода C=O групп. Расстояния Sb¹...O² составляли 2.876(3) и 2.763(3) Å соответственно для соединений **1**, **2**, и это существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих

Таблица 2. Длины связей и валентные углы координационного окружения атома сурьмы в кристаллах соединений **1** и **2**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
1			
Sb ¹ –O ¹	2.218(2)	O ¹ Sb ¹ C ¹	83.22(11)
Sb ¹ –O ²	2.876(3)	O ¹ –Sb ¹ –C ⁷	87.71(11)
Sb ¹ –C ¹	2.139(3)	O ¹ –Sb ¹ –C ¹³	172.32(11)
Sb ¹ –C ⁷	2.127(3)	O ¹ –Sb ¹ –C ¹⁹	83.27(11)
Sb ¹ –C ¹³	2.182(3)	C ¹ –Sb ¹ –C ⁷	105.98(12)
Sb ¹ –C ¹⁹	2.131(3)	C ¹ –Sb ¹ –C ¹³	95.12(13)
		C ¹ –Sb ¹ –C ¹⁹	144.53(13)
		C ⁷ –Sb ¹ –C ¹³	99.95(13)
		C ⁷ –Sb ¹ –C ¹⁹	106.07(12)
		C ¹³ –Sb ¹ –C ¹⁹	93.95(13)
2			
Sb ¹ –O ¹	2.249(2)	O ¹ –Sb ¹ –C ¹	83.40(8)
Sb ¹ ...O ²	2.762(3)	O ¹ –Sb ¹ –C ⁷	88.87(8)
Sb ¹ –C ¹	2.141(3)	O ¹ –Sb ¹ –C ¹³	170.92(8)
Sb ¹ –C ⁷	2.116(2)	O ¹ –Sb ¹ –C ¹⁹	82.43(8)
Sb ¹ –C ¹³	2.169(2)	C ¹ –Sb ¹ –C ⁷	102.44(10)
Sb ¹ –C ¹⁹	2.132(2)	C ¹ –Sb ¹ –C ¹³	96.37(12)
		C ¹ –Sb ¹ –C ¹⁹	145.87(11)
		C ⁷ –Sb ¹ –C ¹³	100.02(9)
		C ⁷ –Sb ¹ –C ¹⁹	108.15(8)
		C ¹³ –Sb ¹ –C ¹⁹	92.94(8)

атомов (3.60 Å) [59]. Отметим, что соотношение расстояний Sb¹...O² и Sb¹–O¹ у метакрилатного производного составляет 1.30 и несколько превышает аналогичную величину у кротоната (1.23).

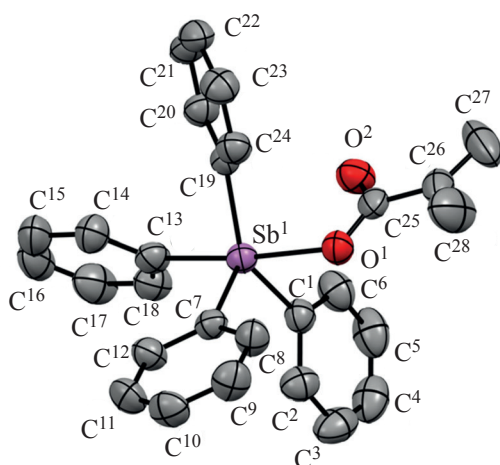


Рис. 1. Общий вид молекулы метакрилата тетрафенилсурьмы **1** в кристалле.

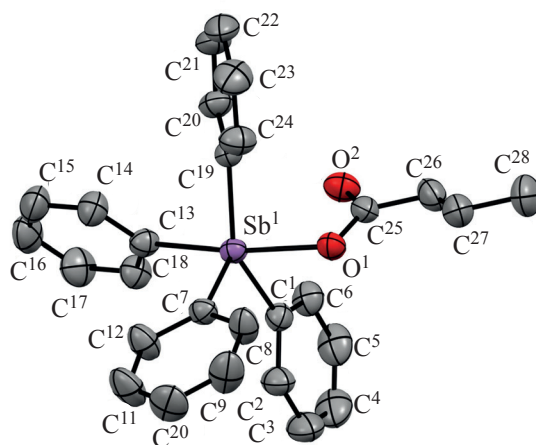


Рис. 2. Общий вид молекулы кротоната тетрафенилсурьмы **2** в кристалле.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики продукта полимеризации стирола с добавками метакрилата тетрафенилсурьмы^а

Ph ₄ SbO ₂ CC(CH ₃)=CH ₂ , %	M _n ×10 ⁻⁴	M _w ×10 ⁻⁴	M _w /M _n
0 ^б	8.33	24.31	2.92
0 ^в	8.79	24.40	2.78
1 ^б	8.26	25.72	3.11
1 ^в	9.65	25.70	2.66
3 ^б	8.39	25.75	3.07
3 ^в	9.80	25.78	2.63
5 ^б	8.44	25.83	3.06
5 ^в	9.89	25.84	2.61

^а 80°C, 0.3% дибензоилпероксида.^б УФ детектор.^в Рефрактометрический детектор.

Молекулы в кристаллах соединений **1**, **2** связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и образуют трехмерный каркас. Интересно, что расстояния между C=C связями соседних молекул для соединений **1**, **2** превышают 8 Å, и в этом данные соединения существенно отличаются от изученных ранее дикротоната, диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы, у которых молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом, и расстояния между параллельно расположенными C=C связями составляют 3.67 [60], 3.642 [25, 61] и 3.67 Å [62, 63] соответственно.

В соответствии с поставленной целью синтезированные новые соединения **1**, **2** были использованы для получения сурьмасодержащего полистирола. Блочную термическую полимеризацию осуществляли в дегазированных ампулах в присутствии дибензоилпероксида в качестве инициатора при 80°C при массовой доле металлоорганического соединения 1–5%. Как и ожидалось, полученные прозрачные образцы сурьмасодержащего полистирола оказались хорошо растворимы в хлороформе, дихлорметане, ТГФ, что может свидетельствовать об отсутствии сшивки макромолекул полимера молекулами металлоорганического соединения.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ с использованием ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов. Как видно из табл. 3, добавки

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики продукта полимеризации стирола с добавками кротоната тетрафенилсурьмы^а

Ph ₄ SbO ₂ CCH=CHCH ₃ , %	M _n ×10 ⁻⁴	M _w ×10 ⁻⁴	M _w /M _n
0 ^б	10.58	29.65	2.80
0 ^в	10.78	29.36	2.72
1 ^б	9.87	28.29	2.87
1 ^в	10.87	28.23	2.60
3 ^б	13.90	42.26	3.04
3 ^в	13.90	42.14	3.03
5 ^б	14.45	48.42	3.35
5 ^в	15.24	47.42	3.11

^а 80°C, 0.3% дибензоилпероксида.^б УФ детектор.^в Рефрактометрический детектор.

соединения **1** (1–5%) мало влияют на молекулярно-массовые характеристики полученного сурьмасодержащего полистирола. С обоими детекторами среднечисленные молекулярные массы составляли 82600–98900 Да, средневесовые – 244000–258400 Да. Значения коэффициента полидисперсности находились в пределах от 2.63 до 3.11, что указывало на свободно-радикальный характер процесса.

Из табл. 4 видно, что добавки соединения **2** (1–5%) оказывают влияние на молекулярно-массовые характеристики полученного сурьмасодержащего полистирола. Значения среднечисленных молекулярных масс повышаются с 98700 до 152400 Да, средневесовых – от 282300 до 484200 Да. Коэффициент полидисперсности возрастает с 2.60 до 3.35.

Таким образом, осуществлен синтез неизвестных ранее метакрилата и кротоната тетрафенилсурьмы, строение и состав которых подтверждены данными ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Методом РСА установлено, что оба соединения представляют собой искаженные тетрагонально-пирамидальные комплексы сурьмы с тремя фенильными группами и одним карбоксильным лигандом в основании и одной фенильной группой в вершине пирамиды. Полимеризацией стирола в присутствии 1–5% указанных сурьмаорганических соединений получены образцы прозрачного растворимого в хлороформе, дихлорметане, ТГФ сурьмасодержащего полистирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в таблетках KBr в

диапазоне 4000–400 см⁻¹. Спектры ЯМР снимали в дейтерохлороформе на спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNova 9.0.2 (демонстрационная версия). Элементный анализ проводили методом экспресс-гравиметрии на установке пиролизического сожжения вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, GeminiS. Кристаллы размером 0.5–1 мм были выращены из смеси бензола и петролейного эфира методом замены растворителя.

Синтез метакрилата тетрафенилсурьмы 1.

а. Из пентафенилсурьмы. В круглодонную колбу последовательно помещали 5 г (10 ммоль) пентафенилсурьмы [64], 17 мл толуола и 0.84 мл (10 ммоль) метакриловой кислоты. Колбу заполняли аргоном и закрывали от воздействия света. Смесь оставляли при комнатной температуре на неделю. После этого жидкую часть отконденсировали в ловушку. Выход 4.5 г (87%), белые кристаллы, т. пл. 139°C [после очистки переосаждением петролейным эфиром (40–70°C) из хлороформа].

б. Из бромида тетрафенилсурьмы. К раствору 0.51 г (1 ммоль) Ph₄SbBr [64] в 20 мл бензола добавляли 0.086 г (1 ммоль) метакриловой кислоты, затем в токе аргона при перемешивании в течение 10 мин по каплям приливали раствор 0.073 г (1 ммоль) диэтиламина в 2 мл бензола. При этом наблюдалось помутнение раствора. Через 1 ч капельную воронку убирали, колбу закрывали шлифовой пробкой и смесь перемешивали 56 ч при комнатной температуре, затем фильтровали. Белый осадок Et₂NH₂Br промывали бензолом и сушили. Выход составил 92% по результатам аргентометрического титрования по Фольгарду. Целевой метакрилат тетрафенилсурьмы получали испарением бензольного раствора. Выход 89%, т. пл. 139°C [после очистки переосаждением петролейным эфиром (40–70°C) из хлороформа]. Продукт растворяется в хлороформе (1 г на 1 мл), стироле (0.2 г на 1 мл), не растворяется в петролейном эфире (менее 0.01 г на 1 мл). Найдено, %: С 65.37; Н 4.99. C₂₈H₂₅O₂Sb. Вычислено, %: С 65.24; Н 4.85.

Синтез кротоната тетрафенилсурьмы 2 проводили аналогично. Выход 88% (метод *а*), 93% (метод *б*), т. пл. 127°C. Найдено, %: С 64.98; Н 4.96. C₂₈H₂₅O₂Sb. Вычислено, %: С 65.24; Н 4.85.

Растворимость продукта в стироле и петролейном эфире такая же, как указана для метакрилата.

Синтез полистирола, содержащего 5% метакрилата тетрафенилсурьмы. В стеклянную ампулу помещали 0.048 г метакрилата тетрафенилсурьмы, 0.0027 г дибензоилпероксида, 0.906 г (1 мл) стирола. Полученный раствор дегазировали. Ампулу запаивали, нагревали при 80°C в течение 30 ч в термостате. Дополимеризацию осуществляли при 100°C в течение 2 ч. Аналогично получали полистирол, содержащий 0, 1, 3% метакрилата тетрафенилсурьмы.

Синтез полистирола, содержащего 5% кротоната тетрафенилсурьмы. В стеклянную ампулу помещали 0.048 г кротоната тетрафенилсурьмы, 0.0022 г дибензоилпероксида, 0.906 г (1 мл) стирола. Полученный раствор дегазировали. Ампулу запаивали, нагревали при 80°C в течение 30 ч в термостате. Дополимеризацию осуществляли при 100°C в течение 2 ч. Аналогично получали полистирол, содержащий 0, 1, 3% кротоната тетрафенилсурьмы.

Анализ молекулярно-массового распределения полистирола проводили методом ГПХ в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными сополимером полистирол–дивинилбензол с размером пор 1.105–1.104 Å. В качестве измерителей были использованы рефрактометрический и УФ детекторы. Хроматограммы были обработаны с помощью программного обеспечения LCsolution. Для калибровки применялся узкодисперсный стандарт полистирола.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.С. Щегравиной (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) за снятие спектров ЯМР и И.П. Курбатовой (Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина) за проведение элементного анализа.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 0729-2020-0039) в рамках базовой части госзадания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra J., Saxena A., Singh S. // *Curr. Med. Chem.* 2007. Vol. 14. N 10. P. 1153. doi 10.2174/092986707780362862
- Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. // *Molecules.* 2014. Vol. 19. N 5. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
- Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 48. P. 16733. doi 10.1039/c3dt51382c
- Gibbons N., Sowerby D.B. // *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 555. P. 271. doi 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
- Shen K.W., McEwen W.E., LaPlaca L.J., Hamilton W.C., Wolf A.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90. P. 1718. doi 10.1021/ja01009a009
- Goddard A.E. // *J. Chem. Soc.* 1923. Vol. 123. P. 2315. doi 10.1039/CT9232302315
- Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D. // *J. Organomet. Chem.* 1965. Vol. 4. P. 82. doi 10.1016/S0022-328X(00)82370-0
- Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q. // *Appl. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 17. P. 662. doi 10.1002/aoc.491
- Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.X. // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. P. 1631. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
- Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C., Wang G.-C., Li J.-S., Du G.-H., Hu J.-J. // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 823. doi 10.1016/j.poly.2003.12.002
- Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. // *Heteroatom Chem.* 2004. Vol. 15. P. 32. doi 10.1002/hc.10208
- Leebrick J.R. Pat. US 3287210 (1966) // *C. A.* 1967. Vol. 66. P. 85070
- Singhal K., Mishra R., Raj P. // *Heteroatom Chem.* 2008. Vol. 19. N 7. doi 10.1002/hc.20498
- Mishra J., Saxena A., Singh S. // *Curr. Med. Chem.* 2007. Vol. 14. P. 1153. doi 10.2174/092986707780362862
- Islam A., DaSilva J.G., Berbet F.M., DaSilva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N. // *Molecules.* 2014. Vol. 19. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
- Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // *Macromolecules.* 2007. Vol. 40. N 5. P. 1372. doi 10.1021/ma0622332
- Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39. N 24. P. 8257. doi 10.1021/ma0612201
- Котон М.М. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 13
- Yamago S. // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. N 11. P. 5051. doi 10.1021/cr9001269
- Passarelli J., Murphy M., Del Re R., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinici Y., Neisser M., Freedman D.A., Brainard R.L. // *Adv. Pattern. Mater. Proc.* XXXII. 2015. Vol. 9425. P. 94250T1. doi 10.1117/12.2086599
- Leebrick J.R., Remes N.L. Pat. US 3558783A (1971) // *C. A.* 1971. Vol. 74. P. 98851
- Leebrick J.R., Remes N.L. Pat. US 3367954A (1968) // *C. A.* 1968. Vol. 68. P. 105367
- Карраер Ч., Моран М. Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 121 с.
- Додонов В.А., Гущин А.В., Кузнецова Ю.Л., Морозова В.А. // *Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим.* 2004. Вып. 1(4). С. 86.
- Гущин А.В., Шашкин Д.В., Щербакова Т.С., Сомов Н.В., Фукин Г.К., Шавырин А.С., Рыкалин В.И., Додонов В.А. // *Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим.* 2010. Вып. 6. С. 68.
- Vone S.P., Sowerby D.B. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1989. Vol. 45. N 1–2. P. 23. doi 10.1080/10426508908046072
- Шарутин В.В., Пакушина А.П., Задача О.П., Шарутина О.К., Герасименко А.В., Пушилин М.А. // *Коорд. хим.* 2004. Т. 30. № 6. С. 426; Sharutin V.V., Pakushina A.P., Zadachina O.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M. A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. Vol. 30. N 6. P. 397. doi 10.1023/B:RUCO.0000030159.74150.a1
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // *ЖНХ.* 2015. Т. 60. № 4. С. 525; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. N 4. P. 465. doi 10.1134/S0036023615040221
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 4. С. 482; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 4. P. 502. doi 10.1134/S0036023620040178
- Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // *Коорд. хим.* 2020. Т. 46. № 10. С. 579; Sharutin V.V., Poddelsky A.I., Sharutina O.K. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. Vol. 46. N 10. P. 663. doi 10.31857/S0132344X20100011
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина В.В. // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 2. С. 192; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khnykina K.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. N 2. P. 180. doi 10.1134/S0036023616020194
- Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 2. С. 115; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. N 2. P. 115. doi 10.1134/S003602361402017X
- Шарутин В.В., Шарутина О.К. // *Коорд. хим.* 2014. Т. 40. № 9. С. 559; Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40. N 9. P. 643. doi 10.1134/S1070328414090073

34. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 3. С. 340; Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 3. P. 292. doi 10.1134/S0036023615030171
35. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 7. С. 925; Sharutin V.V. and Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 7. P. 905. doi 10.1134/S003602361707021X
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 10. С. 1051; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 10. P. 1229. doi 10.1134/S0036023619100139
37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2015. Т. 60. Вып. 9. С. 1200; Sharutin V.V., Sharutina O.K., and Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 9. P. 1093. doi 10.1134/S0036023615060145
38. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 131. P. 322. doi 10.1016/j.jct.2018.11.011
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 9. С. 1182; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 9. P. 951. doi 10.1134/S0036023614090174
40. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Смирнова С.А. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 1636; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 10. P. 2131. doi 10.1134/S1070363209100107
41. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 9. С. 1384; Lyakaev D.V., Markin A.V., Khabarova E.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 9. P. 1659. doi 10.1134/S0036024418090170
42. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 133. N 2. P. 1143. doi 10.1007/s10973-017-6803-5
43. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Платонова Т.П., Егорова И.В., Шарутина О.К., Герасименко А.В., Сергиенко А.С. Герасименко Е.А. // Коорд. хим. 2002. Т. 28. № 11. С. 803; Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S., Gerasimenko E.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. N 11. P. 753. doi 10.1023/A:1021165112211
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.В., Пакусина А.П., Адонин Н.Ю., Стариченко В.Ф. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 419; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 3. P. 390. doi 10.1016/j.jfluchem.2020.109517
45. Qin W., Kakusawa N., Wu Y., Yasuike S., Kurita J. // Chem. Pharm. Bull. 2009. Vol. 57. N 4. P. 436. doi 10.1248/cpb.57.436
46. Гуцин А.В., Грунова Е.В., Мусеев Д.В., Морозов О.С., Шавырин А.С., Додонов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1302; Gushchin A.V., Grunova E.V., Moiseev D.V., Morozov O.S., Shavyrin A.S., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol. 52. N 6. P. 1376. doi 10.1023/A:102488332886
47. Millington P.L., Sowerby D.B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1199. doi 10.1039/DT9920001199
48. Singhal K., Mishra R., Raj P. // Heteroatom Chem. 2008. Vol. 19. N 7. P. 688. doi 10.1002/hc.20498
49. Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C., Li W.-K. // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 2919. doi 10.1016/j.poly.2009.06.065
50. Quan L., Yin H., Cui J.-C., Hong M., Wang D. // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. P. 3708. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040
51. Quan L., Yin H., Cui J.-C., Cui L., Hong M., Wang D., Yang M. // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. P. 3683. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041
52. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S. // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. P. 2176. doi 10.1016/j.ica.2003.12.012
53. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
54. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
55. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Rigaku Oxford Diffraction. 2015
56. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. Vol. 39. P. 453. doi 10.1107/S002188980600731X
57. Сомов Н.В., Андреев П.В. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 38; Somov N.V., Andreev P.V. // Crystallogr. Rep. 2018. Vol. 63. N 1. P. 32. doi 10.1134/S1063774518010170
58. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 7. P. 1349. doi 10.1039/DT9840001349
59. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803
60. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А., Сомов Н.В., Шашкин Д.В., Додонов В.А. // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2013. Вып. 1(1). С. 86
61. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V., Mazur A.S., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A.,

- Vasilyev A.V.* // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 254. P. 32. doi 10.1016/j.jssc.2017.06.030
62. *Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397; *Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 493. doi 10.1134/S107036321103008X
63. *Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В., Черкасов А.В., Румянцев Р.В., Арапова А.В.* // Коорд. хим. 2018. Т. 44. № 5. С. 325; *Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V., Cherkasov A.V., Rutyantsev R.V., Arapova A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. Vol. 44. N 10. P. 626. doi 10.1134/S1070328418100020
64. *Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н.* Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.

Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Methacrylate and Crotonate, Their Use for the Production of Antimony-Containing Polystyrene

A. V. Gushchin*, A. I. Maleeva, E. V. Kipelkin, A. S. Tumanyan, P. V. Andreev, T. I. Ovsetsyna, and N. V. Somov

N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

**e-mail: gushchin4@yandex.ru*

Received October 7, 2020; revised October 7, 2020; accepted October 20, 2020

Tetraphenylantimony methacrylate and tetraphenylantimony crotonate were obtained by the action of acids on Ph_5Sb or on Ph_4SbBr in the presence of Et_2NH . According to the X-ray diffraction data, both compounds are distorted tetragonal-pyramidal antimony complexes. Polymerization of styrene with $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ and $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ additives gave transparent antimony containing polystyrene, soluble in chloroform, dichloromethane, THF.

Keywords: tetraphenylantimony methacrylate, tetraphenylantimony crotonate, antimony-containing polystyrene