

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИКРОТОНАТА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Sb-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. А. В. Гущин^{1,*}, А. И. Малеева¹, В. Р. Вахитов¹, П. В. Андреев¹, Н. В. Сомов¹

¹ Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603022 Россия
*e-mail: gushchin4@yandex.ru

Поступило в редакцию 27 сентября 2022 г.

После доработки 6 ноября 2022 г.

Принято к печати 10 ноября 2022 г.

Взаимодействием трифенилсурьмы с пероксидами ROOH ($\text{R} = t\text{-Bu, H}$) и непредельными карбоновыми кислотами синтезированы дикарбоксилаты трифенилсурьмы с выходами 35–86%: $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_3\text{O})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$. Проведено сравнение строения полученных соединений с применением структурного параметра τ (из данных РСА), а также разности значений волновых чисел валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (из данных ИК спектроскопии). Во всех соединениях координация атома сурьмы занимает промежуточное положение между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Во всех соединениях наблюдается дополнительная координация атома сурьмы на карбонильные атомы кислорода. Выявлены межмолекулярные взаимодействия в акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате трифенилсурьмы с участием двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул, расположенных друг над другом. На основе дикротоната трифенилсурьмы синтезированы сурьмасодержащие прозрачные полимеры – полиметилметакрилат и полистирол, которые могут иметь практическую ценность для создания новых композиционных материалов. Измерены молекулярно-массовые характеристики полимеров, поглощение рентгеновских лучей, УФ света полученными полимерами.

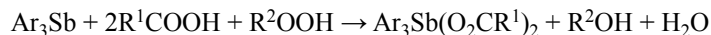
Ключевые слова: диакрилаты трифенилсурьмы, дикротонат трифенилсурьмы, дициннаматы трифенилсурьмы, дисорбат трифенилсурьмы, дивинилацетат трифенилсурьмы, дициннамат три-*para*-толилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044460X23020099, **EDN:** QBSMKZ

В настоящее время получен и исследован достаточно широкий ряд производных трифенилсурьмы с непредельными карбоновыми кислотами типа $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ [1, 2]. Интерес к такому типу соединений связан с большими возможностями их применения. Некоторые комплексы $\text{Sb}(\text{V})$ про-

являют противоопухолевую активность [3–5], антилейшманиозное действие [6–10] или в качестве компонентов высокочувствительных молекулярных металлоорганических УФ резисторов [11]. Активно развивается химия полимеров, содержащих сурьму. В литературе имеются данные о вве-

Схема 1.



Ar = Ph, R¹ = CH=CHMe, CH=CHPh, CH=CHC₄H₉O, CH=CHC₆H₄-3-NO₂, CH=CHC₆H₄-4-OMe, CH=CHCH=CHMe, CH₂CH=CH₂, CH=CH₂, CMe=CH₂; Ar = *p*-Tol, R¹ = CH=CHPh; R² = H, *t*-Bu.

дении в полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, поливинилацетат металлических сурьмы и висмута в коллоидном состоянии [12, 13]. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул [14, 15], так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [16, 17]. Добавки таких соединений в полимерные материалы улучшают их термическую [18], радиационную стойкость, а также поглощение рентгеновского излучения [19].

Нами синтезирован ряд дикарбоксилатов трифенилсурьмы с неопределенными карбоновыми кислотами, изучено их строение и оценена возможность их применения для получения прозрачного сурьмасодержащего органического стекла.

Дикарбоксилаты трифенилсурьмы: Ph₃Sb(O₂CCH=CHMe)₂ [дикротонат, или бис(бут-2-еноат) трифенилсурьмы], Ph₃Sb(O₂CCH=CHPh)₂ [дициннамат, или бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилсурьмы], Ph₃Sb(O₂CCH=CHC₆H₄NO₂-3)₂ {ди(*m*-нитроциннамат), или бис[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы}, Ph₃Sb(O₂CCH=CHC₄H₉O)₂ {ди(β-фурилакрилат), или бис[3-(фуран-2-ил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы}, Ph₃Sb(O₂CCH=CHC₆H₄OMe-4)₂ {ди(*n*-метоксициннамат), или бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы}, Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH=CHMe)₂ [дисорбат, или бис(гексадиен-2,4-оат) трифенилсурьмы], Ph₃Sb(O₂CCH₂CH=CH₂)₂ [дивинилацетат, или бис(бут-3-еноат) трифенилсурьмы], Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ [диакрилат, или дипропеноат

трифенилсурьмы], Ph₃Sb(O₂CCMe=CH₂)₂ [диметакрилат, или бис(2-метилпропеноат) трифенилсурьмы], *p*-Tol₃Sb(O₂CCH=CHPh)₂ [дициннамат, или бис(3-фенилпроп-2-еноат) три-*пара*-толилсурьмы] получали известным методом окислительного присоединения трифенилсурьмы к карбоновой кислоте в присутствии H₂O₂ или *трет*-бутилгидропероксида (схема 1).

Реакции проводили в эфире или ТГФ, в зависимости от растворимости кислоты, при 5–20°C в течение 24 ч. После перекристаллизации получали бесцветные или желтые кристаллы (т. пл. от 99 до 197°C) с выходом 35–86%. В случаях с кротоновой, акриловой, коричной, сорбиновой кислотами использовали избыток кислоты по отношению к расчетному, так как отделение продуктов от непрореагировавшей кислоты не составляло трудностей.

Для всех полученных карбоксилатов, за исключением винилацетата трифенилсурьмы, были выращены монокристаллы и исследовано их кристаллическое строение методом РСА. Атом сурьмы имеет промежуточную координацию между искаженной тригональной бипирамидой и искаженной тетрагональной монопирамидой (рис. 1). Валентные углы φ(O¹SbO³) в исследуемых соединениях имеют значения 172–178°, что близко к 180° и ха-

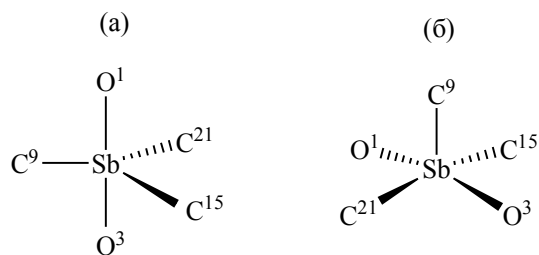


Рис. 1. Фрагмент структуры Ph₃Sb(O₂CR)₂ с конфигурацией тригональной бипирамиды (а) и тетрагональной пирамиды (б).

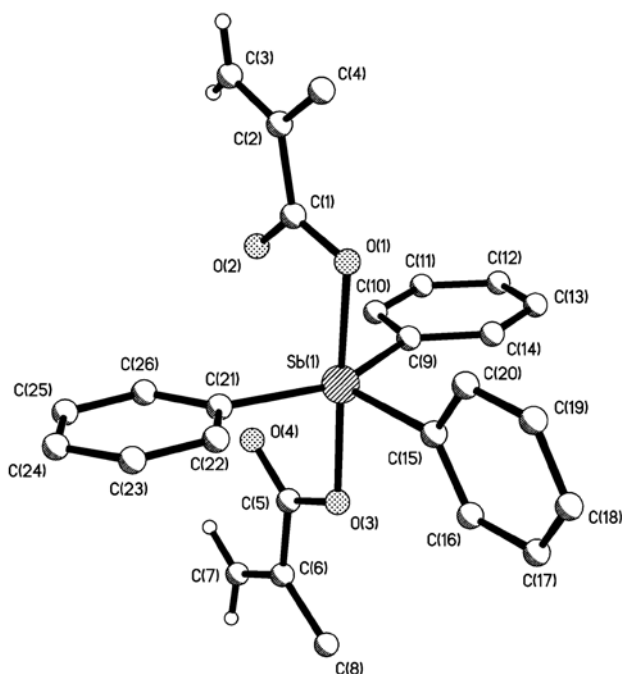


Рис. 2. Расположение фенильных групп в молекуле диметакрилата трифенилсурьмы.

рактенно для тригональной бипирамиды с тремя фенильными группами в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода карбоксилатных групп в аксиальных позициях (табл. 1).

Сумма углов $\text{C}^9\text{SbC}^{15}$, $\text{C}^9\text{SbC}^{21}$ и $\text{C}^{15}\text{SbC}^{21}$ близка к 360° , что также характерно для тригональной бипирамиды. Однако все углы CSbC в экваториальном положении заметно отличаются от идеального значения 120° на $7\text{--}35^\circ$, причем минимальное отклонение наблюдается у производного фурил-

акриловой кислоты (табл. 1). Вероятно, увеличение валентного угла $\text{C}^9\text{SbC}^{21}$ и одновременное сокращение углов $\text{C}^9\text{SbC}^{15}$, $\text{C}^{15}\text{SbC}^{21}$ коррелирует с возрастанием прочности связывания $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ по донорно-акцепторному типу (рис. 2).

Атомы углерода двух фенильных групп при атомах C^9 и C^{21} находятся в экваториальной плоскости основания бипирамиды, тогда как плоскость третьей фенильной группы при C^{15} развернута под углом $50\text{--}72^\circ$. Длины экваториальных связей $\text{Sb}\text{--}\text{C}$ в исследованных соединениях близки друг к другу ($2.097\text{--}2.220 \text{ \AA}$) и соответствуют известным данным для дикарбоксилатов трифенилсурьмы.

Нами проведен анализ значений структурного параметра τ [20], который определяется как $(\alpha - \beta)/60$, где α и β – величины двух наибольших углов между заместителями при атоме Sb ($\alpha > \beta$). Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau = 1$ (аксиальный угол $\alpha = 180^\circ$, экваториальный $\beta = 120^\circ$). Значения параметра τ для исследуемых соединений находятся в интервале от 0.38 до 0.61 (табл. 1). В соответствии с этим, координационное окружение атома сурьмы занимает промежуточное положение между тригонально-бипирамидальным (с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и бензольными циклами в экваториальной плоскости) и тетрагонально-пирамидальным (с двумя карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости) (рис. 1).

Атом металла связан с аксиальными атомами кислорода O^1 и O^3 не только прочными и корот-

Таблица 1. Валентные углы (град) в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	O^1SbO^3	$\text{C}^9\text{SbC}^{15}$	$\text{C}^{15}\text{SbC}^{21}$	$\text{C}^9\text{SbC}^{21}$	τ
$\text{CH}=\text{CH}_2$	175.28(7)	105.70(10)	108.40(10)	145.80(10)	0.49
$\text{CMe}=\text{CH}_2$	176.70(6)	105.05(9)	105.14(9)	149.81(8)	0.45
$\text{CH}=\text{CHMe}$	176.03(7)	105.97(7)	106.58(8)	147.40(6)	0.48
$\text{CH}=\text{CHPh}$	176.55(5)	104.00(3)	106.57(8)	152.00(4)	0.41
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-3}$	178.00(4)	102.31(3)	106.57(8)	155.37(4)	0.38
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$	172.81(4)	107.48(6)	112.33(6)	140.19(6)	0.54
$\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}$	172.18(6)	111.98(9)	112.59(9)	135.43(9)	0.61
$\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHMe}$	172.18(6)	105.86(2)	109.81(2)	144.32(2)	0.46
$\text{CH}=\text{CHPh}^a$	173.32(7)	109.90(11)	111.04(12)	139.06(11)	0.57

^a Дидиннамат три-*пара*-толилсурьмы.

Таблица 2. Расстояния (Å) между атомами сурьмы и кислорода в Ph₃Sb(O₂CR)₂

R	Sb–O ¹	Sb–O ³	Sb–O ²	Sb–O ⁴
CH=CH ₂	2.120(2)	2.122(2)	2.797(3)	2.813(3)
CMe=CH ₂	2.109(2)	2.130(2)	2.861(3)	2.677(4)
CH=CHMe	2.104(16)	2.151(16)	2.768(2)	2.806(2)
CH=CHPh	2.155(10)	2.154(10)	2.627(2)	2.627(2)
CH=CHC ₆ H ₄ NO ₂ -3	2.162(7)	2.162(7)	2.582(2)	2.582(2)
CH=CHC ₄ H ₃ O	2.118(15)	2.116(15)	3.060(2)	2.987(2)
CH=CHC ₆ H ₄ OMe-4	2.105(11)	2.124(11)	2.937(1)	2.900(1)
CH=CHCH=CHMe	2.125(2)	2.120(2)	2.879(2)	2.861(2)
CH=CHPh ^a	2.118(2)	2.121(2)	2.970(2)	3.060(2)

^a Дидиннамат три-*para*-толилсурьмы.

кими σ-связями (2.104–2.162 Å, табл. 2), но также имеет дополнительную координацию донорно-акцепторного типа с карбонильными атомами кислорода O² и O⁴, находящимися на значительно больших расстояниях от атома сурьмы (2.582–3.060 Å, табл. 2), но эти расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3.7 Å [21]). Следовательно, карбоксилатные лиганды становятся отчасти бидентатными, и атом металла расширяет координационное число от 5 до 7. Минимальные значения межатомных расстояний Sb–O³ и Sb–O⁴ соответствуют производному нитрокориичной кислоты (2.162 и 2.582 Å), для которого таким образом наблюдается наибольшая прочность связывания Sb···O=C по донорно-акцепторному типу, и это коррелирует с максимальным отклонением угла C⁹SbC²¹, равного 155.37°, от 120° (табл. 1). Для рассмотренных дикарбоксилатов трифенилсурьмы разности длин связей (Sb–O⁴) – (Sb–O³) и (Sb–O²) – (Sb–O¹) в среднем составляют 0.70 Å, и это значение заметно выше, чем в случае подобных соединений висмута (0.446 Å [22]). Следовательно, у дикарбоксилатов трифенилсурьмы менее ярко выражен бидентатный характер связывания кислотных остатков с атомом металла.

Карбоксилатный остаток RCOO имеет плоское строение, валентные углы близки к 120°, что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой π–π, π–p-сопряженной системы C=C–C(=O)–OSb. Для рассматриваемых производных акриловой, кротоновой, метоксикориичной, фурилакриловой и сорбиновой кислот

кратные связи C=C, C=O в карбоксилатном остатке укорочены, а ординарные связи C–C, C–O удлинены по сравнению с кислотами (табл. 3). Следовательно, в таких молекулах сопряжение в цепочке C=C–C(=O)–OSb менее выражено, чем в цепочке C=C–C(=O)–OH соответствующих кислот. Это связано с тем, что атом металла координируется к карбонильному атому кислорода и затрудняет участие группы C=O в сопряжении. Подобная закономерность замечена для Ph₃Bi(O₂CR)₂ [22].

Анализ взаимного расположения молекул диакрилата, диметакрилата, дикротоната, дисорбата трифенилсурьмы в кристаллах показал существование тесных межмолекулярных контактов между двойными связями C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул (расстояние между C=C связями составляет соответственно 3.64, 3.67, 3.67, 3.9 Å, рис. 3 [29–32]). Молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом. В этом отношении исследуемые соединения аналогичны дикротонату трифенилвисмута (3.65 Å [33, 34]. В противоположность диакрилату, диметакрилату, дикротонату, дисорбату трифенилсурьмы у остальных исследованных нами Ph₃Sb(O₂CR)₂ (циннамат, *meta*-нитроциннамат [35], *para*-метоксициннамат, фурилакрилат [33]) подобные контакты не наблюдаются, и расстояния между двойными связями соседних молекул превышают 5 Å.

Тесные межмолекулярные контакты между двойными связями C=C соседних молекул

Таблица 3. Некоторые длины связей (Å) в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ и соответствующих кислотах RCO_2H

R	C–O	C=O	C–C	C=C
$\text{CH}=\text{CH}_2$	1.305(4)	1.228(4)	1.478(4)	1.288(4)
Акриловая кислота [23]	1.306(3)	1.227(3)	1.486(4)	1.306(4)
$\text{CMe}=\text{CH}_2$	1.280	1.260	1.469	1.304
Метакриловая кислота [23]	1.303(3)	1.234(3)	1.475(3)	1.366(4)
$\text{CH}=\text{CHMe}$	1.301(2)	1.226(3)	1.482(3)	1.360(4)
Кроотоновая кислота [24]	1.273	1.241	1.482	1.356
$\text{CH}=\text{CHPh}$	1.308(2)	1.211(2)	1.475(3)	1.209(3)
Коричная кислота [25]	1.308(2)	1.212(2)	1.474(3)	1.206(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3$	1.288	1.264	1.468	1.293
<i>m</i> -Нитрокоричная кислота [26]	1.300(3)	1.245(3)	1.474(3)	1.341(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.300(3)	1.245(3)	1.474(3)	1.341(3)
<i>n</i> -метоксикоричная кислота [25]	1.279	1.259	1.471	1.321
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.298(3)	1.243(3)	1.480(3)	1.340(3)
β -Фурилакриловая кислота [27]	1.298(3)	1.243(3)	1.480(3)	1.340(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.278	1.244	1.459	1.322
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.311(2)	1.214(2)	1.473(2)	1.314(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.308(2)	1.222(2)	1.468(2)	1.323(2)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.271	1.266	1.467	1.323
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.300(3)	1.218(3)	1.482(3)	1.305(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.305(3)	1.217(3)	1.487(3)	1.307(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.301	1.240	1.461	1.325
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.301(3)	1.220(3)	1.468(3)	1.318(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.303(3)	1.220(3)	1.475(3)	1.314(3)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.323	1.231	1.465	1.336
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.315(4)	1.218(4)	1.482(5)	1.308(5)
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$	1.317(3)	1.218(4)	1.473(5)	1.308(5)

^a Дициннамат три-*пара*-толилсурьмы.

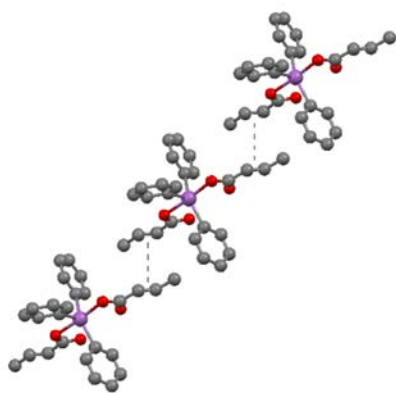


Рис. 3. Межмолекулярное взаимодействие $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ с участием связей $\text{C}=\text{C}$.

обуславливают способность к полимеризации в твердом состоянии. Твердофазная полимеризация непредельных карбоксилатов металлов хорошо известна [36–38], она определяется расстоянием между реакционноспособными группами соседних молекул, которое не должно превышать 4.0 Å [39]. Предложена формула (1) для расчета максимального расстояния l между атомами А и В в соседних молекулах, при котором полимеризация в кристалле еще возможна.

$$l = R_A + R_B + 0.5 \text{ \AA}. \quad (1)$$

Здесь R_A и R_B – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов А и В [39].

В спектрах ЯМР ^1H полученных $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ в области слабого поля (7.20–8.49 м. д.) находят-

Таблица 4. Симметричные и асимметричные валентные колебания (см^{-1}) группы COO в соединениях $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$
$\text{CH}=\text{CH}_2$	1310	1616	306
$\text{CMe}=\text{CH}_2$	1356	1603	247
$\text{CH}=\text{CHMe}$	1334	1632	298
$\text{CH}=\text{CHPh}$	1367	1580	213
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-3-NO}_2$	1355	1611	256
$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$	1325	1601	276
$\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}$	1321	1603	282
$\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHMe}$	1334	1632	298
$\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$	1320	1641	321
$\text{CH}=\text{CHPh}^a$	1327	1611	284

^a Дидиннамат три-*пара*-толилсурьмы.

ся сигналы протонов ароматических колец (C_6H_5 , C_6H_4), в области 4.95–7.52 м. д. – сигналы протонов при двойных связях $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных групп, в области сильного поля (1.75–1.79 м. д.) – сигналы метильных групп метакрилата, кротоната, сорбата. Протоны в *орто*-положениях бензольных колец фрагмента $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{V})$ проявляются в виде дублета в области 7.99–8.12 м. д., протоны в *мета*- и *пара*-положениях – в виде мультиплетов при 7.44–7.51 м. д. Сигналы протонов при α - и β -углеродных атомах двойных связей в акрилатных остатках синтезированных $\text{RCH}=\text{CHCOOSb}(\text{V})$ смещены в сторону более сильного поля на 0.1–0.5 м. д. по сравнению с кислотами $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$ вследствие более сильного донорного эффекта атома сурьмы по сравнению с атомом водорода карбоксильной группы.

Величины химических сдвигов протонов при α -углеродном атоме в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ (5.73–6.45 м. д.) меньше, чем при β -атомах углерода (6.73–7.52 м. д.). Такая же закономерность наблюдается в молекулах свободных кислот. Это объясняется сильным отрицательным мезомерным эффектом карбонильной группы по системе π - π -сопряжения с соседней связью $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$, вследствие чего отрицательный заряд δ^- скапливается на α -атоме углерода, а положительный δ^+ – на β -атоме углерода. В дивинилацетате трифенилсурьмы π - π сопряжение связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ отсутствует, и химический сдвиг протона при β -углеродном атоме (5.75 м. д.) больше, чем при γ -атоме углерода (4.95 м. д.).

В спектрах ЯМР ^{13}C $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ число сигналов совпадает с числом разных типов углеродных атомов, порядок уменьшения химических сдвигов углеродных атомов в фенильных группах при атоме Sb $o\text{-Ph} > m,p\text{-Ph}$ и в акрилатном остатке $\beta(=\text{CH}) > \alpha(=\text{CH})$ хорошо согласуется с протонными спектрами. Малоинтенсивные сигналы атома углерода (C^i) при атоме Sb в фенильной группе находятся в области 130.97–139.10 м. д.

В ИК спектрах $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ симметричные и антисимметричные валентные колебания $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$ могут нести информацию о характере связывания кислотных остатков с атомом металла. Если разность значений волновых чисел этих колебаний $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ больше 200 см^{-1} , то характер связывания ближе к монодентатному, а если меньше – то к бидентатному [32, 40, 41]. Метод PCA, надежно решающий этот вопрос, не мог быть применен для дивинилацетата трифенилсурьмы, так как для него не удалось вырастить монокристаллы хорошего качества.

Значения $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$ представлены в табл. 4. Для большинства веществ, в том числе для дидиннамата три-*пара*-толилсурьмы степень бидентатности карбоксилатных остатков низкая, $\Delta\nu(\text{COO})$ лежит в пределах 213–321 см^{-1} . У дидиннамата трифенилсурьмы степень бидентатности карбоксилатных остатков наиболее высокая, $\Delta\nu(\text{COO})$ минимальное и приближается к 200 см^{-1} . В сравнении с рассмотренными соединениями сурьмы подобные дикарбоксилаты трифе-

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации метилметакрилата и стирола с добавками дикротоната трифенилсурьмы (МОС)

Мономер	МОС, %	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
Метилметакрилат	0	8.92	32.5	3.7
	1	8.66	30.2	3.48
	3	8.50	33.0	3.88
	5	9.81	33.6	3.44
	0	1.06	2.87	2.7
Стирол	1	1.19	3.12	2.62
	3	1.08	2.78	2.58
	5	0.96	2.71	2.84

нилвисмута имеют еще более низкие значения $\Delta\nu(\text{COO})$ от 177 до 262 cm^{-1} [22]. Следовательно, они характеризуются более высоким вкладом бидентатности.

Благодаря акрилатным лигандам диакрилаты трифенилсурьмы и трифенилвисмута сшиваются в макромолекулярные цепи, образуя высокомолекулярный полимер, не растворимый в органических растворителях [18]. Для введения в полимер металлоорганического соединения нами использовано производное кротоновой кислоты, которое из-за метильной группы у β -атома углерода отличается от акрилата и метакрилата малой активностью при полимеризации, что препятствует сшивке макромолекул. В качестве мономеров были выбраны стирол и метилметакрилат, применяемые для получения прозрачных органических стекол. Дикротонат трифенилсурьмы хорошо растворяется в этих мономерах, тогда как аналогичные производные коричневых кислот растворяются в 5–10 раз хуже.

Блочную термическую полимеризацию проводили в дегазированных ампулах в присутствии инициатора дибензоилпероксида (0.3%) в отсутствие света при 80°C в течение 13 ч в стироле или при 50°C в течение 7 ч в метилметакрилате. Во всех случаях наблюдался гель-эффект. Завершали полимеризацию блоков при 100°C в течение 3 ч. В результате получены прозрачные неокрашенные растворимые полимеры.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров после переосаждения проводили методом гель-проникающей хромато-

графии (ГПХ), детектор – рефрактометр. Средние молекулярные массы полученных образцов полиметилметакрилата находились в пределах 30–33 $\times 10^5$ Да, а полистирола – в пределах 2.7–3.1 $\times 10^5$ Да (табл. 5). Коэффициент полидисперсности полиметилметакрилата колеблется от 3.5 до 3.9, а полистирола – от 2.6 до 2.8, что указывает на свободно-радикальный характер полимеризации. Зависимости молекулярной массы от количества металлоорганического соединения не наблюдается.

С целью определения остаточного метилметакрилата и стирола полученные полимеры растворяли в дихлорэтаноле и в хлороформе соответственно, растворы анализировали методом ГЖХ. Во всех образцах доля остаточного мономера была не более 0.1–1%, что свидетельствует о высокой степени полимеризации.

При переосаждении металлосодержащего полиметилметакрилата с применением хлороформа и петролейного эфира металлоорганическое соединение не отделяется от полимера. Однако нельзя утверждать, что весь дикротонат трифенилсурьмы участвует в полимеризации и входит в состав полимера, так как специальными опытами показано, что полученный в аналогичных условиях полистирол с примесью 5% кротоновой кислоты можно на 80% освободить от кислоты экстракцией кипящим этанолом.

Было исследовано поглощение рентгеновского излучения на прозрачных полимерных стеклах, включающих 1–5% дикротоната трифенилсурьмы (толщина стекла 0.53 ± 0.02 см). Оценивали массовый коэффициент поглощения, который показы-

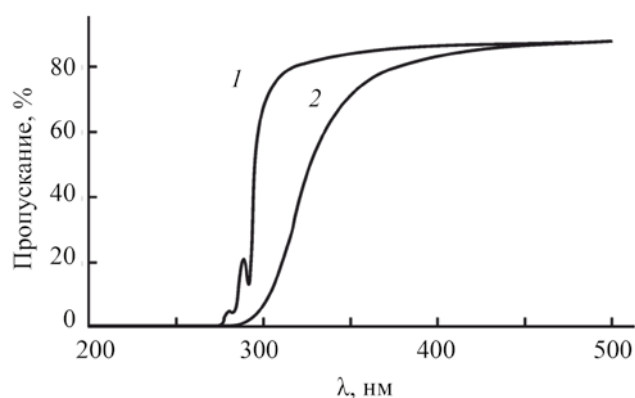


Рис. 4. Светопропускание чистого полистирола (1) и полистирола, содержащего 5% дикротоната трифенилсурьмы (2).

вадет относительное уменьшение интенсивности излучения после прохождения слоя вещества с массой 1 г на площади в 1 см². Как и ожидалось, массовый коэффициент поглощения увеличивается линейно с возрастанием содержания металлоорганического соединения в полистироле. Значение $\Delta = \mu - \mu_0$ возрастает от 0 до 2.5 см²/г с повышением массовой доли дикротоната трифенилсурьмы от 0 до 5% (μ и μ_0 – массовые коэффициенты поглощения включающего металл полистирола и контрольного полистирола). Аналогичная картина наблюдалась для полиметилметакрилата с добавкой дикротоната трифенилсурьмы. При замене дикротоната трифенилсурьмы на аналог висмута, более тяжелого металла, массовый коэффициент поглощения полистирола и полиметилметакрилата значительно возрастает [22].

Прозрачность металлосодержащих органических стекол – важное достоинство, если предполагается применять их для получения прозрачных композиционных полимерных материалов. Исследование светопропускания образцов полистирола, включающего дикротонат трифенилсурьмы, проводили при помощи УФ спектроскопии пленок толщиной 0.1 мм, полученных из раствора полимера. Приведенные на рис. 4 данные показывают, что добавка 5% дикротоната трифенилсурьмы незначительно сдвигает спектр пропускания в длинноволновую область и мало сужает область прозрачности. Следовательно, такой полимер может иметь перспективы для получения бесцветных прозрачных органических стекол.

Таким образом, в ходе проведенной работы взаимодействием трифенилсурьмы с непредельными карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов H₂O₂ или *t*-BuOOH в эфире или в ТГФ синтезирован ряд дикарбоксилатов трифенилсурьмы с выходами 35–86%. По данным РСА, атом сурьмы имеет координацию, промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Выявлены тесные межмолекулярные взаимодействия в кристалле дикарилата, диметакрилата, дикротоната, дисорбата трифенилсурьмы с участием двойных связей С=С карбоксилатных фрагментов. На основе дикротоната трифенилсурьмы (1–5%) синтезированы прозрачные неокрашенные растворимые полимеры – полиметилметакрилат и полистирол, включающие сурьму. Средневесовая молекулярная масса допированного полиметилметакрилата 30–33×10⁵, а допированного полистирола 2.6–2.8×10⁵ Да. Массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей полимером увеличивается линейно с возрастанием доли дикротоната трифенилсурьмы в полистироле и в полиметилметакрилате. Присутствие 5% дикротоната трифенилсурьмы незначительно сдвигает спектр пропускания полистирола в длинноволновую область.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дибензоилпероксид (т. пл. 106–108°C) очищали перекристаллизацией из смеси изопропиловый спирт–хлороформ, 4:1. *трет*-Бутилгидропероксид (т. кип. 133°C, n_D^{20} 1.4007) получали из коммерческого 70%-ного водного раствора, выдерживая его над безводным MgSO₄ с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Получали *трет*-бутилгидропероксид с содержанием основного вещества 93–98%. Метилметакрилат (т. кип. 101°C) и стирол (т. кип. 145°C) для очистки от ингибитора промывали 10%-ным раствором щелочи, водой, сушили безводным сульфатом натрия, отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, хранили над безводным сульфатом натрия. Сорбиновую кислоту (т. пл. 134°C) получали из коммерческого сорбата калия, очищали перекристаллизацией из горячей воды. Аналогично очищали кротоновую кислоту (т. пл. 72°C). β -Фуриллакриловую кислоту (т. пл. 139–140°C) очищали пересадением из 5%-ного водного раствора щелочи

концентрированной соляной кислотой. Аналогично очищали *n*-метоксикоричную (т. пл. 173.5°C), коричную (т. пл. 134°C) кислоты. *m*-Нитрокоричную кислоту (т. пл. 198–200°C) получали по известной методике из *m*-нитробензальдегида и уксусного ангидрида.

Спектры ЯМР снимали на спектрометрах Agilent DD2 400 и Bruker DPX-200 в CDCl_3 . ИК спектры записывали на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в таблетке KBr в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . УФ спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Для приготовления пленки полиметакрилата или полистирола 10%-ный раствор полимера в хлороформе выливали на лавсановую подложку на горизонтальной поверхности. Накрывали полиэтиленом и оставляли раствор на сутки для медленного полного испарения растворителя. Микрометром определяли толщину пленки, вырезали образцы размером 0.1×10×15 мм. Элементный анализ проводили методом экспресс-гравиметрии на установке пиролитического сжигания вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода.

Бис(бут-2-еноат) трифенилсурьмы. К раствору 2.72 г (7.7 ммоль) Ph_3Sb в 8 мл диэтилового эфира добавляли 1.66 г кротоновой кислоты (19.3 ммоль), раствор 0.86 г H_2O_2 , содержащий 31.3% основного вещества (7.9 ммоль) и 32 мл изопропилового спирта в соответствии с методикой [31]. Выход 69%, т. пл. 153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3054 (C–H, Ph), 2971 (C–H, Me), 1664 (C=C), 1590 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1481, 1436, 1350 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1187, 963, 740, 690, 575, 454. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.75 д. д (6H, Me, J 6.9, 1.5 Гц), 5.70 д. д (2H, =CHCOO, J 15.4, 1.6 Гц), 6.74 д. к (2H, =CHMe, J 13.8, 6.9 Гц), 7.44–7.49 м (9H^{*n,m*}), 8.01 д. д (6H^{*o*}, J 6.5, 3.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 17.69 (Me), 125.29 (=CHCOO), 129.31 (Ph), 130.98 (Ph), 133.98 (Ph), 139.10 (SbC), 143.03 (=CHMe), 170.71 (C=O). Найдено, %: C 59.71; H 4.79; Sb 22.00. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: C 59.68; H 4.82; Sb 22.27.

Дипропеноат трифенилсурьмы. К раствору 3.53 г (0.01 моль) Ph_3Sb в 2.16 г (0.03 моль) акриловой кислоты и 10 мл диэтилового эфира прибавляли 0.01 моль *t*-BuOOH. Смесь выдерживали 24 ч в темноте при комнатной температуре. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывали,

сушили, дважды перекристаллизовывали из смеси гексан–хлороформ, 4:1. Выход 63%. Т. пл. 153°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3055 (C–H, Ph), 2974 (C–H), 1637 (C=C), 1616 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1481, 1405, 1310 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1239, 975, 736, 691, 580, 459. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 5.61 д (2H, J 11.9 Гц), 5.97 д. д (2H, J 17.3, 10.2 Гц), 6.16 д. д (2H, J 17.3, 1.8 Гц), 7.52–7.45 м (9H^{*n,m*}), 8.03 д. д (6H^{*o*}, J 6.5, 3.0 Гц).

Бис[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы. К раствору 3.53 г (0.01 моль) Ph_3Sb в 10 мл ТГФ добавляли 3.58 г (0.02 моль) *m*-нитрокоричной кислоты и 25 мл ТГФ, 0.01 моль H_2O_2 в изопропиловом спирте. После выдерживания в холодильнике в течение 2 сут выпадение кристаллов не наблюдалось. Отгоняли растворитель при пониженном давлении до объема около 10 мл, выдерживали в холодильнике 10 ч, выпавшие кристаллы отделяли и дважды перекристаллизовывали из системы гексан–хлороформ, 4:1. Выход 59%, т. пл. 193°C. Продукт представляет желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в хлороформе, ТГФ, бензоле. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3069 (C–H, Ph), 1651 (C=C), 1611 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1479, 1436, 1355 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1217, 1162, 984, 735, 686, 596, 458. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.45 д (2H, J 15.9 Гц), 7.55–7.48 м (12H), 7.44 с (1H), 7.71 д (2H, J 7.7 Гц), 8.17–8.08 м (8H), 8.28 с (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 122.26 (=CHCOO), 123.96 (Ph), 124.18 (Ph), 129.49 (Ph), 129.72 (Ph), 131.32 (Ph), 133.37 (Ph), 133.83 (Ph), 136.12 (Ph), 137.83 (Ph), 140.43 (=CHAr), 148.56 (CNO₂), 169.71 (C=O).

Бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилсурьмы синтезировали аналогично ди(*m*-нитроциннамату) трифенилсурьмы. Выход 86%, бесцветные кристаллы, т. пл. 199°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3053 (C–H, Ph), 1642 (C=C), 1580 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1481, 1435, 1357 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 970, 747, 691, 588, 459. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.34 д (2H, J 15.9 Гц), 7.35–7.29 м (6H), 7.43 д. д (5H, J 6.6, 2.9 Гц), 7.50 д. д (10H, J 6.6, 4.6 Гц), 8.10 д. д (6H, J 6.4, 2.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 120.90 (=CHCOO), 127.85 (Ph), 128.69 (Ph), 129.66 (Ph), 131.02 (Ph), 133.87 (Ph), 134.89 (Ph), 138.62 (SbC), 143.34 (=CHPh), 170.79 (C=O).

Данное соединение было получено ранее из Ph_3Sb и коричной кислоты в присутствии раствора пергидроля с выходом 86% (т. пл. 197°C) [1].

Бис[2-метилпроп-2-еноат] трифенилсурьмы синтезировали по методике [30]. Выход 79%, т. пл. 156°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.78 д (6H, Me), 5.35 м (2H, *транс*- $\text{C}\equiv\text{CMe}$), 5.93 м (2H, *цис*- $\text{C}\equiv\text{CMe}$), 7.45–7.65 м (9H^{*m*}), 7.95–8.15 м (6H^{*o*}).

Бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы получали по методике, описанной в работе [33]. Выход 35%, т. пл. 178°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3049 (C–H, Ph); 2937 (C–H, Me), 1687 (C=C), 1643 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1482, 1436, 1325 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1257, 1171, 976, 688, 565, 460. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.80 с (6H), 6.27 д (2H, J 15.8 Гц), 6.84 д (4H, J 7.9 Гц), 7.46 д (2H, J 7.3 Гц), 7.62–7.56 м (13H), 8.26 д (6H, J 7.9 Гц).

Бис[3-(фуран-2-ил)проп-2-еноат] трифенилсурьмы получали по методике, описанной в работе [42]. Выход 71%, т. пл. 197°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063 (C–H, Ph, фурил), 1648 (C=C), 1604 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1481, 1438, 1321 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1280, 1226, 1188, 1073, 1014, 883, 734, 690, 591, 463. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.22 д (2H, J 15.7 Гц), 6.40 с (2H), 6.48 д (2H, J 3.1 Гц), 7.22 д (2H, J 15.7 Гц), 7.54–7.44 м (9H), 8.06 д. д (6H, J 6.3, 2.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 111.99 (фурил-C), 113.43 (фурил-C), 118.79 (=CHCOO), 129.28 (Ph), 130.56 (Ph), 130.97 (SbC), 133.85 (Ph), 138.62 (=CHC₄H₃O), 144.15 (фурил-C), 151.31 (фурил-C), 170.72 (C=O).

Бис(гексадиен-2,4-оат) трифенилсурьмы получали по методике, описанной в работе [32]. Выход 86%, т. пл. 121°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3058 (C–H, Ph), 2942, 1650 (C=C), 1632 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1481, 1436, 1334 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1263, 1150, 993, 736, 694, 598, 458. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.79 д (6H, J 5.5 Гц), 5.69 т (2H, J 26.3 Гц), 6.20–5.85 м (4H), 7.04 д. д (2H, J 14.8, 10.7 Гц), 7.47 с (9H), 8.02 с (6H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.53 (Me), 121.76 (CH=CH), 129.26 (CH=CH), 129.79 (Ph), 130.81 (Ph), 137.64 (Ph), 138.88 (SbC), 139.03 (CH=CH), 143.75 (CH=CH), 171.23 (C=O).

Бис(бут-3-еноат) трифенилсурьмы получали и очищали подобно ди(*m*-нитроциннамату) трифенилсурьмы. Выход 60%, т. пл. 131°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3054 (C–H, Ph), 2978, 1648 (C=C), 1641 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1470, 1439, 1320 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 919, 734, 680, 573, 454. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.87 д (4H, J 7.0 Гц), 4.95 т (4H, J 13.9 Гц), 5.75 д. д. т

(2H, J 17.1, 10.2, 6.9 Гц), 7.53–7.44 м (9H), 7.99 д. д (6H, J 6.4, 3.1 Гц).

Бис(3-фенилпроп-2-еноат) три-*n*-толилсурьмы получали по методике, описанной в работе [43]. Выход 65%, т. пл. 192°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3056 (CH, Ph), 2920 (Me), 1646 (C=C), 1611 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1493, 1448, 1327 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 973, 770, 589, 487. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.40 с (9H, Me), 6.36 д (2H, =CHCOO, J 15.9 Гц), 7.30–7.38 м (12H, Ph, =CHPh), 7.45 д (4H, J 7.1 Гц), 8.02 д. д (6H, J 21.0, 8.1 Гц), 7.50 с (2H).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометрах Oxford Diffraction Gemini S, Agilent Xcalibur E, Smart APEX. Кристаллы размером 0.5–1 мм выращены из смеси бензола и петролейного эфира. Полученные данные PCA для $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ [29], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ [30], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ [31], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$ [35], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$ [35], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$ [33], $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$ [42], *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$ [43] депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC 916744, 844612, 1405503, 1040233, 1040232, 935434, 1501842, 1827712 соответственно).

Сурьмасодержащий полимер. В стеклянную ампулу помещали 0.0091 г $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, 1 мл (0.906 г) стирола с добавкой 0.0027 г дибензоилпероксида, раствор дегазировали 3 раза, ампулу запаивали, нагревали 13 ч при 80°C, затем 3 ч при 100°C. Получали прозрачный блок полистирола, содержащего 1% металлоорганического соединения.

Для получения полиметилметакрилата с 1% металлоорганического соединения использовали 1 мл (0.94 г) метилметакрилата, 0.0094 г металлоорганического соединения. Время нагревания 7 ч при 60°C, 3 ч при 100°C.

Анализ остаточного стирола в полистироле проводили методом ГЖХ на хроматографе Цвет-162 с пламенно-ионизационным детектором на колонке 0.3×300 см, 10% Reoplex-400 на Inerton AW 0.20-0.25 мм, температура колонки 135°C, испарителя 230°C. В испарителе устанавливали фильтр из минеральной ваты. Газ-носитель – аргон. В качестве растворителя для полистирола использова-

ли хлороформ. Отбирали пробы объемом 1 мкл. Аналогично определяли остаточный метилметакрилат в полиметилметакрилате при температуре колонки 70°C, в качестве растворителя применяли дихлорметан.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными сополимером стирола и дивинилбензола, размер пор $1 \times 10^5 - 1 \times 10^4$ Å. Детектор – рефрактометр. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата и полистирола. Для проведения анализа 0.01 г полимера растворяли в 5 мл ТГФ. Перед анализом полимер переосаждали, для чего растворяли 1 г полимера в 10 мл хлороформа в течение 48 ч и добавляли 50 мл петролейного эфира (40–70°C). Выпавший полимер отделяли декантацией растворителя и высушивали до постоянной массы.

Для определения поглощения рентгеновского излучения из полимерных блоков (полиметилметакрилата и полистирола с добавками 1–5% дикротоната трифенилсурьмы) изготавливали цилиндры высотой 0.53 ± 0.02 см, диаметром 1.23 см и анализировали на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-7000 при одном и том же режиме работы рентгеновской трубки с медным анодом (1.2 кВт, 1.54 Å). Таблетки полимеров устанавливали так, чтобы при угле гониометра $2\theta = 0$ первичный пучок был направлен в центр приемной щели детектора. Вместо первичной щели дифрактометра была установлена диафрагма диаметром 0.5 мм. Образец сканировали в режиме $\theta - 2\theta$ в диапазоне углов $-0.5 \leq 2\theta \leq 1$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гущин Алексей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7959-8639>

Сомов Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9460-307X>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Ю.Б. Малышевой (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) за снятие ЯМР спектров, И.П. Курбатовой (Нижегородский государственный педагогический университет

им. К. Минина) за проведение элементного анализа, Г.К. Фукину и Е.В. Баранову (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект 0729-2020-0039, синтез МОС и полимеров, ИК, УФ, ЯМР; проект 0729-2020-0058, рентгеноструктурные исследования).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 10.1134/S1070328420100012
2. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Хим. 2011. Вып. 6. С. 47.
3. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T., de Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. // Appl. Organomet. Chem. 1995. Vol. 9. N 7. P. 597. doi10.1002/aoc.590090715
4. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q. // Appl. Organomet. Chem. 2003. Vol. 17. N 9. P. 662. doi10.1002/aoc.491
5. 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. N 9. P. 1631. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
6. Mishra J., Saxena A., Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007. Vol. 14. N 10. P. 1153. doi 10.2174/092986707780362862
7. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Rodrigues B., Beraldo H., Demicheli C. // Molecules. 2014. Vol. 19. N 5. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009

8. *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
9. *Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharunina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Muniganti S., Andrews P.C.* // Polyhedron. 2022. Vol. 213. P. 115627. doi 10.1016/j.poly.2021.115627
10. *Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharunina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Muniganti S., Andrews P.C.* // J. Inorg. Biochem. 2022. Vol. 234. P. 111864. doi 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
11. *Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci, Y., Neisser M., Freedman D.A., Brainard R.L.* // Adv. Pattern. Mater. Proc. XXXII. 2015. Vol. 9425. N 94250T. doi 10.1117/12.2086599
12. *Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J.* // Polym. Bull. 1991. Vol. 25 N 3. P. 315. doi 10.1007/BF00316900
13. *Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H.* // Thermochim. Acta. 1991. Vol. 176. P. 233. doi 10.1016/0040-6031(91)80278-Q
14. *Naka K., Nakahashi A., Chujo Y.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. N 24. P. 8257. doi 10.1021/ma061220I
15. *Naka K., Nakahashi A., Chujo Y.* // Macromolecules. 2007. Vol. 40. N 5. P. 1372. doi 10.1021/ma0622332
16. *Котон М.М.* Металлоорганические соединения и радикалы М.: Наука, 1985. С. 21.
17. *Карраер Ч., Шутс Дж., Питтмен Ч.* Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 352 с.
18. *Додонов В.А., Гуцин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А.* // Вестн. ННГУ. Сер. хим. 2004. Вып. 1(4). С. 86.
19. *Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. N 24. P. 8257. doi 10.1021/ma061220I
20. *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
21. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803
22. *Гуцин А.В., Малеева А.И., Андреев П.В., Сомов Н.В.* // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 1. С. 128; *Gushchin A.V., Maleeva A.I., Andreev P.V., Somov N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 1. P. 85. doi 10.1134/S1070363222010121
23. *Oswald I.D.H., Urquhart A.J.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. Vol. 13. P. 4503. doi 10.1039/c1ce05295k.
24. *Shimizu S., Kekka S., Kashino S., Haisa M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. Vol. 47. N 7. P. 1627. doi 10.1246/bcsj.47.1627
25. *Bryan R.F., Freyberg D.P.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975. Vol. 2. P. 1835. doi 10.1039/P29750001835
26. *Udaya Lakshmi K., Thamotharan S., Srinivasan M., Ramamurthi K., Varghese B.* // Acta Crystallogr. (E). 2005. Vol. 61. P. 3636. doi 10.1107/S1600536805031879
27. *Filippakis S.E., Schmidt G.M.J.* // J. Chem. Soc. (B). 1967. P. 229. doi 10.1039/J29670000229.
28. *Cox P.J.* // Acta Crystallogr. (C). 1994. Vol. 50. P. 1620. doi 10.1107/S0108270194002891
29. *Гуцин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В., Додонов В.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И.* // Вестн. ННГУ. Сер. хим. 2010. Вып. 3 (1). С. 95.
30. *Гуцин 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., Pрыtkova 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
31. *Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А., Сомов Н.В., Шашкин Д.В., Додонов В.А.* // Вестн. ННГУ. Сер. хим. 2013. Вып. 1 (1). С. 86.
32. *Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. хим. 2021. Т. 13. № 1. С. 5. doi 10.14529/chem210101
33. *Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С., Андреев П.В., Сомов Н.В.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. хим. 2019. Т. 11. № 3. С. 66; *Maleeva A.I., Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Somov N.V.* // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2019. Vol. 11. N 3. P. 66. doi 10.14529/chem190308
34. *Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V.* // Acta Crystallogr. (E). 2013. Vol. 69. N 6. P. m333. doi 10.1107/S1600536813013317.
35. *Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V.* // Struct. Chem. 2016. Vol. 27. N 1. P. 357. doi 10.1007/s11224-015-0604-x.
36. *Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
37. *Савостьянов В.С., Василец В.Н., Ермаков О.В., Соколов Е.А., Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 1992. Т. 41. № 9. С. 2073; *Savost'yanov V.S., Vasilets V.N., Ermakov O.V., Sokolov E.A., Potogailo A.D., Kritskaya D.A.,*

- Ropotarev A.N.* // Russ. Chem. Bull. 1992. Vol. 41. N 9. P. 1615.
38. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 3. С. 239.
39. *Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т.* // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 8. С. 1368.
40. *Silvestru C., Haiduc I., Tiekink E.R.T., De Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M.* // Appl. Organomet. Chem. 1995. Vol. 9. P. 597.
41. *Yadav R.N.P.* // Global J. Sci. Front. Res. 2015. Vol. 15. N 3. P. 35.
42. *Калистратова О.С., Андреев П.В., Гуцин А.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 396; *Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V.* // Crystallogr. Rep. 2016. Vol. 61. N 3. P. 391. doi 10.1134/S1063774516030135.
43. *Мургин А.Л., Овсецина Т.И., Малеева А.И., Андреев П.В., Сомов Н.В., Гуцин А.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 462; *Murgin A.L., Ovsetsina T.I., Maleeva A.I., Andreev P.V., Somov N.V., Gushchin A.V.* // Crystallogr. Rep. 2020. Vol. 65. N 3. P. 462. doi 10.1134/s1063774520030220

Synthesis of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ Compounds with Unsaturated Carboxylic Acids and Use of Triphenylantimony Dicrotonate for the Production of Sb-Containing Polymers

A. V. Gushchin^{a,*}, A. I. Maleeva^a, V. R. Vakhitov^a, P. V. Andreev^a, and N. V. Somov^a

^aLobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: gushchin4@yandex.ru

Received September 27, 2022; revised November 6, 2022; accepted November 10, 2022

The reaction of triphenylantimony with ROOH peroxides ($\text{R} = t\text{-Bu}, \text{H}$) and unsaturated carboxylic acids afforded triphenylantimony dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, *p*-Tol₃Sb(O₂CCH=CHPh)₂ with yields of 35–86%. The comparison of the obtained compounds structure using the structural parameter τ (from the X-ray diffraction data), as well as the difference in the values of $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (from the IR data) was investigated. In all compounds, the coordination of the antimony atom occupies an intermediate position between the trigonal-bipyramidal and tetragonal-pyramidal. In all compounds, there is an additional coordination of the antimony atom on carbonyl oxygen atoms. Intermolecular interactions in acrylate, methacrylate, crotonate and triphenylantimony sorbate with the participation of C=C double bonds of unsaturated carboxylate fragments of neighboring molecules located on top of each other were revealed. Antimony-containing transparent polymers – polymethyl methacrylate and polystyrene, which may be of practical value for the creation of new composite materials, have been synthesized on the basis of triphenylantimony dicrotonate. The molecular mass characteristics of polymers, the absorption of X-rays, UV light by the obtained polymers were measured.

Keywords: triphenylantimony diacrylates, triphenylantimony dicrotonate, triphenylantimony dicinnamates, triphenylantimony disorbate, triphenylantimony divinylacetate, tri-*p*-tolylantimony dicinnamate