

На правах рукописи



**МАЛЕЕВА
АЛЕВТИНА ИГОРЕВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ(V)
И ВИСМУТА(V) С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2020

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель: **Гущин Алексей Владимирович,**
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского», профессор кафедры органической химии

Официальные оппоненты: **Егорова Ирина Владимировна,**
доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Благовещенский
государственный педагогический университет», доцент,
заведующий кафедрой химии, профессор кафедры химии

Салин Алексей Валерьевич,
кандидат химических наук, Казанский Федеральный
университет, доцент кафедры элементоорганических и
высокомолекулярных соединений Химического института
им. А.М. Бутлерова

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2020 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1059> и в библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы просьба присылать на адрес: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, ННГУ, Ученому секретарю совета Д 999.130.02 проф. Гущину А.В., gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор

А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Карбоксилаты и дикарбоксилаты Sb(V) и Bi(V) легко получают, хорошо растворяются в органических растворителях, термически стабильны, устойчивы к влаге и кислороду воздуха. Они находят применение в тонком органическом синтезе как реагенты окисления спиртов и гликолей, О-, С-, N-фенилирования спиртов, фенолов, кетонов, аминов, для получения лекарственных препаратов, биоцидных полимеров. Актуальным является исследование синтеза производных сурьмы и висмута с непердельными карбоновыми кислотами в плане возможности использования их для получения прозрачных металлодержащих пластика, защитных металлодержащих органических стекол.

Степень разработанности темы. Синтетические методики получения дикарбоксилатов трифенилсурьмы и -висмута ранее были разработаны, но круг известных непердельных карбоксилатов этих металлов был ограничен несколькими акрилатами, метакрилатами и винилбензоатами. Свойства полученных на их основе полимеров практически не были исследованы из-за их плохой растворимости.

Цель работы и задачи. Получить ряд новых карбоксилатных и дикарбоксилатных производных сурьмы(V) и висмута(V) с непердельными карбоновыми кислотами, установить их строение. На примере кротонатов оценить устойчивость при нагревании и облучении, исследовать возможность получения на их основе металлодержащих прозрачных ПММА и полистирола.

Научная новизна и теоретическая значимость. Получено 13 новых дикарбоксилатных $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ сурьмы и висмута с непердельными карбоновыми кислотами (кротоновой, коричной, *мета*-нитрокоричной, *пара*-метоксикоричной, фурилакриловой, сорбиновой, винилуксусной) с выходами 40-90%. Установлено, что полученные МОС имеют искаженное тригонально-бипирамидальное или тетрагонально-пирамидальное строение. Выявлены структурные отличия соединений висмута и сурьмы по эффективности бидентатного связывания карбоксилатных лигандов с металлом, по характеру взаимного расположения двойных связей $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Показано, что при нагревании дикротоната трифенилвисмута плавление сопровождается восстановительным распадом $\text{Bi(V)} \rightarrow \text{Bi(III)}$ с выделением фенилкротоната, тогда как дикротонат трифенилсурьмы является плавится без разложения. Установлено, что при действии рассеянного света дикарбоксилаты трифенилвисмута в отличие от аналога сурьмы подвергается фоторазложению, а образующиеся фенильные радикалы фиксируются спиновыми ловушками и вызывают полимеризацию мономеров (ММА, стирол). Полимеризацией ММА и стирола с добавками дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута получены прозрачные

металлосодержащие органические стекла, проявляющие рентгенопоглощающие свойства. Эффективность поглощения пропорциональна концентрации МОС в полимере и возрастает от Sb к Bi.

Практическая значимость работы.

Предложенные конкретные методики синтеза новых МОС имеют практическую ценность для металлоорганического синтеза. Методики получения Sb, Bi-содержащих полимеров могут иметь практическое значение для изготовления металлонаполненных органических стекол, обладающих прозрачностью и рентгенозащитными свойствами, получения полимерных фоторезистов.

Методология и методы исследования. Для очистки и подготовки исходных органических реагентов и растворителей применяли стандартные методики препаративной органической и металлоорганической химии. Для установления строения синтезированных металлоорганических соединений и полимеров применялись современные физико-химические методы, такие как ^1H , ^{13}C ЯМР, ЭПР, ИК, УФ-спектроскопия, газовая и гель-проникающая жидкостная хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, РСА, а также СН анализ.

Положения, выносимые на защиту. Выбор условий синтеза новых дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы (трифенилвисмута) с непердельными кислотами, модернизация известных методов; влияние строения полученных МОС на параметры ИК, ЯМР спектров, на устойчивость к действию тепла и света, на скорость полимеризации метилметакрилата и стирола, на условия получения сурьма- и висмутсодержащих прозрачных полимеров, на поглощение рентгеновского излучения полученными полимерными материалами.

Степень достоверности и апробация результатов. Структура и состав синтезированных в работе соединений подтверждены современными методами физико-химического анализа: ЯМР, ЭПР, ИК, УФ-спектроскопия, хроматография, масс-спектрометрия, РСА. По теме диссертационной работы опубликованы 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 27 тезисов докладов. Основные результаты докладывались и обсуждались на международных конференциях «Mendeleev 2015» (Санкт-Петербург, 2015), «XX International conference on chemical thermodynamics in Russia» (Н. Новгород, 2015); «Химия элементарноорганических соединений и полимеров» (Москва, 2014); XIX-XXI всероссийских конференциях молодых ученых химиков (Нижний Новгород, 2016-2018); II Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2017).

Личный вклад автора состоит в анализе и систематизации литературных данных по теме исследования, в постановке химических реакций, в расшифровке данных ЯМР, РСА, ХМС, ЭПР, съемке и

расшифровке УФ, ИК, ГЖХ спектров продуктов, в обработке, анализе и систематизации полученных результатов, в подготовке тезисов и презентаций докладов на конференциях, в написании статей совместно с соавторами. Автор выражает благодарность ассистенту физического факультета ННГУ к.х.н. П.В. Андрееву за выполнение и интерпретацию результатов РСА соединений и сотрудниками ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН к.х.н. М.А. Самсонову, Е.В. Баранову, А.В. Черкасову, декану химического факультета ННГУ д.х.н. А.В. Князеву и ассистенту физического факультета ННГУ к.х.н. П.В. Андрееву за эксперименты по рентгенопоглощению полимеров, с.н.с. НИИ химии ННГУ к.х.н. В.И. Фаерману за регистрацию хромато-масс-спектров, н.с. ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой и к.х.н. Т.А. Ковылиной, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ д.х.н., профессору С.Д. Зайцеву, аспиранту Е.Ю. Полозову за выполнение анализов полимеров методом ГПХ, с.н.с. ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН д.х.н. В.А. Куропатову за регистрацию ЭПР спектров, доценту, к.х.н. Ю.Б. Малышевой, аспирантам химического факультета Е.С. Щегравиной, Ю.А. Грачевой за регистрацию спектров ЯМР, инженеру НГПУ им. К. Минина И.П. Курбатовой за выполнение СН-анализа металлоорганических соединений, н.с. ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН к.х.н. Р.С. Ковылину за помощь в проведении экспериментов по изучению кинетики фотополимеризации, зав. кафедрой физической химии ННГУ д.х.н., профессору А.В. Маркину за проведение анализов методом ДСК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и состоит из введения, глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 141 ссылку. Работа содержит 27 таблиц и 37 рисунков, 16 приложений.

Соответствие диссертации паспортам специальности. Полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1 (синтез, выделение и очистка новых соединений), п.6 (выявление закономерностей типа «структура – свойство») и п.7 (выявление практически важных свойств элементоорганических соединений) паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез и анализ металлоорганических соединений Sb(V) и Bi(V)

1.1. Синтез дикарбоксилатов трифенилсурьмы (висмута)

Синтез дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута осуществляли одностадийным методом исходя из трифенилсурьмы

(трифенилвисмута), *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода и карбоновых кислот по схеме 1:



Где M = Sb, Bi; R¹ = H, *t*-Bu; R² = CH=CHCH₃, CH=CHPh, CH=CHC₆H₄NO₂-*m*, CH=CHC₆H₄OMe-*p*, CH=CHC₄H₃O, CH=CHCH=CHCH₃, CH₂CH=CH₂

В качестве кислот использовали непредельные карбоновые кислоты в соответствии с поставленной задачей применения полученных металлоорганических соединений для получения металлосодержащих полимеров. Простейшие коммерчески доступные акриловая и метакриловая кислоты были использованы до начала нашей работы¹. Аналогами их являются использованные α,β-непредельные кислоты, такие как кротоновая (бутен-2-овая, MeCH=CHCOOH), коричная (3-фенилпропен-2-овая, PhCH=CHCOOH), ее производные *мета*-нитрокоричная (*m*-NO₂C₆H₄CH=CHCOOH), *пара*-метоксикоричная (*p*-MeOC₆H₄CH=CHCOOH), гетероциклический аналог фурилакриловая [3-(фурил-2)пропен-2-овая C₄H₃OCH=CHCOOH], винилуксусная (бутен-3-овая, CH₂=CHCH₂COOH). Наряду с ними использована сорбиновая кислота (гексадиен-2,4-овая, MeCH=CHCH=CHCOOH), содержащая две сопряженные двойные C=C связи в α,β- и γ,δ-положениях к карбоксильной группе. В табл. 1 и на рис 1 представлены полученные производные трифенилсурьмы(V) и трифенилвисмута(V) с непредельными карбоновыми кислотами. Среди них 13 соединений получены и описаны впервые (I, III-XIII), а соединение II было известно, но синтезировано другим методом и подробно не изучено².

Таблица1.

**Исследуемые дикарбоксилаты триарилсурьмы и трифенилвисмута
Ar₃M(O₂CR)₂**

Название и шифр	Исходные реагенты	Выход, %	Т.пл., °C
I Дикротонат трифенилсурьмы	Ph ₃ Sb, MeCH=CHCOOH, H ₂ O ₂	69	153
II Дициннамат трифенилсурьмы	Ph ₃ Sb, PhCH=CHCOOH, H ₂ O ₂	86	197

¹ Гуцин, А.В. / А.В. Гуцин, Л.К. Прыткова, Д.В. Шашкин, В.А. Додонов, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, А.С. Шавырин, В.И. Рыкалин // Вестник ННГУ. Серия химия. – 2010. - №3(1) - С. 95. Гуцин, А.В. / А.В. Гуцин, Д.В. Шашкин, Л.К. Прыткова, Н.В. Сомов, Е.В. Баранов, А.С. Шавырин, В.И. Рыкалин // ЖОХ. – 2011. - Т. 81. - № 3. - С. 397.
² Шарутин, В.В. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, В.К. Бельский // ЖОХ. - 1997. Т. 67. - № 9. - С. 1536.

III Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, m\text{-NO}_2\text{-}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	59	193
IV Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, p\text{-MeO-}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	75	169
V Дифурилакрилат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH},$ H_2O_2	71	197
VI Дисорбат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb},$ $\text{MeCH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	86	121
VII Ди(винилацетат) трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH},$ H_2O_2	63	99
VIII Дикротонат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{MeCH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	73	153*
IX Дициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{PhCH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	90	176*
X Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, m\text{-}$ $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	58	167*
XI Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, p\text{-MeO-}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	80	165*
XII Дифурилакрилат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	68	161*
XIII Дисорбат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{MeCH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH},$ $t\text{-BuOOH}$	40	127*
XIV Ди(винилацетат) трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH},$ $t\text{-BuOOH}$	60	131*
XV Дициннамат-три- <i>пара</i> - толилсурьмы	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH},$ H_2O_2	65	192

Примечание: * Плавление с разложением

На выбор растворителя реакции окислительного присоединения влияют такие факторы, как природа металла, строение пероксида и карбоновой кислоты. Взаимодействие трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами с участием пероксида водорода проводили, как правило, в смеси диэтилового эфира и изопропилового спирта. К раствору трифенилсурьмы и карбоновой кислоты в минимальном количестве диэтилового эфира добавляли раствор пероксида водорода в изопропиловом спирте при охлаждении на водяной бане. Выпадение кристаллов как правило начиналось уже через 10 минут. Реакционную смесь выдерживали в течение суток, после чего отделяли продукт фильтрованием.

Реакции с фурилакриловой и коричневыми кислотами, не растворимыми в эфире, проводили в ТГФ, а пероксид водорода заменяли на *трет*-бутилгидропероксид.

В синтезах на основе трифенилвисмута в отличие от трифенилсурьмы всегда использовали в качестве окислителя *трет*-бутилгидропероксид, в ряде случаев – безводный эфирный раствор пероксида водорода, но не пергидроль из-за возможности гидролиза соединений висмута. Растворителем служит эфир. Применение изопропилового спирта в качестве компонента растворителя недопустимо, т.к. получающиеся соединения Bi(V) могут окислять спирты до соответствующих карбонильных соединений.

1.2. Синтез карбоксилатов тетрафенилсурьмы

Синтез карбоксилатов тетрафенилсурьмы осуществляли из пентафенилсурьмы и карбоновой кислоты по следующему уравнению:



где R = CMe=CH₂, CH=CHCH₃

В качестве растворителя использовали толуол. Синтез проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона.

1.3. Анализ дикарбоксилатов Sb(V) и Bi(V)

Все полученные производные сурьмы(V) и висмута(V) исследованы методами ИК, ЯМР, УФ спектроскопии, некоторые из них подтверждены элементным анализом, а 11 соединений методом РСА.

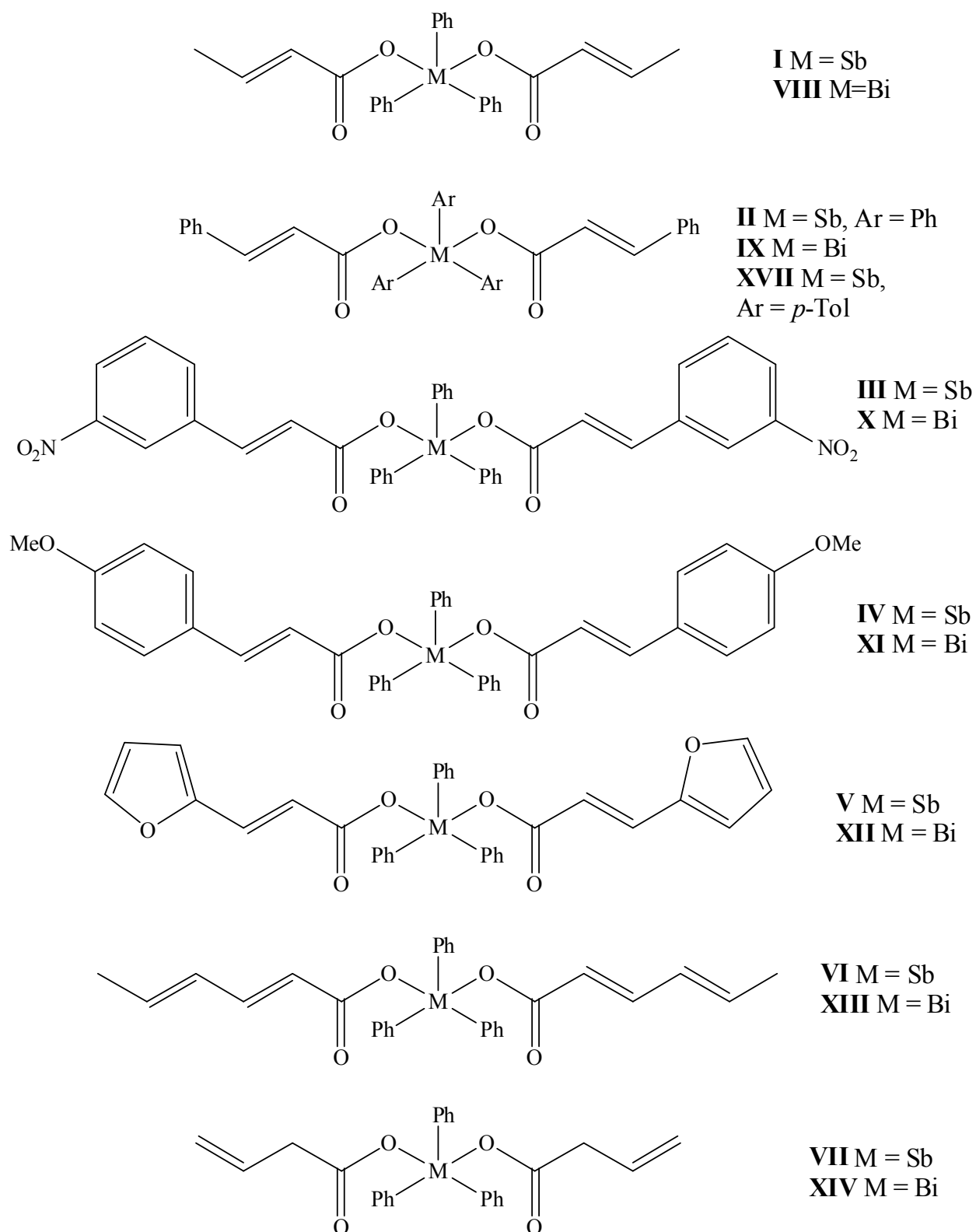
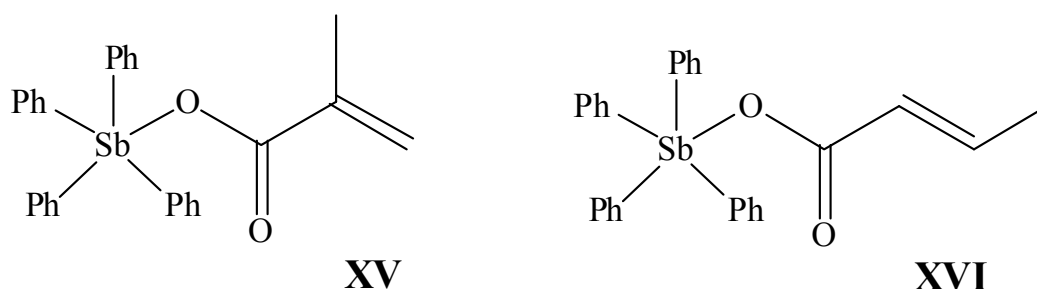


Рис. 1. Дикарбоксилатные комплексы сурьмы и висмута I-XVII

Таблица 2.

Исследуемые карбоксилаты тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{M}(\text{O}_2\text{CR})$

Название и шифр	Исходные реагенты	Выход, %	Т.пл., °C
XV Метакрилат тетрафенилсурьмы	Ph_5Sb , $\text{CH}_2=\text{CMeCOOH}$	87	139
XVI Кротонат тетрафенилсурьмы	Ph_5Sb , $\text{MeCH}=\text{CHCOOH}$	88	127

Рис. 2. Карбоксилатные комплексы сурьмы **XV**, **XVI**1.3.1. Рентгеноструктурный анализ дикарбоксилатов Sb(V) и Bi(V)

Нами изучено строение ранее неизвестных дикарбоксилатов трифенилсурьмы (**I–VI**) и трифенилвисмута (**VIII, IX, X**), а также карбоксилатов тетрафенилсурьмы (**XV, XVI**) для которых были выращены монокристаллы. В качестве растворителя для кристаллизации как правило использовали смесь бензола и петролейного эфира. Соединения сурьмы образуют монокристаллы достаточного размера легче, чем соединения висмута.

Для описания координационного окружения атома металла использован параметр τ (таблица 3). В комплексе **V** координационное окружение атома сурьмы имеет искажённую тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными кольцами в экваториальной плоскости (рис. 3а), в то время как в дикарбоксилатах трифенилсурьмы **IV** и трифенилвисмута **VIII–X** сильно искажённую тетрагонально-пирамидальную с карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости (рис. 3б). В остальных комплексах **I–III, VI** координация является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной.

В карбоксилатах тетрафенилсурьмы **XV** и **XVI** атом сурьмы имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с тремя атомами кислорода трех фенильных колец и атомом кислорода метакрилатного или кротонатного лиганда в основании и атомом углерода четвертого фенильного кольца в вершине пирамиды (рис. 3в).

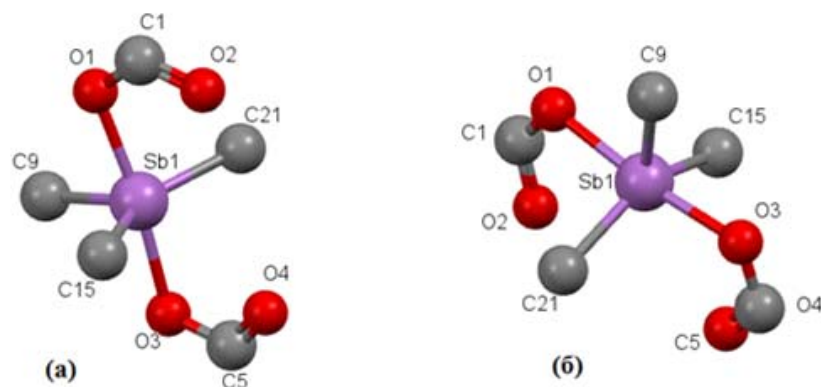


Рис. 3. Тригонально-бипирамидальная (а) и тетрагонально-пирамидальная (б) конфигурация фрагмента структуры дикарбоксилатов трифенилсурьмы, тетрагонально-пирамидальная конфигурация фрагмента структуры карбоксилатов тетрафенилсурьмы (в)

Таблица 3.

Характеристики молекулярной кристаллической структуры дикарбоксилатов трифенилсурьмы (висмута)

$\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$	$d\text{M}-\text{O1}(\text{O3})^1$	$d\text{M}---\text{O2}(\text{O4})^1$	$\varphi(\text{O1}-\text{M}-\text{O3})^2$	τ
I	2.104 (16) 2.151 (16)	2.768 (2) 2.806 (2)	176.03 (7)	0.50
II	2.154 (10) 2.154 (10)	2.627 (2) 2.627 (2)	176.55 (5)	0.49
III	2.163 (7) 2.163 (7)	2.583 (2) 2.583 (2)	178.00 (4)	0.51
IV	2.105(11) 2.124 (11)	2.937 (1) 2.900 (1)	173.07 (4)	0.41
V	2.118 (15) 2.115 (15)	3.060 (2) 2.987 (2)	172.81 (4)	0.62
VI	2.115(9) 2.123 (9)	2.869 (2) 2.870 (1)	172.18 (6)	0.51
VIII	2.283(3)	2.787(3)	172.64 (9)	0.40

	2.309 (2)	2.734 (3)		
IX	2.311 (11) 2.311 (11)	2.690 (11) 2.690 (11)	175.25(5)	0.34
X	2.289(3) 2.296 (3)	2.798(3) 2.825(3)	169.49 (18)	0.43
XII	2.296 (4) 2.319(4)	2.748(5) 2.751 (4)	174.52 (14)	0.42
XV	2.218 (1)	2.878 (1)	-	0.46
XVI	2.249 (1)	2.760 (1)	-	0.41

¹ Длина связи, Å.

² Угол, град.

Аксиальный угол (O1–M–O3) в соединениях составляет 169-178°, что несколько меньше теоретического развернутого угла 180°. Это свидетельствует об искажении конфигурации. В дикротонате и дициннамате трифенилсурьмы искажение больше, чем для соответствующих дикарбоксилатов висмута. И это согласуется с возрастанием радиуса атома от Sb к Bi и уменьшением стерических затруднений. Также стерическим эффектом объясняется наличие большего искажения полиэдра для более объемных циннаматных групп по сравнению с меньшими кротонатными группами в случае Bi и особенно у Sb.

В ряду дициннаматов трифенилсурьмы увеличение донорной силы заместителей в ароматическом фрагменте (O₂NC₆H₄<Ph<MeOC₆H₄) приводит к увеличению искажения, при этом отклонение от 180° возрастает для тех же групп соответственно в ряду 2.00°<3.45°<6.93°.

Атомы металлов связаны не только σ-связями с аксиальными атомами кислорода O1 и O3, которые являются прочными и короткими (2.1041-2.1626Å), но также имеют дополнительную координацию донорно-акцепторного типа с карбонильными атомами кислорода O2 и O4, которые находятся на значительно больших расстояниях от атома сурьмы 2.583-3.060Å, но эти расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3.70Å). Следовательно, атом сурьмы расширяет координационное число от 5 до 7.

В исследованных комплексах висмута аналогично кроме коротких контактов Bi-O1 и Bi-O3 (2.283-2.3109Å) имеют место координационные связи Bi-O2 и Bi-O4 (2.6904-2.787Å), что также меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3.80Å). Для исследованных дикарбоксилатов трифенилвисмута наблюдается более ярко выраженный бидентатный характер связывания с кислотными остатками. Об этом свидетельствует более низкое значение разностей длин связей *l*(M–O4)–*l*(M–O3) и *l*(M–O2)–*l*(M–O1), среднее значение которых по табл. 3 составляет 0.451Å для МОС висмута, в то время как для МОС сурьмы – 0.669Å.

Анализ взаимного расположения молекул кротонатов сурьмы и висмута Ph₃M(O₂CCH=CHCH₃)₂ в кристаллах показал наличие тесных

межмолекулярных контактов двойных связей $C=C$ ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул друг с другом (расстояния между $C=C$ связями составляют 3.665 и 3.648 Å для сурьмы и висмута соответственно). В этом отношении исследуемые соединения схожи с акрилатами и метакрилатами, имеющими такие контакты (3.64 и 3.67 Å соответственно, рис. 4). В противоположность этому у остальных исследованных дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута подобные контакты не наблюдаются, и расстояния превышают 5 Å.

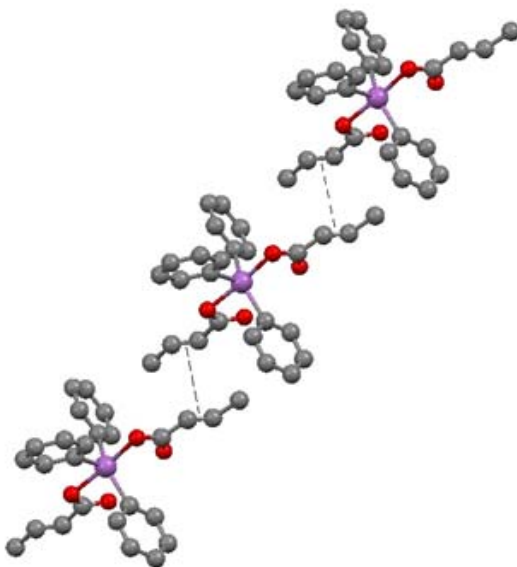


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле дикротоната трифенилсурьмы I

Таким образом, рентгеноструктурным анализом установлено кристаллическое строение полученных карбоксилатов тетрафенилсурьмы, дикарбоксилатов трифенилсурьмы и -висмута, причем в зависимости от металла и органического радикала карбоксилатные группы в разной степени координируются на металл обоими атомами кислорода.

1.2.2. ЯМР спектроскопия дикарбоксилатов $Sb(V)$ и $Bi(V)$

Для всех вновь полученных дикарбоксилатов трифенилсурьмы (висмута) и карбоксилатов тетрафенилсурьмы в спектрах 1H ЯМР в области слабого поля ($\delta=7.30-8.30$ м.д.) наблюдаются сигналы протонов фенильных групп, связанных с атомом металла, при этом в соединениях сурьмы в отличие от висмута сигналы *пара*- и *мета*- протонов фенильных колец накладываются друг на друга. В области более сильного поля ($\delta=5.00-7.00$ м.д.) имеются сигналы протонов, связанных с атомом углерода двойной связи непредельной карбоновой кислоты $HC=C$. В области сильного поля

присутствуют сигналы протонов метильных фрагментов кротонатной, *n*-метоксициннаматной и сорбатной групп ($\delta=1-3$ м.д.).

Установлено, что соотношение интегральной интенсивности протонов фенильных групп и карбоксилатных групп в спектрах ^1H ЯМР соответствует теоретическому, что свидетельствует об отсутствии в продуктах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ примесей оксидов Ph_3MO и бис-оксидов $[\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})]_2\text{O}$, которые могут образоваться в реакции окислительного присоединения параллельно целевым продуктам либо в результате их гидролиза. Также в спектрах продуктов не наблюдалось наличие сигналов, соответствующих примесям свободных кислот.

В спектрах ^{13}C ЯМР наблюдаются три области сигналов атомов углерода групп COO (170-174 м.д.), групп $\text{HC}=\text{C}$ (121-161 м.д.) в карбоксильных и фенильных лигандах и алкильных фрагментах (17-19 м.д.)

1.2.3. ИК спектроскопия дикарбоксилатов Sb(V) и Bi(V)

Данные ИК спектроскопии использованы для подтверждения чистоты полученных соединений и для выяснения типа связывания металла с карбоксилатным лигандом.

В ИК спектрах исследованных соединений $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ и $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})$ присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Sb}-\text{C}$ и $\text{Bi}-\text{C}$ в области 459-463 и 445-449 cm^{-1} соответственно, валентных колебаний связей $\text{Sb}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{O}$ в области 565-606 и 552-587 cm^{-1} соответственно. Очевидно, что колебания связей у атома сурьмы смещены в более высокочастотную область по сравнению с колебаниями у атома висмута, что объясняется большей массой атома висмута. Кроме этого в спектрах присутствуют полосы поглощения валентных колебаний кратной связи $\text{C}=\text{C}$ в остатках непредельных карбоновых кислот 1635-1651 cm^{-1} , симметричных (1321-1369 cm^{-1}) и асимметричных (1546-1832 cm^{-1}) валентных колебаний группы COO группы, валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ при арильной группе (3048-3069 cm^{-1}), валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ при кратной связи $\text{C}=\text{C}$ в остатках непредельных карбоновых кислот (2913-2957 cm^{-1}).

Сравнение положения сигналов симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксилатной группы (таблица 4) использовано нами для выяснения типа связывания металла с карбоксилатным лигандом.

Таблица 4.

Основные валентные колебания дикарбоксилатных производных типа $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$, см^{-1}

R	Sb			Bi		
	$\nu^s_{\text{C=O}}$	$\nu^a_{\text{C=O}}$	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$	$\nu^s_{\text{C=O}}$	$\nu^a_{\text{C=O}}$	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$
CH=CHMe	1334	1632	298	1355	1558	203
CH=CHPh	1367	1580	213	1369	1546	177
CH=CHC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	1355	1611	256	1360	1614	256
CH=CHC ₆ H ₄ MeO- <i>p</i>	1325	1601	276	1341	1603	262
CH=CHC ₄ H ₃ O*	1321	1603	282	1340	1559	219
CH=CHCH=CHMe	1334	1632	298	1354	1559	205
CH ₂ -CH=CH ₂	1320	1641	321	1362	1600	238

* фурил-2

Известно, что чем больше разница $\Delta\nu_{\text{C=O}}$, тем больше выражено моодентатное связывание металла с остатком карбоновой кислоты, а чем меньше значение $\Delta\nu_{\text{C=O}}$, тем больше выражено бидентатное связывание³. Для соединений сурьмы, из которых выращены монокристаллы, ряд увеличения бидентатного связывания сурьмы по данным ИК в целом совпадает с рядом, полученным из результатов РСА. Для соединений же висмута, мало охарактеризованных РСА в связи с трудностью выращивания монокристаллов, результаты ИК спектроскопии представляют единственную возможность выяснения дентатности карбоксилатной группы.

2. Сравнение устойчивости дикротонатов трифенилсурьмы (висмута) при нагревании и облучении

Измерение температуры плавления синтезированных дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута в открытом капилляре показало значения 153°C. При этом если соединение сурьмы стекает в прозрачную

³ Kumar, I. / I. Kumar, P. Bhattacharya, K.H. Whitmire // Organometallics. – 2014. – V. 33. – No. 11. - P. 29069.

бесцветную каплю, то соединение висмута во время плавления приобретает коричневую окраску и не дает полного стекания.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что при нагревании дикротоната трифенилвисмута на кривой теплоемкости наблюдается интенсивный сигнал эндотермического эффекта плавления в области выше 370K, переходящий в экзотермический сигнал (рис. 5, кривая 1). В отличие от него диметакрилат трифенилвисмута, как известно, при 385K разлагается или полимеризуется, минуя плавление, что подтверждено наличием только экзотермического сигнала.

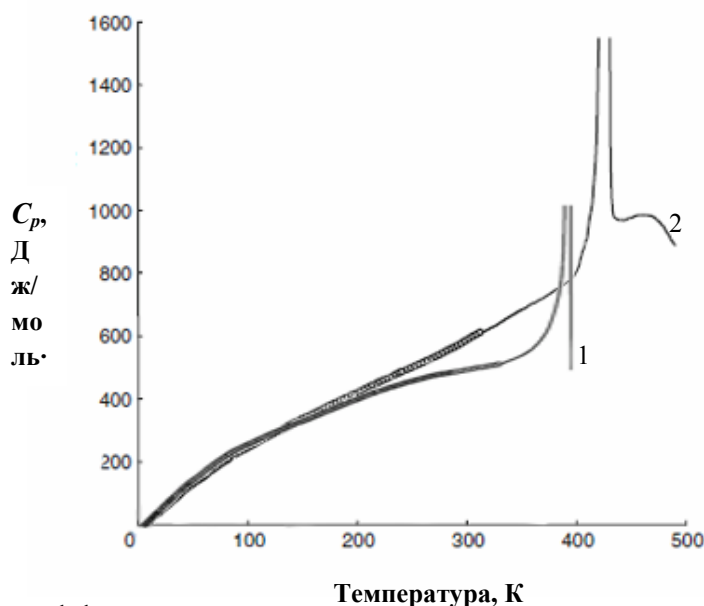


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии дикротоната трифенилвисмута (кривая 1) и дикротоната трифенилсурьмы (кривая 2)

Термогравиметрический анализ дикротоната трифенилвисмута показал, что в этом температурном интервале происходит потеря массы, составляющая 2% при 408K и резко возрастающая до 6% при 415K (рис. 6, кривая 1). Следовательно, плавление дикротоната трифенилвисмута сопровождается его разложением с образованием летучих продуктов.

В отличие от дикротоната трифенилвисмута аналогичное производное сурьмы проявляло более высокую термическую стабильность. На кривой теплоемкости наблюдался интенсивный сигнал эндотермического эффекта плавления начинался с температуры 400K (рис. 5, кривая 2). Потеря массы образцом также имела место, однако величина 2% была достигнута лишь к 430K, дальнейший рост ее протекал медленно (рис. 6, кривая 2). Таким образом, дикротонат трифенилсурьмы в отличие от дикротоната трифенилвисмута плавится при более высокой температуре и до 510K

практически не разлагается, что объясняется более высокой энергией связи Sb-C и Sb-O по сравнению со связями Bi-C и Bi-O.

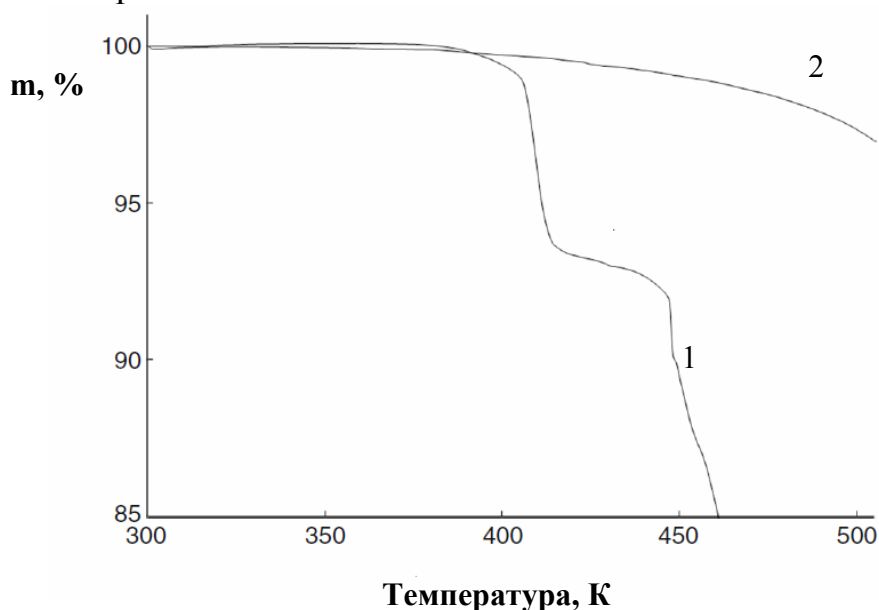
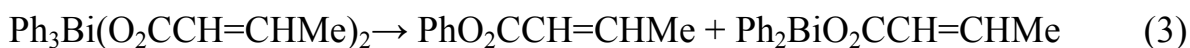


Рис. 6. Термогравиметрические кривые потери массы при разложении дикротоната трифенилвисмута (кривая 1) и дикротоната трифенилсурьмы (кривая 2)

Состав летучих продуктов был нами установлен специальными опытами термического разложения дикротоната трифенилвисмута без растворителя в Н-образной вакуумированной ампуле с отводом, охлаждаемым жидким азотом (155°C, 20 ч). В результате реакции выделен фенилкротонат с выходом 84% и бензол с выходом 29% в расчете на 1 моль исходного МОС. В качестве твердых продуктов найдены трифенилвисмут (28%) и смесь, содержащая гидроксиды и кротонаты висмута, полимерные вещества.

Очевидно, в условиях реакции дикротонат трифенилвисмута претерпевает восстановительное разложение с отщеплением фенилового эфира кротоновой кислоты.



Трифенилвисмут получается при диспропорционировании несимметричных соединений Bi(III), а бензол при гидролизе их:



где $\text{HX} = \text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHMe}$

Непрореагировавшего дикротоната трифенилвисмута не обнаружено, что свидетельствует о его частичной полимеризации до нерастворимых неплавких продуктов.

Исследование фотораспада МОС висмута в присутствии спиновых ловушек

Нами обнаружено, что раствор дикротоната трифенилвисмута в ММА при хранении на свету при комнатной температуре может полимеризоваться и затвердевать. В связи с этим был исследован распад дикротоната трифенилвисмута и других МОС Bi(V,III) на рассеянном свету в дегазированных запаянных ампулах в присутствии 2-метил-2-нитропропана (МНП) или С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН) (таблица 5).

Таблица 5

Результаты ЭПР исследования фотораспада МОС Bi в присутствии спиновых ловушек

Соединение	Растворитель	Радикал	ФБН			МНП			
			a _N , Э	a _H , Э	g	a _N , Э	a _{H1} , Э	a _{H2} , Э	g
Ph ₃ Bi(O ₂ CCH=CHMe) ₂	Бензол	Ph•	14.4	2.2	2.0059	12.3	0.85	1.8	2.0056
	Толуол	Ph•	14.4	2.2	2.0060	-	-	-	-
Ph ₃ Bi(O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₂	Бензол	Ph•	14.4	2.2	2.0058	11.9	0.93	1.86	2.0056
	Толуол	Ph•	14.4	2.16	2.0058	11.8	0.94	1.88	2.0067
Ph ₃ Bi(O ₂ CEt) ₂	Бензол	Ph•	-	-	-	11.8	0.93	1.67	2.0053
	Толуол	Ph•	14.4	2.2	2.0060	-	-	-	-
Ph ₃ BiCl ₂	Бензол	Ph•	14.4	2.2	2.0059	12.5	0.9	1.9	2.0060
	Толуол	Ph•	14.4	2.2	2.0060	-	-	-	-
	ММА	Ph•	14.5	2.9	2.0060	-	-	-	-
Ph ₃ Bi	Бензол	Ph•	14.3	2.18	2.0054	-	-	-	-
	Толуол	Ph•	14.4	2.19	2.0061	-	-	-	-
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CHMe) ₂	Бензол*	t-Bu•	-	-	-	15.4	-	-	2.0060
Ph ₃ SbCl ₂	Толуол*	Ph•	14.4	2.16	2.0057	-	-	-	-
Ph ₃ Sb	Толуол*	Ph•	14.1	2.17	2.0058	-	-	-	-

* УФ свет

При этом зафиксированы аддукты фенильных радикалов PhN(O•)Bu-*t* и Ph₂CHN(O•)Bu-*t* соответственно:



Следует отметить, что в отсутствие света распада висмуторганических соединений не наблюдалось, а при облучении УФ лампой интенсивность

сигнала возрастала более чем в 1000 раз, по сравнению с распадом на рассеянном свете.

Факт инициирования полимеризации МОС висмута под действием света может иметь ценность для создания металлосодержащих полимеров и фоторезистов.

В отличие от описанных выше висмуторганических соединений производные Sb стабильны на рассеянном свете и только при УФ облучении образуют радикальные спин-аддукты в присутствии ФБН (таблица 5).

3. Получение Sb- и Bi-содержащих полимеров

Согласно ранее проведенным исследованиям акрилатные лиганды в диакрилате трифенилсурьмы сшивают макромолекулярные цепи ММА, образуя полимер, не растворимый в органических растворителях⁴.

Производные кротеновой кислоты должны отличаться от акрилатов меньшей активностью в полимеризации и не должны приводить к сшивке макромолекул. В качестве мономеров были использованы стирол и метилметакрилат как доступные мономеры, используемые для получения прозрачных органических стекол.

Блочная полимеризация осуществлялась в дегазированных ампулах в присутствии пероксида бензоила при 60°C. В случае использования добавок дикротоната трифенилсурьмы были получены прозрачные бесцветные полимерные блоки, если же использовали дикротонат трифенилвисмута, стекла окрашивались в бледно-желтый цвет, зависящий от содержания МОС в полимере (рис. 7).



Рис. 7. Образцы таблеток ПММА, содержащего 5% дикротоната трифенилсурьмы (слева) и 5% дикротоната трифенилвисмута (справа)

Как и ожидалось, полученные полимеры оказались хорошо растворимы в хлороформе и дихлорметане.

⁴ Додонов, В.А. / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // Вестник ННГУ. Серия химия. - 2004. - № 1. - С. 86.

Для изучения оптических свойств получаемых материалов полимеризацию проводили до глубоких степеней конверсии с использованием дополимеризации при повышенной температуре. Получали прозрачные твердые сурьма- и висмутсодержащие полимеры с содержанием остаточного мономера не более 1%.

Определение молекулярных масс полученных полимеров проводили методом ГПХ. Средневесовые молекулярные массы полученных образцов полиметилметакрилата не превышали 10^6 Да, а полистирола – 10^4 Да. Коэффициент полидисперсности для ПММА колеблется от 3 до 5, для полистирола – от 2 до 3, что указывает на свободно-радикальный характер процесса.

Определение светопропускания металлосодержащих полимеров

Исследование светопропускания образцов металлосодержащих ПММА и полистирола проводили при помощи УФ спектроскопии пленок толщиной 0.1 мм, полученных из раствора полимера, в области 200-900 нм (рис. 8, 9).

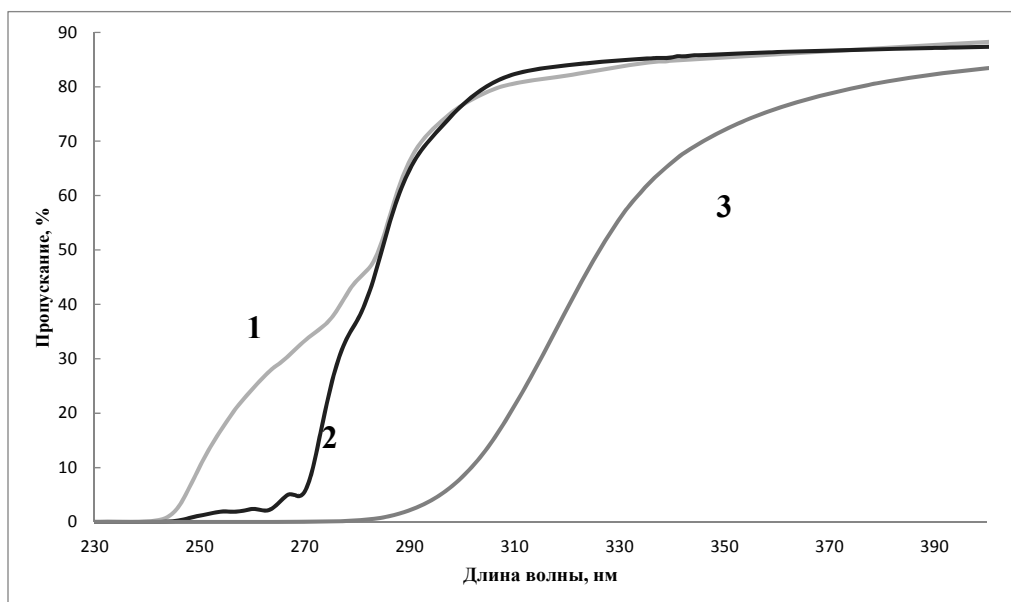


Рис. 8. Светопропускание ПММА, содержащего дикротонаты трифенилсурьмы (I) и висмута (VII): 0% МОС (кривая 1), 5% соединения I (кривая 2), 5% соединения VII (кривая 3).

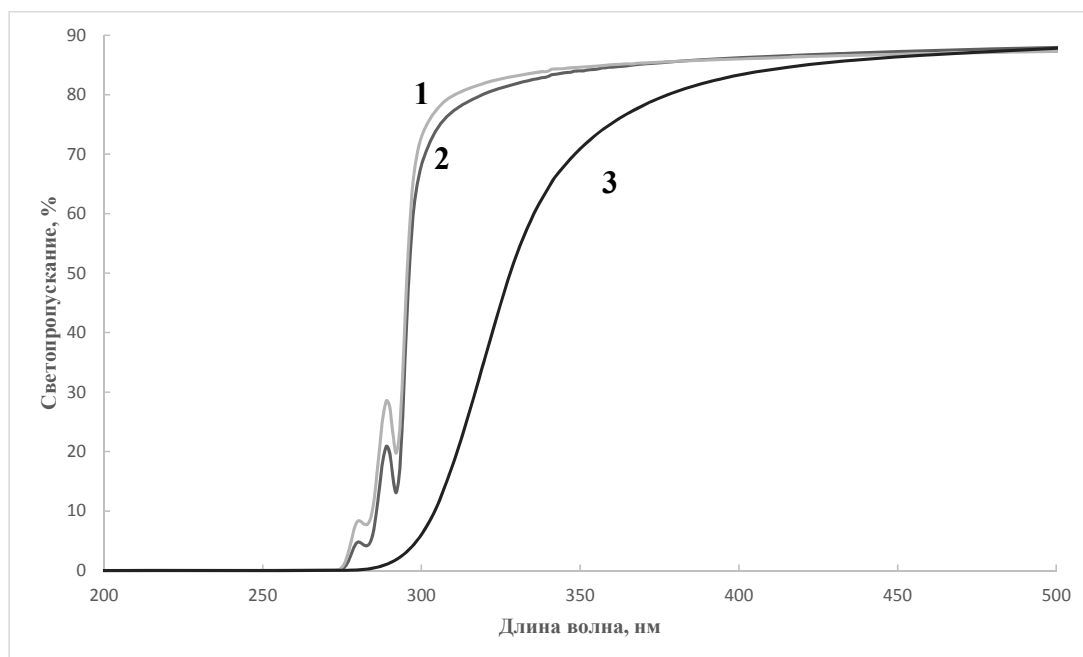


Рис. 9. Светопропускание полистирола, содержащего дикротонаты трифенилсурьмы (I) и висмута (VII): 0% МОС (кривая 1), 5% соединения I (кривая 2), 5% соединения VII (кривая 3).

Добавки дикротоната трифенилсурьмы мало влияют на светопропускание полимеров, а добавки дикротоната трифенилвисмута заметно снижают его, сдвигая спектр пропускания в длинноволновую область. При этом заметно наличие желтого окрашивания полимера соединениями висмута.

Определение поглощения рентгеновского излучения металлосодержащим ПММА

Для исследования поглощения рентгеновского излучения из полимерных образцов (ПММА и полистирол с добавками дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута) изготавливали таблетки толщиной 5.34 ± 0.20 мм и анализировали на рентгеновском дифрактометре при одном и том же режиме работы рентгеновской трубки путем определения массового коэффициента поглощения относительно полистирола μ/μ_0 . Как видно из рис. 13, массовый коэффициент поглощения увеличивается линейно с возрастанием содержания МОС в полистироле. Дикротонат трифенилвисмута показал более высокое поглощение рентгеновского излучения в сравнении с соединением сурьмы. Аналогичная закономерность получена при анализе образцов металлосодержащего ПММА.

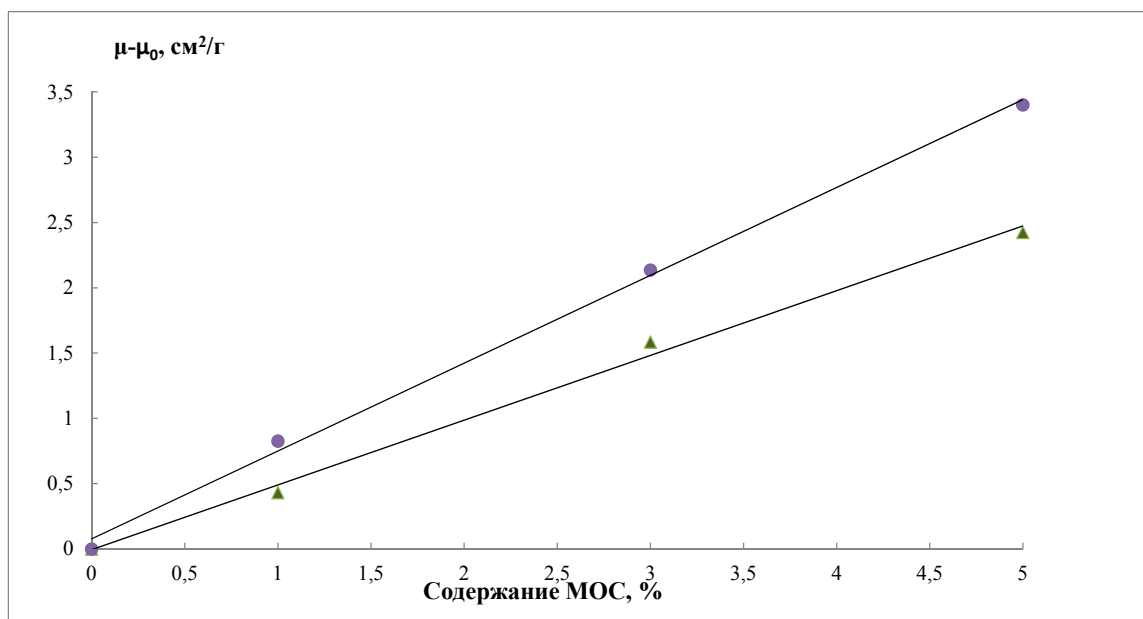


Рис. 13. Зависимость эффективности поглощения рентгеновских лучей от содержания дикротоната трифенилсурьмы (кривая 1) и дикротоната трифенилвисмута (кривая 2) в образцах полистирола (μ и μ_0 - массовые коэффициенты поглощения металлосодержащего полистирола и контрольного полистирола).

Полимеризация MMA в присутствии Bi-содержащих фотоинициаторов

Установлено, что фенильные радикалы, образующиеся в результате фотораспада металлоорганических соединений висмута, могут служить эффективными инициаторами радикальной полимеризации мономеров, при этом пероксид бензоила не требуется. Введение 0.5% масс. $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAc})_2$ в MMA обеспечивает получение твердого прозрачного неокрашенного органического стекла на рассеянном свете при комнатной температуре. Добавки гидрохинона и 3,5-дитрет-бутил-*o*-бензохинона оказывают ингибирующее действие.

Кинетика фотополимеризации MMA с добавками дикротоната трифенилвисмута в качестве фотоинициатора (УФ свет лампы DRT-240) изучалась термографическим методом. Полимеризация протекает без индукционного периода (рис. 12), а гель-эффект наблюдается при достижении 45% конверсии. Скорость возрастает с увеличением концентрации МОС.

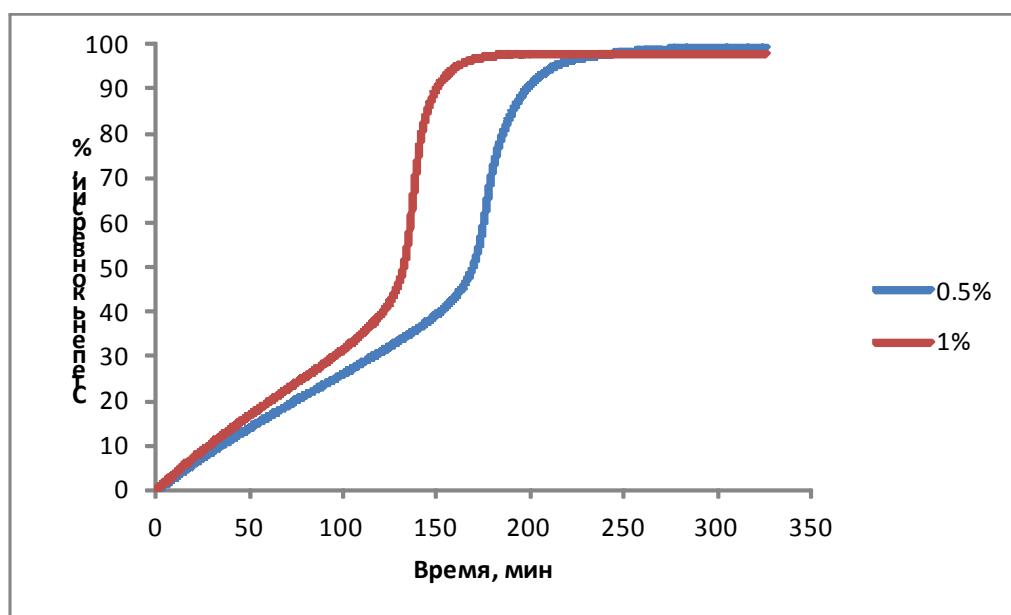


Рис. 12. Зависимость конверсии MMA от времени его фотополимеризации в присутствии 0.5-1% дикротоната трифенилвисмута

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Получено 13 новых дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$, а также 2 карбоксилатных производных тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$ с непредельными карбоновыми кислотами (кротоновой, коричной, *мета*-нитрокоричной, *пара*-метоксикоричной, фурилакриловой, сорбиновой, винилуксусной) с выходами 40-90%.
2. По данным РСА полученные дикарбоксилаты трифенилсурьмы и трифенилвисмута имеют строение искаженной тригональной бипирамиды. Соединения висмута отличаются от соответствующих соединений сурьмы более выраженным бидентатным связыванием карбоксилатных лигандов с металлом. У кротонатов висмута и сурьмы имеются тесные межмолекулярные контакты двойных связей $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных фрагментов соседних молекул. В отличие от этого карбоксилаты тетрафенилсурьмы имеют тетрагонально-пирамидальную конфигурацию.
3. При нагревании дикротоната трифенилвисмута плавление сопровождается восстановительным распадом до фенилкротоната и МОС Bi(III) . Дикротонат трифенилсурьмы является более устойчивым и плавится без разложения.
4. Полимеризацией MMA и стирола с добавками дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута получены прозрачные металлосодержащие органические стекла, проявляющие рентгенопоглощающие свойства. Эффективность поглощения

- пропорциональна концентрации МОС в полимере и возрастает от Sb к Bi.
5. При действии рассеянного света дикарбоксилаты трифенилвисмута в отличие от аналогичных соединений сурьмы подвергаются фоторазложению, и образующиеся фенильные радикалы вызывают полимеризацию ММА, фиксируются спиновыми ловушками (2-метил-2-нитропропан, С-фенил-N-трет-бутилнитрон).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гушин, А.В. Образование нитроксильных радикалов металлоорганическими соединениями Bi(V) в присутствии 2-метил-2-нитропропана и С-фенил-N-трет-бутилнитрона под действием света / А.В. Гушин, О.С. Калистратова, **А.И. Малеева**, В.А. Додонов, Д.Ю. Косов, Д.Н. Емельянов, В.А. Куропатов // ЖОХ. - 2017. - Т. 87. - Вып. 7. - С. 1154-1156.
2. Gushchin, A.V. Decomposition of Triphenylbismuth Dicrotonate in Light in the Presence of 2-methyl-2-nitrosopropane / A.V. Gushchin, O.S. Kalistratova, **A.I. Maleeva**, V.A. Kuropatov // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 51–56.
3. **Малеева, А.И.** Синтез бис(2-гидроксипропаноата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ / **А.И. Малеева**, А.В. Гушин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 60–65.
4. **Малеева, А.И.** Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с неперекрещиваемыми карбоновыми кислотами $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ / А.И. Малеева, А.В. Гушин, О.С. Калистратова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11. - №3. – С. 66-79. DOI: 10.14529/chem190308.
5. Murgin, A.L. X-Ray Diffraction Study of New Organic Compound $n\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$ / L.A. Murgin, T.I. Ovsetsina, **A.I. Maleeva**, P.V. Andreev, N.V. Somov, A.V. Gushchin // Crystallography Reports. – 2020. – V. 65. – Is. 3. – P. 449-452. DOI:10.1134/s1063774520030220.
6. Fukin, G.K. Experimental distribution of electron density in crystals of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2$ complex: the selection of a reference point for the source function in the absence of a bond critical point between atoms / G.K. Fukin, E.V. Baranov, R.V. Rumyantsev, A.V. Cherkasov, **A.I. Maleeva**, A.V. Gushchin // Struct. Chem. 2020. Vol. 31. P. 1841–1849. doi.org/10.1007/s11224-020-01548-2.