

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.  
Н.И. Лобачевского»



*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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Гущин Алексей Владимирович

Нижегород

2020

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	3
2. Список используемых сокращений.....	9
3. Литературный обзор.....	10
3.1. Синтез производных типа $R_3MX_2$ ( $M = Sb, Bi; R = Ar; X =$ остаток минеральной или карбоновой.....)	10
3.2. Синтез производных типа $R_4MX$ ( $M = Sb, Bi; R = Ar; X =$ остаток минеральной или карбоновой кислоты).....	14
3.3. Области применения металлоорганических соединений сурьмы и висмута типа $Ar_3MO_2CR$ и $Ar_4SbO_2CR$ .....	16
3.4. Сополимеризация металлосодержащих мономеров.....	19
3.5. Радикальные реакции с участием соединений сурьмы(V) и висмута(V).....	29
4. Обсуждение результатов.....	34
4.1. Синтез соединений сурьмы и висмута типа $Ph_3Sb(O_2CR)_2$ .....	34
4.2. Анализ соединений сурьмы и висмута типа $Ph_3M(O_2CR)_2$ .....	41
4.2.1. Рентрентроструктурный анализ.....	41
4.2.2. Инфракрасная спектроскопия.....	57
4.2.3. $^1H$ и $^{13}C$ ЯМР спектроскопия.....	67
4.3. Синтез соединений типа $Ph_4SbO_2CR$ .....	73
4.4. Анализ соединений типа $Ph_4SbO_2CR$ .....	74
4.5. Сравнение устойчивости дикротонатов трифенилсурьмы (-висмута) при нагревании и облучении.....	78
4.6. Исследование фотораспада МОС сурьмы и висмута в присутствии спиновых ловушек.....	81
4.7. Получение металлосодержащих полимеров.....	86
4.8. Установление состава сополимеров.....	89
4.9. Определение остаточного мономера.....	90
4.10. Определение молекулярной массы металлосодержащего ПММА.....	91
4.11. Кинетика полимеризации.....	93
4.12. Полимеризация ММА в присутствии $Bi$ -содержащих фотоинициаторов.....	95
4.13. Определение поглощения рентгеновского излучения.....	96
4.14. Определение светопропускания металлосодержащих полимеров.....	99
5. Экспериментальная часть.....	102
5.1. Синтез и очистка исходных препаратов.....	102
5.2. Анализ органических производных сурьмы и висмута.....	104
5.3. Синтез сурьма- и висмуторганических соединений.....	106
5.4. Синтез и анализ сурьма- и висмутсодержащих полимеров.....	117
6. Выводы.....	122
7. Литература.....	123
8. Приложение.....	139

## 1. Введение

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время химия элементоорганических соединений V группы является актуальной и быстроразвивающейся областью. Органические соединения сурьмы и висмута находят широкое применение в разнообразных областях научной и практической деятельности. Карбоксилаты и дикарбоксилаты органосурьмы(V) и -висмута(V) легко получают, хорошо растворяются в органических растворителях, термически стабильны, устойчивы к влаге и кислороду воздуха. Они находят применение в тонком органическом синтезе как эффективные арилирующие агенты в каталитических реакциях образования связей C=C-Ar, B-C, P-C, O-C, N-C. Они активно используются в синтезе лекарственных препаратов против лейшманиоза и в качестве противораковых агентов. Наличие атома тяжелого металла и полимеризующегося непредельного фрагмента позволяет применять их в фотолитографии. Также они могут быть использованы как компоненты антиоксидантов, добавок к маслам.

Отдельный интерес представляет совместная полимеризация различных металлоорганических соединений сурьмы и висмута (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 металлосодержащих органических полимеров, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность, прозрачных защитных стекол с повышенным содержанием металла висмута, а также для получения сурьмасодержащих пластиковых сцинтилляторов в качестве альтернативы используемым оловосодержащим продуктам.

### **Степень разработанности темы.**

Синтетические методики получения дикарбоксилатов трифенилсурьмы и -висмута ранее были разработаны, но круг известных непредельных 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**

Целью данной работы являлось получение ряда новых карбоксилатных и дикарбоксилатных производных сурьмы(V) и висмута(V) с непредельными карбоновыми кислотами, установление их строения. На основе кротонатов провести оценку устойчивости при нагревании и облучении, а также исследовать возможность получения на их основе металлосодержащих прозрачных ПММА и полистирола.

Для этого было необходимо решить следующие задачи:

- провести синтез ранее неизвестных фенильных производных Sb(V) и Bi(V) с непредельными карбоновыми кислотами;
- изучить строение полученных соединений методами РСА, ИК и ЯМР-спектроскопии;
- сравнить устойчивость металлоорганических соединений при нагревании и облучении;
- получить металлосодержащие полистирол и полиметилметакрилат;
- оценить эффективность поглощения рентгеновского излучения полученными полимерами.

### **Научная новизна и теоретическая значимость**

Получено 13 новых дикарбоксилатных  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$  и 2 карбоксилатных  $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$  производных сурьмы и висмута с непредельными 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 C=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 более стабильным и 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 сурьмы к висмуту.

### **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, сцинтилляторов, 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ЭПР, ИК, УФ-спектроскопия, газовая и гель-проникающая жидкостная хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, РСА, а так же СН анализ.

### **Положения, выносимые на защиту**

- выбор условий синтеза новых дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы (трифенилвисмута) и карбоксилатов тетрафенилсурьмы с непредельными кислотами, модернизация известных методов;
- влияние строения полученных МОС на параметры ИК, ЯМР спектров;
- оценка устойчивости дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута при нагревании и облучении;
- выбор условий синтеза прозрачных полиметилметакрилата и полистирола с различными добавками металлоорганических соединений;
- исследование влияния добавок МОС на скорость термо- и фотополимеризации;
- оценка эффективности поглощения 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 элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 2014); XIX-XXII всероссийских конференциях молодых

ученых химиков (Нижний Новгород, 2016-2019); 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, ГХ/МС, 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 137 страницах машинописного текста и состоит из введения, глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 135 ссылок. Работа содержит 27 таблиц и 37 рисунков, 16 приложений.

## 2. Список используемых сокращений

ММА – метилметакрилат

ММР – молекулярно-массовое распределение

МОС – металлоорганическое соединение

ПБ – дибензоилпероксид

ГПТБ – *трет*-бутилгидропероксид

ИПС – изопропиловый спирт

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

УФ – ультрафиолетовая спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ГХ/МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

ГПХ – гель–проникающая хроматография

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ФБН – С–фенил–N–*трет*-бутилнитрон

МНП – 2–метил–2–нитропропан

### 3. Литературный обзор

Металлоорганические соединения в последнее время все больше и больше используются в различных областях фундаментальной и прикладной науки. В этой части работы рассмотрены возможные методы синтеза, свойства и области применения дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы (висмута) типа  $R^1_3M(O_2CR^2)_2$  и карбоксилатных производных тетрафенилсурьмы типа  $R^1_4SbO_2CR^2$ .

#### 3.1. Синтез производных типа $R_3MX_2$ (M = Sb, Bi; R = Ar; X = остаток минеральной или карбоновой кислоты)

##### 1) Получение дигалогенидов триалкил(арил)сурьмы или висмута

Соединения  $R_3MX_2$ , где M = Sb, Bi, R = Alk, Ar, а X = Hal – одни из наиболее распространенных соединений такого типа, которые в основном стабильны на воздухе и достаточно легко получают. С их помощью можно синтезировать сурьма- и висмуторганические соединения других типов, например,  $R_3M$  или  $R_3MX_2$ , где X = карбоксилатный лиганд.

Самый простой метод синтеза дигалогенидов – галогенирование  $R_3M$ , при этом радикал R может быть как алкильным, так и арильным:



Также хлорирующим агентом в отношении  $Ph_3M$  может выступать сульфурилхлорид  $SO_2Cl_2$ .

Фторпроизводные таким способом не получают, их синтезируют из других галогенпроизводных действием фторидов:



Арильные производные такого типа также получают по реакциям разложения двойных диазониевых и диарилдодониевых солей [1].

Еще один распространенный метод – синтез через реактивы Гриньяра и пентагалогениды сурьмы:

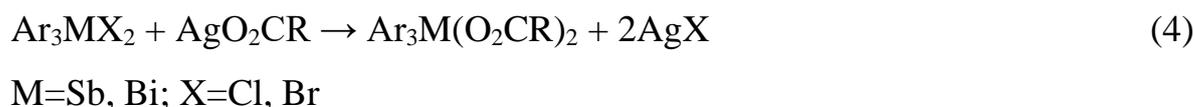


Использование растворителей типа тетрагидрофурана дает хорошие выходы в этой реакции и позволяет синтезировать широкий ряд дигалогенидных производных  $\text{R}_3\text{Sb(V)}$ .

2) Получение дикарбоксилатов триалкил(арил)сурьмы или триарилвисмута.

Производные такого типа можно получить различными способами, используя в качестве исходных реагентов трех- и пятивалентные производные сурьмы и висмута различного строения ( $\text{R}_3\text{M}$ ,  $\text{R}_5\text{M}$ ,  $\text{R}_3\text{MX}_2$  и т.п.). Наиболее распространенные методы – это синтез из триалкил(арил)сурьмы или триарилвисмута, а также из дигалогенидов и карбоксилатов трифенилсурьмы(висмута), поэтому далее будем рассматривать только их. Наиболее удобные пути синтеза дикарбоксилатов триалкил(арил)сурьмы или триарилвисмута – это окислительные методы синтеза триалкил(арил)сурьмы или висмута с использованием таких окислителей, как кислород, озон, органические и неорганические пероксиды, а также ряд других.

Одним из первых методов синтеза производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута с минеральными и органическими кислотами был синтез из дигалогенидов с участием солей серебра в качестве окислителей [1, 2]:

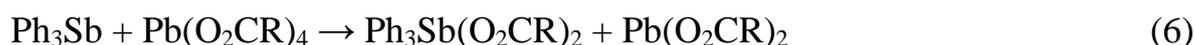


По этой реакции долгое время получали дикарбоксилаты трифенилсурьмы(висмута). В некоторых случаях вместо солей серебра удалось использовать карбоксилаты натрия и аммония [1, 3].

Ранее для получения соединений такого типа использовались такие пероксиды, как дибензоилпероксид и пероксид водорода. Например, диацетат трифенилсурьмы получали по реакции из трифенилсурьмы, ацетона и пероксида водорода [1]. Если проводить окисление трифенилсурьмы в щелочной среде, то побочными продуктами будут также дифенилстибиновая кислота  $\text{Ph}_2\text{SbO}(\text{OH})$ . Окисление пероксидом бензоила в петролейном эфире приводит к дибензоату трифенилсурьмы. Реакция протекает  $60^\circ\text{C}$  либо при комнатной температуре в условиях катализа  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  [4].



Можно использовать в качестве окислителей соли органических кислот  $\text{Pb}(\text{IV})$ :

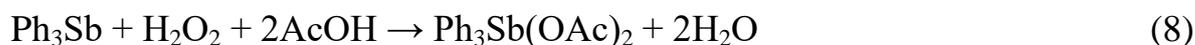


Таким методом были получены многие дикарбоксилаты трифенилсурьмы, например, диацетат, дипропионат, диизобутират и т.п. Однако выходы этих реакций небольшие, а применение токсичных соединений свинца не удобно в работе.

В качестве окислителей могут выступать сами карбоновые кислоты, если они имеют один или больше атомов галогена в  $\alpha$ -положении[5]:



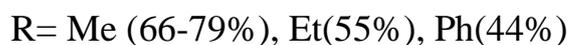
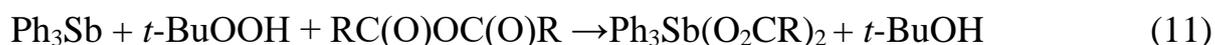
Применяют и другие окислители типа азотной кислоты и пероксида водорода [6]:



В последнее время самыми распространенным методом синтеза является реакция окислительного присоединения, заключающаяся в окислении триарилсурьмы или висмута пероксидом в избытке карбоновой кислоты. В качестве пероксида чаще всего используют пероксид водорода, иногда органические пероксиды, например, *трет*-бутилгидропероксид [7–9]. Реакция идет с высокими выходами (более 70%) при комнатной температуре в течение суток. Образующиеся продукты при этом не гидролизуются выделяющейся в ходе реакции водой:



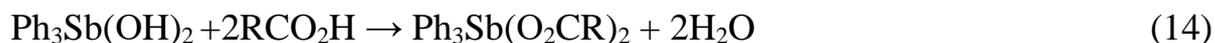
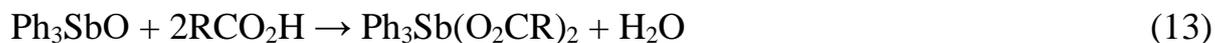
В некоторых случаях могут в качестве ацилирующего агента могут быть использованы ангидриды кислот [10]:



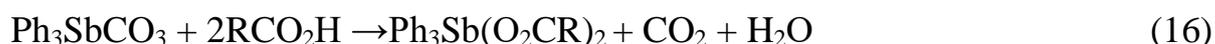
В работах [11, 12] комплексы сурьмы(V) получали обработкой дибромидом триарилсурьмы(V) в толуоле подготовленной *in situ* солью триэтиламина и соответствующих карбоновых кислот при перемешивании в течение 10–12 ч при комнатной температуре в атмосфере азота:



Помимо реакций замещения дикарбоксилаты трифенилсурьмы (висмута) получают по реакциям замещения лигандов из других соединений подобного строения [1], например:



R=H, Vin



В качестве металлоорганического субстрата в ряде работ использованы дигалогениды триарилсурьмы. Так, при взаимодействии ряда ферроценовых карбоновых кислот с дигалогенидами триарилсурьмы(V) синтезирован ряд диферроценилкарбоксилатов триарилсурьмы с хорошими выходами [13]:



### 3.2. Синтез производных типа $\text{R}_4\text{MX}$ (M = Sb, Bi; R = Ar; X = остаток минеральной или карбоновой кислоты)

Первые работы по получению карбоксилатов тетраорганосурьмы были проведены в 40-е годы XX в. Chatt и Mann получили соли тетрафенилстибония нагреванием смеси трифенилстибина и бромбензола в присутствии  $\text{AlCl}_3$  [14]:



Для получения продуктов с другими арилгалогенидами этот метод не применялся.

Основным способом получения производных типа  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  являются реакции замещения, среди которых наиболее привлекательны реакции пентафенилсурьмы с кислотами. В этом случае синтез целевого продукта

проходит в растворе ароматического углеводорода в одну стадию с довольно высоким выходом. [15, 16]:



Пентаарильные производные могут вступать в реакцию перераспределения лигандов, т.к. концентрация органических радикалов при центральном атоме максимальна. Данный процесс изучен на примере взаимодействия пентафенилсурьмы с дигалогенидами трифенилсурьмы, при этом имело место образование единственного продукта – галогенида тетрафенилсурьмы с высокими, а иногда количественными выходами. Взаимодействие реагентов протекает в ароматическом углеводороде при комнатной температуре в течение суток, а при нагревании (90–100°C) полнота превращения достигается за 1–2 ч. [17]:



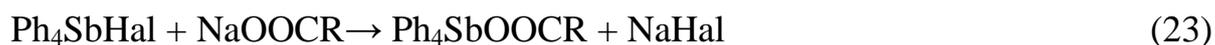
Дигалогениды и дикарбоксилаты трифенилсурьмы могут быть заменены аналогичными производными  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$ . Так, при взаимодействии пентафенилсурьмы с дибензоатом трифенилвисмута в растворе толуола наблюдалось образование бензоата тетрафенилсурьмы, при этом из реакционной смеси были выделены трифенилвисмут (50%) и фениловый эфир бензойной кислоты (48%), являющиеся, по-видимому, продуктами разложения промежуточно образующегося бензоата тетрафенилвисмута [18, 19]:



Очень часто в качестве металлоорганического субстрата используют галогениды тетрафенилсурьмы. Так, в работе [20] получены ацетат, трихлорацетат, трифторацетат и оксалат тетрафенилсурьмы при взаимодействии бромида тетрафенилсурьмы и соответствующей серебряной солью карбоновой кислоты в бензоле:



Авторами работ [21, 22] показано, что для синтеза ацилатов трифенилсурьмы можно использовать натриевые соли карбоновых кислот и галогениды тетрафенилсурьмы:



Ацетат и пропионат тетрафенилсурьмы может быть получен по реакции обмена между гидроксидом тетрафенилсурьмы и соответствующей кислотой в толуоле с выходом до 95% [23,24]:



### 3.3. Области применения металлоорганических соединений сурьмы и висмута типа $\text{Ar}_3\text{MO}_2\text{CR}$ и $\text{Ar}_4\text{SbO}_2\text{CR}$

В последнее время в центре внимания находятся Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания с использованием металлоорганических соединений сурьмы и висмута. Дикарбоксилаты триарилсурьмы действуют как эффективные арилирующие агенты в реакциях образования связей  $\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$ , катализируемых Pd, таких как реакции типа Хека [25–27], Стиллеи Хияма [28]. Также обнаружено, что они являются эффективными арильными донорами в реакциях типа Сузуки в отсутствие основания [29, 30] и в реакциях типа Соногаширы в отсутствие солей меди и основания [31]. Использование диацетатов триарилсурьмы в реакциях В-

арилирования тетраалкоксодиборанов типа Мияуры для образования связи В-С позволяет получать соответствующие арилборонаты [32] При этом в продукт сочетания переносится две из трех арильных групп (схема 1):

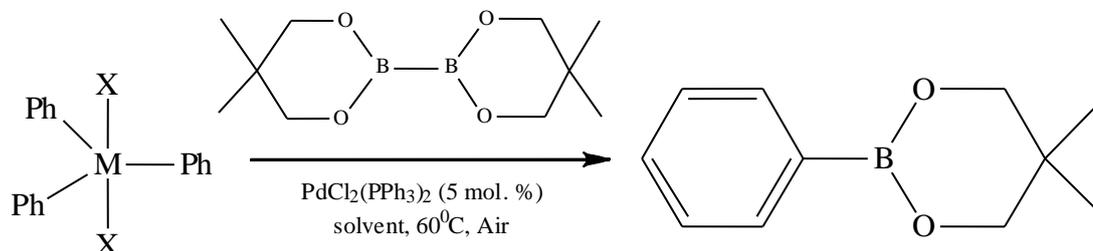


Схема 1

Реакция диацетата триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>Sb(OAc)<sub>2</sub> с диалкоксо-Н-фосфонатами Н-РО(OR)<sub>2</sub> в присутствии Pd-катализатора приводит к образованию арилфосфонатов с высоким выходом в отсутствие оснований (схема 2) [33]:

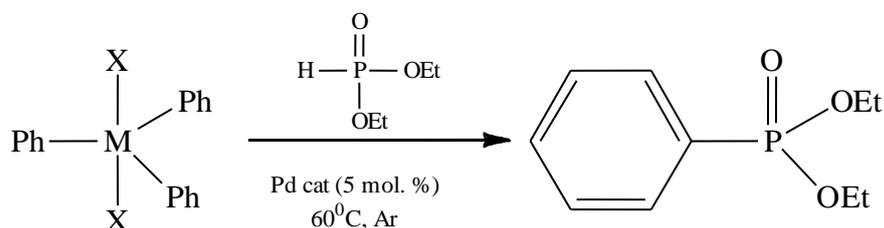


Схема 2

Эта реакция является первым примером образования углерод-фосфорных связей с использованием сурьмаорганического соединения в качестве псевдогалогенида.

Ацетат тетраарилсурьмы Ar<sub>4</sub>SbOAc [34], а также диацетат трифенилвисмута Ar<sub>3</sub>Sb(OAc)<sub>2</sub> [35] использованы в качестве мягких N-арилирующих агентов первичных и вторичных аминов в присутствии солей меди. Большая серия работ была выполнена группами В.А. Додонова, D.H.R.

Barton, J.-P. Finet по изучению O-, N-фенилирования спиртов и аминов карбоксилатными производными висмута(V) в присутствии солей меди [35].

Большой потенциал дикарбоксилатные комплексы Sb(V) и Bi(V) имеют в качестве противораковых агентов. Так, в работе [36] показано, что соединения типа  $\text{Ph}_3\text{ML}_2$ , где в качестве ацилатного лиганда использованы ацетилбензойная и ацетилсалициловая кислоты проявляют цитотоксическую активность *in vitro* против раковых клеток. При этом дикарбоксилаты трифенилсурьмы более активны по отношению к опухолевым клеточным линиям чем  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$ , и демонстрируют самый высокий индекс селективности. Результаты биоанализа [37] показали, что производные тетраарилсурьмы обладают относительно более высокой противоопухолевой активностью в отношении шести раковых клеток, чем аналогичные производные триарилсурьмы. Замещенные дициннаматы трифенилсурьмы проявляют антилейшманиозную и противоопухолевую активность против промастигот *Leishmania tropica* KWH23 и клеточных линий HerG2 соответственно [11, 38]. Ди- $\alpha$ -гидрокарбоксилаты трифенилсурьмы обеспечивают гораздо большую антипаразитарную селективность и меньшую токсичность, по сравнению с аналогичными соединениями висмута[39].

В последнее время разрабатываются новые фотокаталитические материалы на основе соединений сурьмы и висмута. Так, комплексы трифенилсурьмы [40] и трифенилвисмута [41] с 4-фторбензойной кислотой обладают хорошими фотокаталитическими свойствами при деградации органических красителей под воздействием ультрафиолетового или видимого света.

Помимо перечисленных выше областей применения соединений сурьмы и висмута, также наблюдается повышающийся в настоящее время интерес применения их в области фотолитографии [42], в которой важно наличие атома тяжелого металла и полимеризующихся олефиновых фрагментов. Объектами исследования выступили тристирилсурьма, ди(мет)акрилаты трифенилсурьмы, а также ряд других соединений похожего строения, в сравнении их с диацетатом трифенилсурьмы, который не имеет кратных связей в лигандах. Помимо этого, сравнивается эффективность и чувствительность резистов на основе сурьма,

висмут, теллур и олово-содержащих органических соединений, имеющих акрилатные лиганды, что показывает наивысшую эффективность диакрилата трифенилсурьмы как более чувствительного и эффективного резиста.

### 3.4. Сополимеризация металлосодержащих мономеров

Совместная полимеризация металлосодержащих мономеров с традиционными мономерами более распространена, чем их гомополимеризация, поскольку такой прием позволяет модифицировать известные полимеры с целью придания им требуемых свойств. Кроме того, этот подход представляет интерес еще в двух аспектах. Во-первых, известно большое число металлосодержащих мономеров, не способных к гомополимеризации, но сравнительно легко сополимеризующихся с другими мономерами. Во-вторых, так как состав образующегося сополимера зависит от многих причин, то сополимеризация предоставляет дополнительные возможности для изучения статистических процессов и факторов, влияющих на реакционную способность кратной связи мономера, выявление скрытых эффектов, заложенных в металлосодержащем мономере.

Так, производные ненасыщенных кислот с  $\text{Sn}^{+4}$  и  $\text{Pb}^{+4}$  сравнительно легко полимеризуются с виниловыми мономерами, такими как стирол, метилметакрилат, а также с бутадиеном, циклогексадиеном, образуя твердые или эластичные материалы в зависимости от природы исходных металлосодержащих мономеров и условий сополимеризации. Наибольшее распространение из этих металлосодержащих мономеров получили триметил-, трибутил-, и трифенилоловоакрилаты. Удлинение алкильной цепи, связанной с атомом олова, повышает склонность к межмолекулярной координации, тенденцию к чередованию мономеров, например при сополимеризации с метилметакрилатом [43].

В работах [44, 45] методом эмульсионной полимеризации с высоким выходом синтезированы сшитые цинк- и кадмийсодержащие сополимеры с бутилметакрилатом в виде устойчивых морозостойких латексов. В качестве

монофункциональных Zn- и Cd-содержащих мономеров использовались смешанные соли металлов (например, ацетат-метакарилаты, акрилат-ацетаты, ацетат-кротонаты). Наличие металлосодержащих звеньев придает сополимерам биостойкость, причем биологический эффект сополимера определяется степенью его сшивки, которая происходит, как полагают авторы, из-за координационного взаимодействия атома металла с C=O группами полимера. Степень сшивки в данных сополимерах оценивалась по методу Флори-Ренера [46].

Сополимеризация диакрилатов может сопровождаться сохранением части непредельных связей. Для таких дивиниловых мономеров сополимеризация может протекать по двум различным механизмам. По первому из них растущая цепь взаимодействует лишь с одним из двух акрилатных остатков с последующим присоединением сомономера; на каком-то этапе в процесс включается и второй акрилатный остаток, что приводит к сшиванию цепей (схема 3):

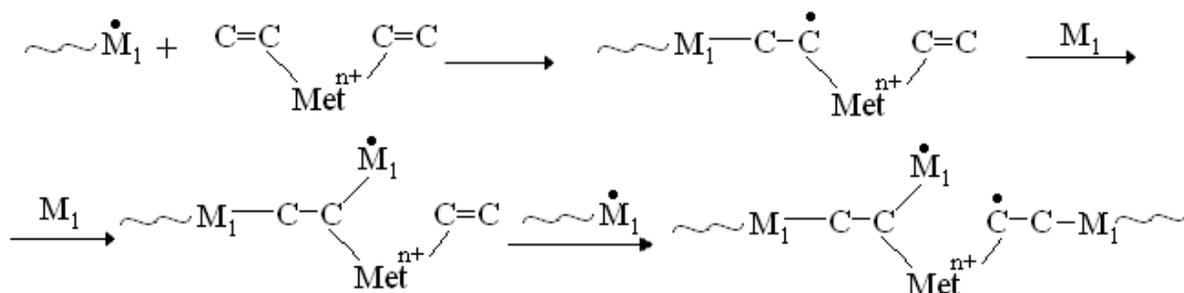


Схема 3

Если же активность второго акрилатного остатка увеличивается под влиянием растущего радикала в этом же комплексе, то реализуется второй случай присоединения к образующемуся радикалу и формирование сополимера линейного строения (схема 4):

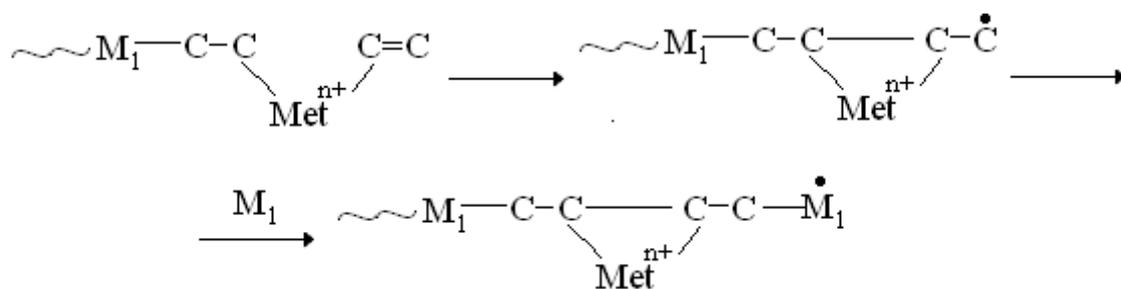


Схема 4

Выделяют особый тип сополимеризации – прививочную полимеризацию. Её можно рассматривать как обычную радикальную полимеризацию с тем лишь отличием, что иницирующие частицы закреплены на подложке полимерного материала. Схематично прививка металлосодержащего мономера (на примере акрилатов металлов) может быть представлена в следующем виде (схема 5):

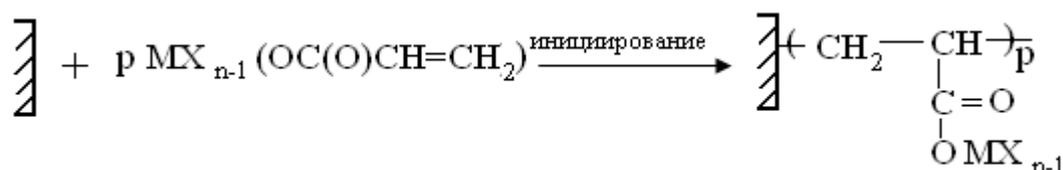


Схема 5

2) Для иницирования прививочной полимеризации металлосодержащих мономеров могут быть использованы окислительно-восстановительные системы, такие как  $\text{Ce}^{4+}/\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , приводящие к образованию иммобилизованного радикала за счет отрыва одного из атомов водорода подложки (схема 6) [12]:

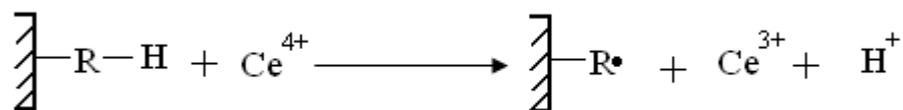


Схема 6

### Сурьма- и висмутсодержащие мономеры и полимеры

В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат (ПММА), полистирол, полиакриловую кислоту или поливинилацетат металлических висмута и сурьмы в коллоидном состоянии [47, 48],  $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2-p)_3$  [49],  $\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)$ ,  $\text{PhBi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2-p)_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2-p)_2$  [50],  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  [51, 52]. Патентные данные по перечисленным акрилатам, метакрилатам и винилбензоатам органовисмута(III,V) и органосурьмы(V) касаются лишь синтеза их в соответствии с классическими методами через дигалогениды, карбонаты и другие минеральные производные этих металлов, а также исследований антимикробной активности готовых сополимеров.

Висмуторганические соединения являются рентгеноконтрастными веществами. Трифенилвисмут придает ПММА бактерицидные, фунгицидные и антиоксидантные [53], рентгеноконтрастные свойства [54, 55].

В работе [56] проведены термические и структурные исследования соединения  $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , которое имеет лестничное полимерное строение. Полимерное строение имеет и цитрат висмута, используемый в медицине [57].

В работе [58] осуществлено введение трифенилвисмута в полимерный материал двумя способами: растворение  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  в ММА, растворение порошка  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  с ПММА в небольшом количестве ММА. Полученные смеси подвергались полимеризации с использованием в качестве инициатора пероксида бензоила. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в обоих случаях образуется гомогенная полимерная матрица с равномерным распределением трифенилвисмута. Данный материал применен для получения акриловых костных цементов путем смешения с жидким компонентом, содержащим ММА и N,N-диметил-*n*-толуидин.

Введение в ПММА салицилата висмута также приводит к рентгеноконтрастному материалу [59]. В данной работе исследовалось выщелачивание при комнатной температуре салициловой кислоты из полимерных образцов с различной концентрацией салицилата висмута. Например, из полимера, содержащего 5% (масс.) рентгеноконтрастного агента, вымывается

10% салициловой кислоты, а из образцов с 20% (масс.) салицилата висмута – до 40% кислоты.

Синтез непредельных висмутсодержащих соединений, способных к полимеризации, может проводиться через органические производные щелочных и щелочноземельных металлов. Например, получение *n*-стирил-дифенилвисмута и *n*-стирил-ди(*n*-толил)висмута [60] ведут с помощью реактива Гриньяра (схема 7):

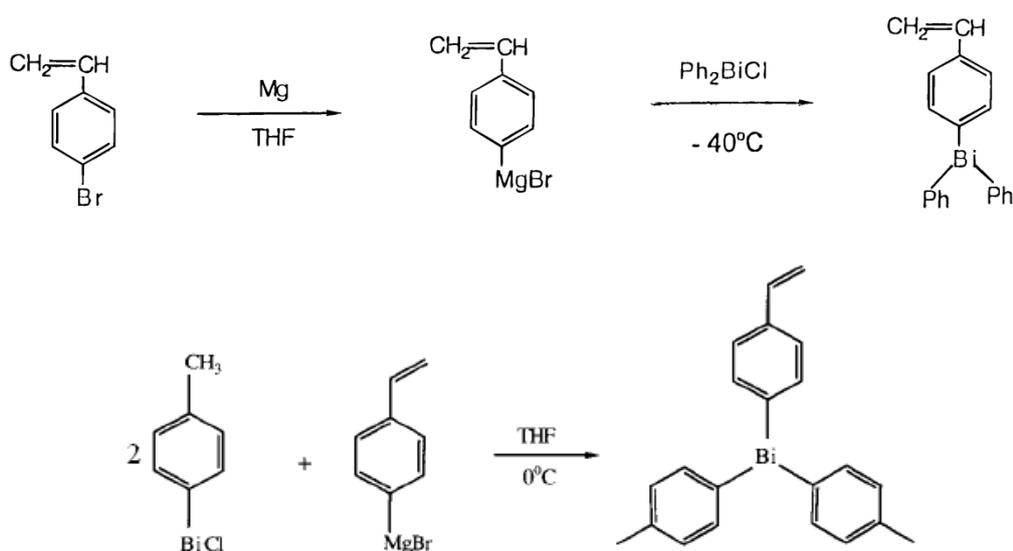


Схема 7

Гомополимеризация бензольного раствора *n*-стирил-ди(*n*-толил)висмута или *n*-стирил-дифенилвисмута проводилась в присутствии инициаторов: пероксида бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты.

Сополимеризация метилметакрилата с *n*-стирил-ди(*n*-толил)висмутом в присутствии 2.5% (масс.) динитрила азоизомасляной кислоты приводит к образованию твердого продукта, сохраняющего прозрачность вплоть до 25% (масс.) висмутсодержащего мономера [61].

В работе [60] исследована сополимеризация *n*-стирил-дифенилвисмута, метилметакрилата и диэтокси(винилбензил)фосфоната (схема 8):

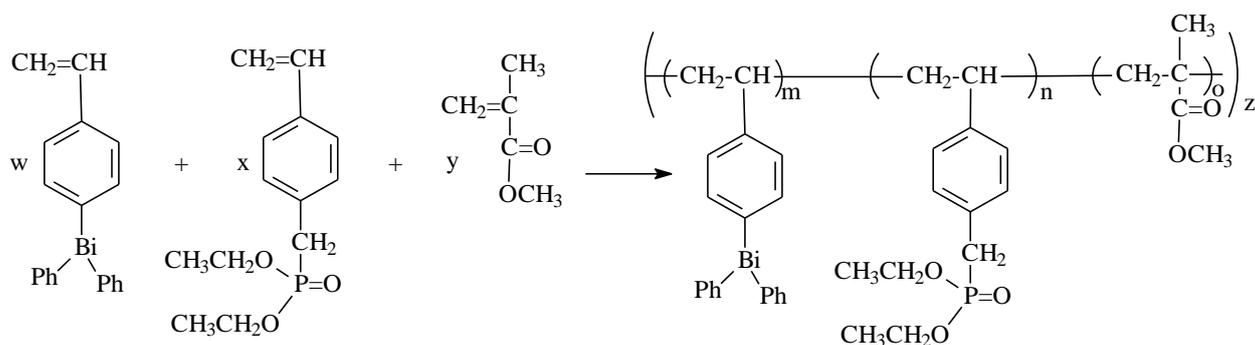
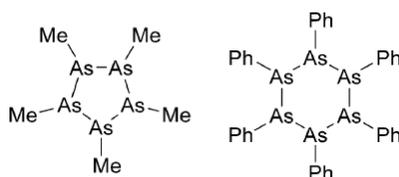


Схема 8

В качестве элементоорганических сомономеров могут выступать циклические производные, например пентаметилциклопентаарсин (цикло-(MeAs)<sub>5</sub>), гексафенилциклогексаарсин (цикло-(PhAs)<sub>6</sub>) [62]:



Сополимеризация цикло-(MeAs)<sub>5</sub> или цикло-(PhAs)<sub>6</sub> с фенилацетиленом приводит к образованию полимерного продукта, средняя молекулярная масса которого зависит от растворителя и соотношения сомономеров (схема 9):

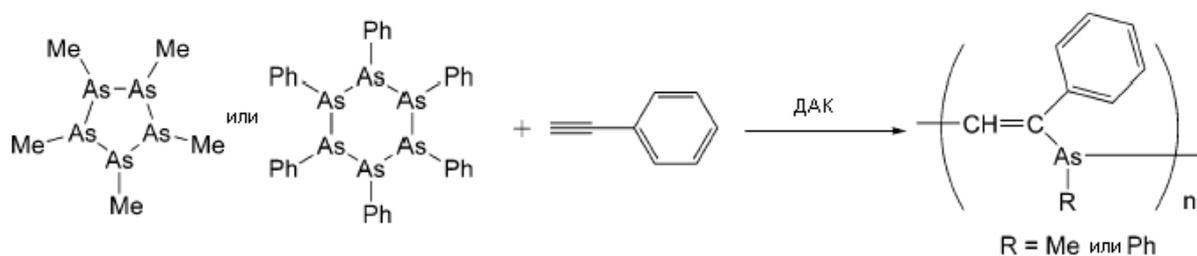


Схема 9

Данный метод получения полимеров, в которых гетероатом находится в главной цепи, был применен и для органических производных сурьмы. Гексафенилциклогексастибин представляет собой оранжевые кристаллы, устойчивые на воздухе, его синтез осуществляется из PhSbCl<sub>2</sub> и кобальтоцена.

При изучении сополимеризации цикло-(PhSb)<sub>6</sub> с замещенными ацетиленами было установлено, что в случае монозамещенных производных выход полимера значительно меньше, чем для дизамещенных ацетиленов (схема 10) [63]:

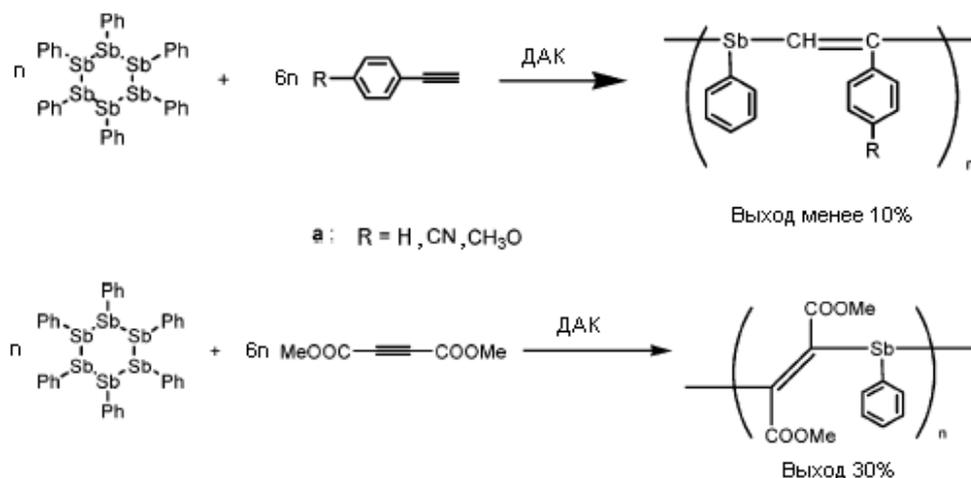
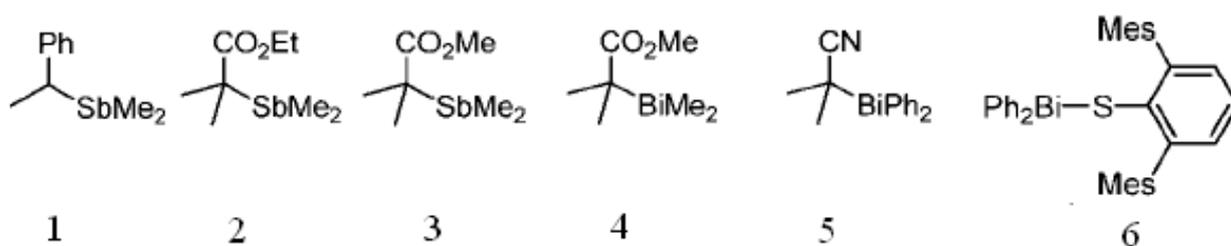


Схема 10

Установлено, что все полученные полимеры имеют соотношение сурьмяных и винильных элементов 1:1.

Сополимеризация цикло-(MeAs)<sub>5</sub>, цикло-(PhSb)<sub>6</sub> и диметилацетиленкарбоксилата привела к получению полимера, содержащего одновременно атомы сурьмы и мышьяка в цепи полимера. При соотношении реагентов цикло-(MeAs)<sub>5</sub>, цикло-(PhSb)<sub>6</sub>, диметилацетиленкарбоксилат 1:1:2 соответственно, полимер имел соотношение мышьяковых, сурьмяных, винильных единиц 1:1:2. Избыток цикло-(MeAs)<sub>5</sub> не влияет на периодичность структуры полимера, избыток цикло-(PhSb)<sub>6</sub> приводит к увеличению содержания сурьмы в полимере [64].

В литературе имеются сведения, что висмут- и сурьмаорганические соединения являются высокоэффективными реагентами живой радикальной полимеризации, которая может проходить при нагревании в интервале 80-100°C смеси мономера и МОС, либо в трехкомпонентной системе (мономер, МОС, ДАК) при комнатной температуре и при облучении [65].



Полимеризация стирола и метилметакрилата под действием соединения **2** проходит как при температурном воздействии, так и в присутствии ДАК. В результате получается полимер с узким молекулярно-массовым распределением. Среднечисловая молекулярная масса полимера линейно увеличивалась при добавлении мономера [66].

Полимеризация в массе N-винилпирролидона изучалась в присутствии соединений **1,2,3** при 100-110°C в течение 60 часов, но скорость процесса была очень низкая. Добавление азоинициатора (ДАК) значительно увеличивала скорость процесса: всего за 1 час при 60°C достигалась конверсия 97% (схема 11) [67].

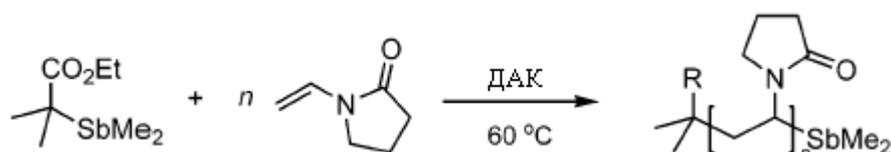


Схема 11

Данным методом получены блок-сополимеры на основе стирола и винилпирролидона, метилметакрилата и винилпирролидона [66, 67].

В работе [68] исследована полимеризация стирола и бутилакрилата в присутствии соединений **4,5,6**. Получены полимеры с различной молекулярной массой.

Живой характер полимеризации подтверждается линейным увеличением молекулярной массы при добавлении мономера, а также линейным ростом среднечисловой молекулярной массы при увеличении степени конверсии. Для доказательства существования Sb и Bi-содержащих групп на концах

макромолекул в полимер вводили дейтериевую метку путем восстановления металлоорганических фрагментов дейтеридом трибутилолова в присутствии ДАК и снимали  $^2\text{H}$  ЯМР-спектр полученного продукта (схема 12) [65]:

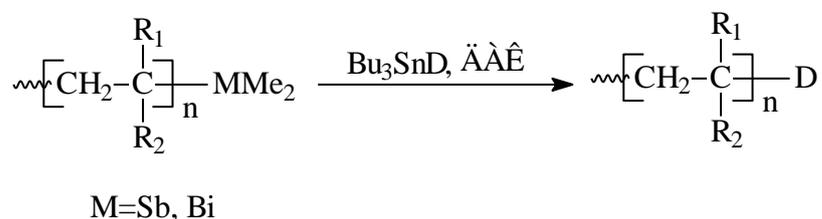


Схема 12

В работе [69] диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы применены в качестве мономеров в синтезе блочного металлосодержащего органического стекла с максимальным содержанием висмута 11% и сурьмы 7%. Полученные сшитые полимеры не растворимы в органических растворителях и обладают повышенной термоокислительной стабильностью. Карбоксилаты висмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2$ ) на свету подвергаются фотораспаду и ускоряют процесс полимеризации. Установлено, что соединения  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$  ( $\text{M} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2$ ) снижают скорость полимеризации метилметакрилата на начальных стадиях в темноте. Результаты изучения скорости потери массы измельченного в стружку ПММА при  $250^\circ\text{C}$  показали, что введение всего лишь 0.2–0.5 мол. % акрилатов висмута(V) и сурьмы(V) в ММА значительно замедляет термоокислительную деструкцию полимера до уровня его распада в присутствии трифенилсурьмы. Ключевую роль в стабилизации полимера играют соединения  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Sb(III)}$ , которые образуются при распаде полиакрилатов  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Bi(V)}$  и в результате дальнейшего диспропорционирования фенильных соединений  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Sb(III)}$ .

Также в данной работе установлено, что уксусная кислота вызывает деструкцию с отщеплением металлоорганических фрагментов из полимера, вследствие этого полимер легко растворяется с образованием бесцветного

прозрачного раствора, при охлаждении которого выпадал кристаллический  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAc})_2$  (схема 13):

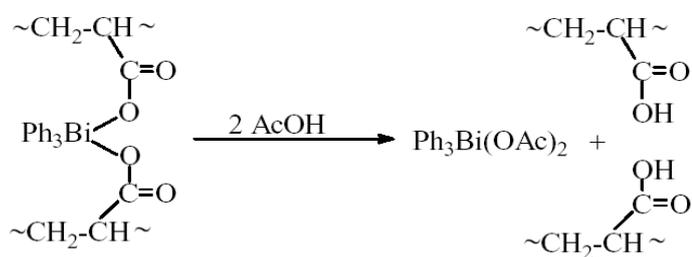


Схема 13

Производные трифенилсурьмы и трифенилвисмута с ацетилсалициловой, 3-ацетоксибензойной, хлороводородной и угольной кислотами были успешно применены в качестве антибактериальных и цитотоксических реагентов [70].

Авторами [71] рассмотрена возможность гомополимеризации диакрилата трифенилсурьмы в кристалле. По данным ЯМР нагрев комплекса приводит к его полимеризации на двойных связях  $\text{C}=\text{C}$  в акрилатных фрагментах, наиболее вероятно, в виде [2+2] циклоприсоединения.

В результате сополимеризации акрилата тетрафенилсурьмы с ММА получены прозрачные, растворимые в хлороформе полимерные блоки [10].

Трифенилвисмут и ацетат висмута(III) могут быть использованы в качестве соинициаторов с бензиловым спиртом в *insitu* полимеризации с раскрытием кольца капролактона [72]. Процесс происходит через координацию циклического сложного эфира на атом висмута, с последующей вставкой мономера по связи  $\text{Bi}-\text{OBz}$  путем разрыва эндоциклической связи  $\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OC}$  по схеме 14:

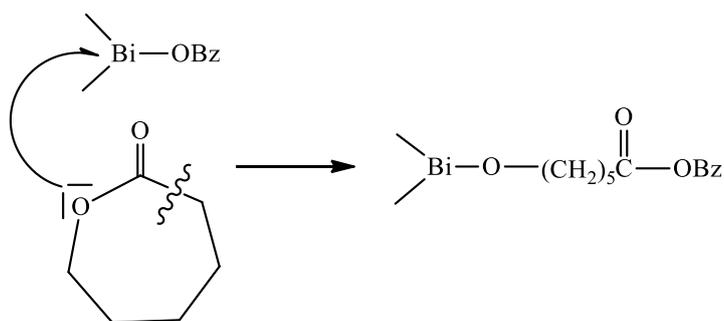


Схема 14

### 3.5. Радикальные реакции с участием соединений сурьмы(V) и висмута(V)

Многие металлоорганические соединения могут подвергаться фотораспаду [73]. Так, ближайшие к висмуту металлы свинец и ртуть подвергаются фоторазложению. В отличие от висмута для этих металлов в высшей степени окисления известны стабильные алкильные соединения. При фотолизе тетраалкилсвинца образуются радикалы, константы сверхтонкого расщепления которых совпадают с радикалами, образующимися при распаде алкиллития. Не все соединения свинца дают радикалы при фотораспаде, так при облучении светом  $R_3PbPbR_3$  никаких сигналов не наблюдалось. При фотораспаде свинецорганических соединений, содержащих фенильный фрагмент, чётко фиксировался сигнал от аддукта ловушки с фенильным радикалом. Интересен тот факт, что тетраацетат свинца начинает распадаться без облучения с образованием ацилоксирадикалов.

Ртутьорганические соединения легко подвергаются фотораспаду при незначительном облучении, причём образовывался фенильный радикал при распаде дифенилртути и бензильный при распаде дибензилртути. При распаде метилмеркурийодида зафиксирован сигнал от метильного радикала. И даже при распаде диацетата ртути были зафиксированы ацетокси- и метильный радикалы.

Сведений о распаде органических соединений сурьмы и висмута очень мало. Авторами [74] показано, что термическое разложение соединений типа  $Ph_4SbSC_6H_4X$  ( $X=H$ ,  $n-Me$ ,  $n-OMe$ ,  $o-Me$  и  $n-Br$ ) в растворителе в присутствии МНП проходит через образование свободных радикалов  $Ph\cdot$  и  $XC_6H_4S\cdot$ , которые в последствие реагируют друг с другом с образованием продуктов реакции по схеме 15:

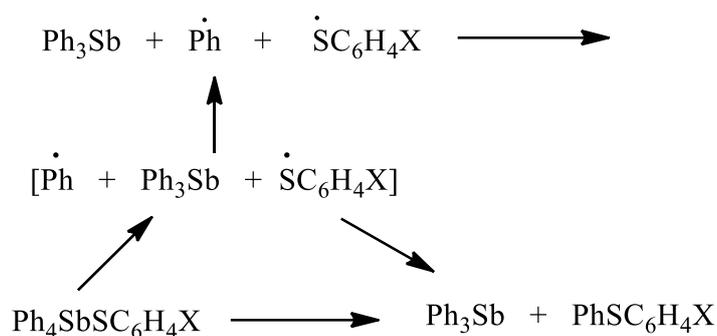


Схема 15

В спектре распада  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-}t)_2$  в бензоле, в этилбензоле и кумоле были обнаружены линии, соответствующие *трет*-бутилфенилнитроксил-радикалу  $t\text{-Bu}(\text{Ph})\text{NO}\cdot$  с константой расщепления на азоте  $a_N = 12.6\text{Э}$ , на *мета*-протоне  $a_N = 0.9\text{Э}$ , на *пара*- и *орто*-протонах –  $1.8\text{Э}$ . Также в спектре найдены линии, соответствующие *трет*-бутил(*трет*-бутокси)нитроксил-радикалу  $t\text{-Bu}(t\text{-BuO})\text{NO}\cdot$  с константой сверхтонкого взаимодействия на азоте  $a_N = 27.1\text{Э}$ . То есть были зафиксированы фенильный и трет-бутоксильные радикалы.

В работе [35] был зафиксирован аддукт бензильного радикала  $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{O})\text{Bu-}t$  в реакции дихлорида трифенилвисмута с *трет*-бутилатом лития в присутствии с  $t\text{-BuNO}$  в толуоле. Также в системе диацетат трифенилвисмута, хлорид меди(II), изопропиловый спирт, 2,4,6-трибромнитрозобензол был зафиксирован аддукт фенильного радикала со спиновой ловушкой. Факт образования фенильных радикалов был доказан в системе трифенилвисмут, диацетат меди, 2-метил-2-нитропропан, изопропиловый спирт.

Реакция С- и О-фенилирования с помощью органических веществ висмута(V) проходит с образованием фенильных радикалов, но при добавлении большого количества радикальной ловушки (фенил-*трет*-бутилнитрона), выходы продукта фенилирования не изменяются, что говорит о независимости основного механизма реакции от радикалов [75].

Распад алкоксидов висмута(V) может сопровождаться образованием радикалов. При проведении реакции  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$  с  $t\text{-BuOLi}$  в толуоле с добавками

эфира, бутанола, анизола были зафиксированы аддукты бензильного и 1-этоксиэтильного радикалов с 2-метил-2-нитропропаном [76]. При проведении реакции  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$  с  $t\text{-BuOLi}$  в  $\text{CCl}_4$  или с  $i\text{-PrOLi}$  в толуоле в присутствии 2-метил-2-нитропропана радикалы не зафиксированы [77]. Причём специальными опытами было установлено, что выбранная ловушка не взаимодействует с исходными веществами. Образование *трет*-бутилфенилового эфира при распаде *трет*-бутоксид трифенилвисмута объясняется гомолизом связей Bi-C и Bi-OR, причём радикалы взаимодействуют друг с другом непосредственно в координационной сфере металла. Введение добавок электронодоноров увеличивает электронную плотность на металле и делает возможным выход радикала из координационной сферы висмута и взаимодействие его со спиновой ловушкой или с эфиром. Не исключается возможность того, что 2-метил-2-нитропропан может взаимодействовать с фенильным радикалом внутри координационной сферы. Не исключается также то, что образование радикалов в реакциях производных висмута(V) с алкоксидами лития может быть следствием процесса одноэлектронного переноса. Для алкоксидов лития такие процессы известны.

В целом доказано, что реакции фенилирования протекают по ионному механизму, а радикальные процессы играют побочную роль.

#### Метод спиновых ловушек

Для изучения строения и реакционной способности свободных радикалов используется метод ЭПР, открытый в 1944 г. Е. К. Завойским. Наиболее новым и наиболее эффективным способом анализа радикалов методом ЭПР является метод спиновых ловушек. Данный метод заключается в стабилизации радикалов на молекулах акцепторов – спиновых ловушках, при этом короткоживущий радикал в результате химического превращения с акцептором становится структурным фрагментом стабильного радикала. Первыми эту реакцию провели японские учёные Ивамура и Ивамото в 1967 году, которые осуществили синтез стабильного нитроксильного радикала в результате реакции цианоизопропильного радикала с

молекулой ФБН. Основное достоинство метода спиновых ловушек в том, что он является количественным кинетическим методом исследования и позволяет решать задачи установления механизмов химических реакций.

В качестве ловушек, как правило, используют нитрозосоединения и нитроны, а реже другие классы соединений [78]. Чаще других находят применение 2-метил-2-нитропропан и *S*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрон [79]. Нитрозосоединения присоединяют нестабильные радикалы по атому азота:



К нитронам радикалы присоединяются по двойной связи по схеме 16:

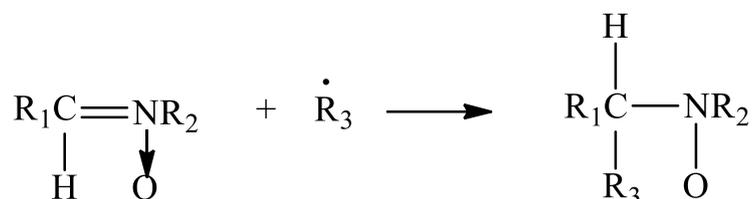
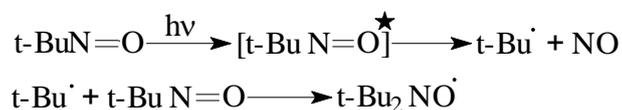


Схема 16

Большинство нитрозосоединений существует в виде димеров, которые в растворах диссоциируют до мономера. Концентрация мономерной формы в значительной степени определяется температурой и растворителем. Многие нитрозосоединения даже в растворе представляют собой димер и поэтому не могут быть использованы в качестве спиновых ловушек. Из соединений этого класса в основном используют 2-метил-2-нитропропан (МНП), который является наиболее доступной и универсальной спиновой ловушкой. В твёрдом состоянии МНП находится в форме бесцветного димера, при диссоциации на мономер в растворе появляется характерная голубая окраска. В разбавленных растворах равновесие почти полностью сдвинуто в сторону образования мономера, концентрация которого постоянна.

При фотолизе и нагревании жидких растворов МНП образуются стабильные радикалы  $t\text{-Bu}_2\text{NO}\cdot$ , имеющие характерный спектр ЭПР, представляющий собой

триплет, обусловленный расщеплением на азоте. В замороженных растворах мономерная форма МНП устойчива к действию света, а димерная диссоциирует при действии света на мономер. Считается, что фотолиз МНП в растворах протекает по схеме 17:



или

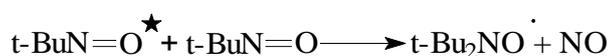


Схема 17

Все спектры ЭПР аддуктов МНП представляют собой триплет, обусловленный расщеплением на нитроксильном атоме азота, и дополнительным сверхтонким взаимодействием (СТВ) от фиксируемого радикала. Расщепление от группы  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  отсутствует. Зафиксированный радикал идентифицируется по характеру СТВ и величинам расщеплений на нитроксильном азоте, атомах водорода и иногда гетероатомах. Величина расщепления на азоте сильно зависит от природы фиксируемого радикала. К примеру, аддукты МНП с  $\text{RO}^{\cdot}$  имеют  $a_{\text{N}} = 2.8 - 2.9$  Э, с алкильными радикалами  $1.4 - 1.6$  Э, с фенильными и ацильными радикалами  $1.4 - 1.6$  Э и  $0.7 - 0.8$  Э соответственно. Константы СТВ на нитроксильном атоме азота сильно увеличиваются (на  $0.1 - 0.3$  Э) при переходе от неполярных растворителей к полярным [79], поэтому сравнительные измерения необходимо проводить в одинаковых растворителях. Вследствие уширения линий ЭПР за счёт *трет*-бутильной группы, расщепления меньше  $0.03$  Э в спектрах не разрешаются.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Синтез соединений сурьмы и висмута типа $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Реакция окислительного присоединения – один из самых удобных методов синтеза соединений  $\text{Sb}(\text{V})$  и  $\text{Bi}(\text{V})$  типа  $\text{Ph}_3\text{MX}_2$ , где  $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} =$  карбоксилатный лиганд. В основе метода лежит реакция окисления триарилсурьмы или триарилвисмута различными пероксидами с участием избытка карбоновой кислоты [80,81]. Реакция протекает по уравнению 23:



при комнатной температуре в течение нескольких часов с высокими выходами. В качестве растворителя чаще всего используется диэтиловый эфир и тетрагидрофуран.

Таким методом были синтезированы дикарбоксилатные производные с минеральными и простыми одноосновными карбоновыми кислотами [1]. Реакции с непредельными одноосновными и двухосновными кислотами исследовались мало. Поскольку одной из целей работы было получение металлосодержащих мономеров, наличие кратной связи в карбоксилатном лиганде было важным аспектом работы. Поэтому был выбран ряд непредельных одноосновных карбоновых кислот по следующим критериям:

- наличие кратной  $\text{C}=\text{C}$  связи в  $\alpha,\beta$ -положении у карбоксильной группы может в ходе полимеризации приводить к образованию стабилизированного  $\pi$ - $\rho$ -сопряжением макрорадикала, что должно облегчать полимеризацию соответствующих карбоксилатов сурьмы и висмута.
- исследование ряда кислот похожего строения с различными заместителями у двойной связи для выявления закономерностей в строении и свойствах исследуемых соединений.

- относительная коммерческая доступность этих кислот, поскольку одна из целей – использование дикарбоксилатных производных в качестве металлосодержащих мономеров.

Карбоновые кислоты, выбранные для синтезов, представлены в таблице 1.

Для некоторых из них также известна способность к гомополимеризации и сополимеризации с другими мономерами [кротоновая, коричная, винилуксусная]. Все кислоты коммерчески доступны, некоторые из них получали синтетически: *m*-нитрокоричную кислоту получали синтезом Перкина из *m*-нитробензальдегида [82], сорбиновую кислоты получали из коммерческого сорбата калия.

**Таблица 1** - Карбоновые кислоты, используемы в синтезах

№	Название кислоты	Структурная формула	Т. кип./ Т. пл., °С
1	Кротоновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	72
2	Коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	133-135
3	<i>m</i> -Нитрокоричная	$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$	201-202
4	<i>n</i> -Метоксикоричная	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$	170-171
5	3-Фурилакриловая	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}=\text{CHCOOH}$	143
6	Сорбиновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$	134
7	Винилуксусная	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{COOH}$	163

Трифенилсурьма и трифенилвисмут были получены по реакции Гриньяра из  $\text{PhMgBr}$  и  $\text{MCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) по модифицированной методике [1] с использованием в качестве растворителя смеси ТГФ–бензол вместо диэтилового эфира. Реакция идет по уравнениям:



Реакцию проводили без отделения остатков непрореагировавшего магния от полученного реактива Гриньяра. При получении трифенилвисмута не допускали перегревания реакционной смеси.

Для реакций использовались раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45% или эфирный 0.8 М раствор) и *трет*-бутилгидропероксид (до 98% масс.).

Среди выбранных кислот наибольший интерес представляют **1, 6-7** своей доступностью. Кислоты **2-5** были использованы только для получения ранее неизученных соединений типа  $\text{Ph}_3\text{MX}_2$ , без цели их дальнейшего использования в полимеризации.

В таблице 2 представлены все полученные соединения с условиями их синтезов, выходами и т.п. На рисунке 1 представлены структурные формулы изучаемых соединений. Соединения трифенилсурьмы и трифенилвисмута с коричной кислотой были получены ранее [83], однако производное висмута подробно не исследовалось. Остальные исследуемые вещества были получены и описаны впервые.

При синтезе дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута с карбоновыми кислотами, находящимися в жидком агрегатном состоянии (винилуксусная) брали 3-х кратный избыток кислоты вместо необходимого 2-х кратного. Это позволяет получить больший выход основного твердого продукта реакции, и при этом его очистка не осложняется отделением от примесей кислоты, т.к. жидкие кислоты легко уходят вместе с растворителем при фильтровании после перекристаллизации. Твердые карбоновые кислоты имеют схожую с продуктом реакции растворимость, и их отделение является более трудной задачей, поэтому брали необходимый 2-х кратный избыток кислоты.

**Таблица 2 - Исследуемые дикарбоксилаты трифенилсурьмы и трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$**

Название и шифр	Исходные реагенты	Выход, %	Т.пл., °С
<b>I</b> Дикротонат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	69	153
<b>II</b> Дициннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	86	197
<b>III</b> Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	59	193
<b>IV</b> Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	75	169
<b>V</b> Бис(3-(2-фурилакрилат)) трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	71	197
<b>VI</b> Дисорбат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	86	121
<b>VII</b> Дивинилацетат трифенилсурьмы	$\text{Ph}_3\text{Sb}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	73	99
<b>VIII</b> Дикротонат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	73	153
<b>IX</b> Дициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	90	176
<b>X</b> Ди- <i>m</i> -нитроциннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	58	167
<b>XI</b> Ди- <i>n</i> -метоксициннамат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	80	165 (разл)
<b>XII</b> Бис(3-(2-фурилакрилат)) трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O-CH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	68	161 (разл)
<b>XIII</b> Дисорбат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}, t\text{-BuOOH}$	40	127 (разл.)
<b>XIV</b> Дивинилацетат трифенилвисмута	$\text{Ph}_3\text{Bi}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}, t\text{-BuOOH}$	60	131
<b>XV</b> Дициннамат-три- <i>пара</i> -толилсурьмы	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}, \text{H}_2\text{O}_2$	65	192

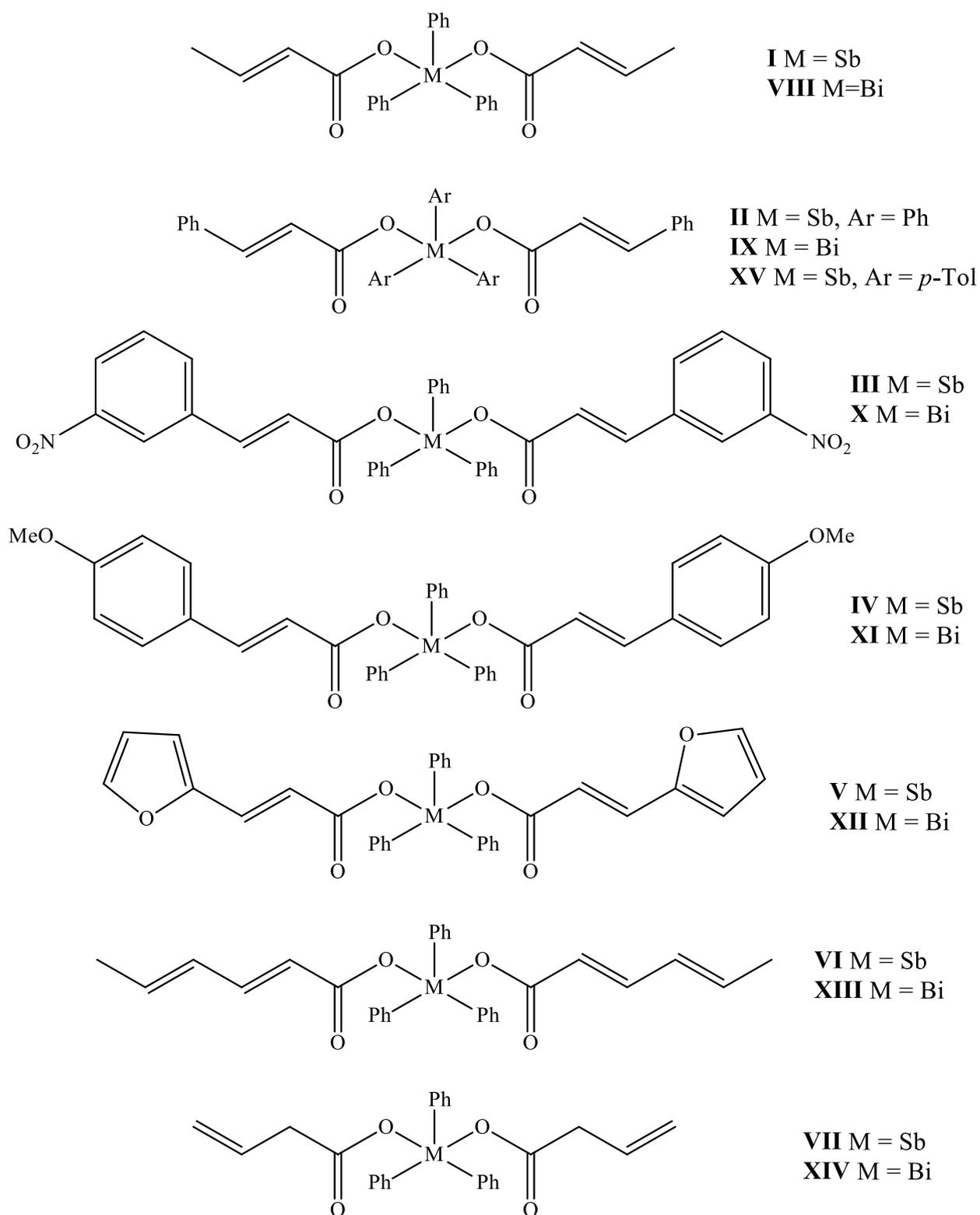


Рисунок 1

Выбор растворителя для проведения реакции окислительного присоединения осуществлялся в зависимости от нескольких факторов:

- растворимость исходных карбоновых кислот;

- выбор центрального атома металла (сурьма или висмут);
- использование пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида.

Реакции триарилсурьмы с карбоновыми кислотами с участием пероксида водорода проводили, как правило, в смеси диэтиловый эфир – изопропиловый спирт. Навеску триарилсурьмы растворяют в необходимом минимальном количестве диэтилового эфира, туда же добавляют навеску карбоновой кислоты, при необходимости эфир добавляют до полного растворения кислоты. В отдельном стакане готовят раствор пероксида водорода в изопропиловом спирте (количество спирта рассчитывают равным или с небольшим избытком по отношению к объему диэтилового эфира), затем полученный раствор медленно приливают к раствору трифенилсурьмы и кислоты при необходимости охлаждают на водяной бане. Выпадение кристаллов иногда наблюдается почти сразу, иногда только через несколько часов. Реакционную смесь выдерживают в течение суток, после чего выделяют продукт.

Иногда при реакциях с трифенилсурьмой используют вместо смеси эфир – спирт тетрагидрофуран в тех случаях, когда карбоновая кислота плохо растворима в диэтиловом эфире, и чаще всего при этом используют *трет*-бутилгидропероксид и необходимость в использовании спирта отпадает. Однако полученный продукт, как правило, хорошо растворим в тетрагидрофуране, и выпадения кристаллов не наблюдается. В этом случае используют отгонку растворителя в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, но получается грязный продукт, требующий нескольких стадий очистки.

При синтезах с использованием трифенилвисмута всегда используют *трет*-бутилгидропероксид, в редких случаях эфирный раствор пероксида водорода, т.к. использование водных растворов способствуют гидролизу соединений висмута. Также в этих условиях недопустимо применение спиртов в качестве растворителей, т.к. получающиеся производные  $\text{Bi(V)}$  легко окисляют спирты до соответствующих карбонильных соединений [7].

Стандартная методика синтеза с участием трифенилвисмута: готовят насыщенный раствор трифенилвисмута в ТГФ (или диэтиловом эфире), туда же добавляют навеску кислоты, при необходимости прибавляя растворитель, затем прикапывают пероксид при охлаждении на водяной бане. Оставляют в темноте. Полученный продукт выделяют путем отгонки растворителя и очищают стандартной методикой.

Реакционные смеси с висмуторганическими соединениями чувствительны к свету, избытку перекиси, наличию воды в растворителях, повышению температуры, поэтому проводить синтезы с их участием достаточно сложная и кропотливая работа. Более подробно о влиянии данных факторов будет рассмотрено ниже. Также нежелательно выдерживать реакционные смеси дольше суток, т.к. при этом начинают происходить побочные окислительно-восстановительные реакции, которые значительно снижают выход продукта и осложняют его выделение и очистку. Синтезы с участием сурьмаорганических соединений проходят более гладко и перечисленные выше факторы мало влияют на выход и чистоту продукта реакции.

Реакция окислительного присоединения включает в себя стадию окисления трифенилсурьмы (висмута) пероксидом с дальнейшим замещением OH и OR на карбоксилатные лиганды по схеме 18 [35]:

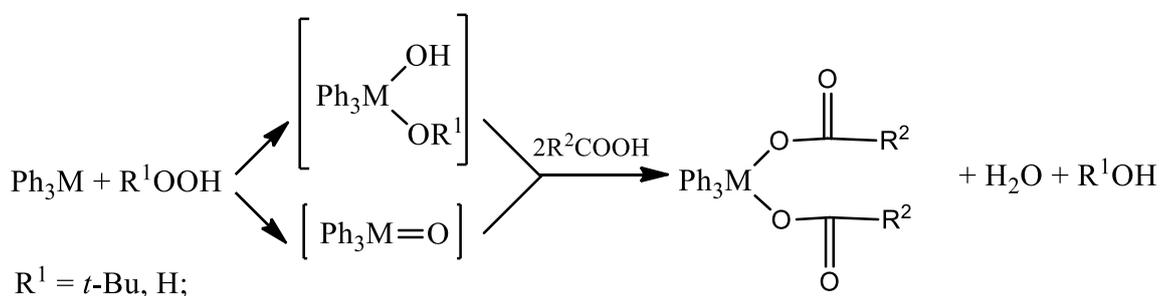


Схема 18

При этом использование пероксида водорода с большей вероятностью дает образование оксида трифенилсурьмы (висмута)  $\text{Ph}_3\text{MO}$  с дальнейшим его ацилированием карбоновой кислотой.

В случае синтезов с участием трифенилвисмута наличие избытка пероксида (или недостаток карбоновой кислоты) дает побочные реакции, приводящие к выделению оксида висмута(III), дифенила и продуктов взаимодействия образующихся фенильных радикалов с растворителем (схема 19), что является одним из нежелательных побочных процессов, описанных выше.

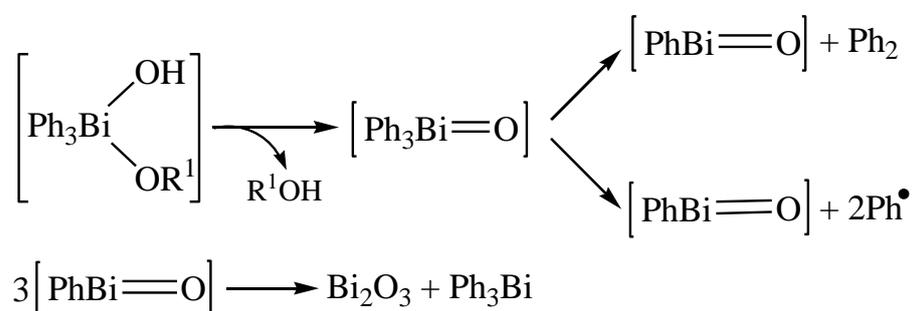


Схема 19

Трифенилсурьма же в таких условиях может окисляться пероксидом водорода до оксида  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  или дигидроксида  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ ; *трет*-бутилгидропероксид дает оксид трифенилсурьмы с его последующим превращением в устойчивые дипероксиды  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOBu-}t)_2$  и  $(\text{Ph}_3\text{SbOOBu-}t)_2\text{O}$  [35].

## 4.2. Анализ соединений сурьмы и висмута типа $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$

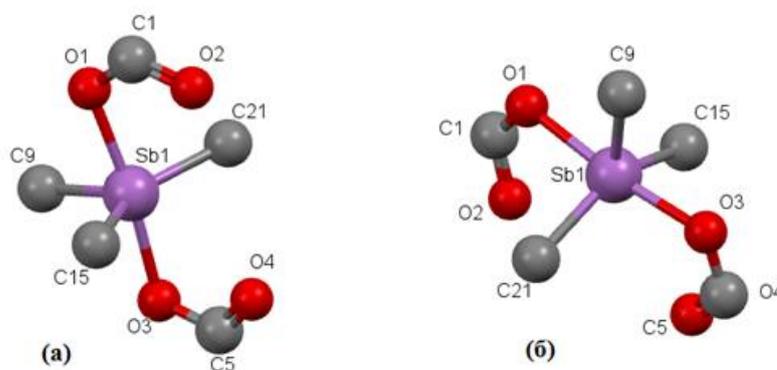
### 4.2.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ – важный метод для исследования строения молекул металлоорганических соединений, определяющего их реакционную способность.

Для большинства исследуемых соединений удалось вырастить монокристаллы необходимого качества. Было проведено подробное

исследование кристаллических структур соединений **I –VI, VIII-X, XII, XIV, XV** методом РСА.

В качестве критерия, описывающего координационное окружение атомов Sb(V) и Bi(V), использован параметр  $\tau$  [84], который определяется как  $(\alpha-\beta)/60$  ( $\alpha>\beta$ ), где  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой значения двух наибольших углов между заместителями атома Sb. Для идеальной тетрагональной пирамиды  $\tau=0$ , так как  $\alpha=\beta$ , в случае идеальной тригональной бипирамиды аксиальный угол  $\alpha=180^\circ$ , экваториальный  $\beta=120^\circ$  ( $\tau = 1$ ). Значение параметра  $\tau$  для исследуемых соединений представлено в таблице 3. В соответствии с этим, в комплексе **V** координационное окружение атома сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными группами в экваториальной плоскости (рисунок 2(a)), в то время как в соединении **III** и во всех исследуемых дикарбоксилатах трифенилвисмута **VIII-X, XII, XIV** сильно искаженную тетрагонально-пирамидальную с карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости (рисунок 2 (б)). В остальных комплексах **I-II, IV-VI, XV** координация является «промежуточной» между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной.



**Рисунок 2** - Тригонально-бипирамидальная (а) и тетрагонально-пирамидальная (б) конфигурация фрагмента структуры дикарбоксилатов

трифенилсурьмы (трифенилвисмута), тетрагонально-пирамидальная конфигурация фрагмента структуры какбоксилатов тетрафенилсурьмы (**в**)

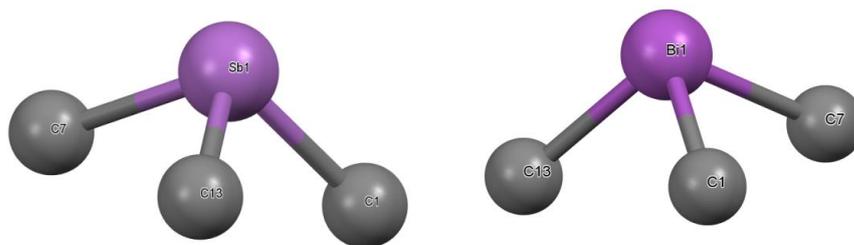
**Таблица 3** - Валентные углы в дикарбоксилатах трифенилсурьмы (висмута)

Соединение	$\varphi$ O1-Sb-O3, град.	$\varphi$ C9-Sb-C15, град.	$\varphi$ C9-Sb- C21, град.	$\varphi$ C15-Sb-C21, град.	$\tau$
<b>I</b>	176.03 (7)	105.70 (1)	108.40 (1)	145.80 (1)	0.50
<b>II</b>	176.55 (5)	105.97 (7)	106.57 (8)	147.40 (6)	0.49
<b>III</b>	178.16 (4)	102.30 (7)	102.30 (8)	155.41 (6)	0.39
<b>IV</b>	172.81 (4)	107.48 (6)	112.33 (6)	140.19 (6)	0.54
<b>V</b>	172.18 (7)	111.98 (9)	112.59 (9)	135.43 (9)	0.62
<b>VI</b>	173.09 (5)	105.45 (7)	109.71 (7)	144.83 (7)	0.47
<b>VIII</b>	172.60 (1)	105.10 (1)	106.20 (1)	148.60 (1)	0.40
<b>IX</b>	175.25 (3)	104.68 (4)	104.68 (5)	150.64 (5)	0.41
<b>X</b>	169.49 (1)	107.70(2)	108.55 (2)	143.72 (2)	0.41
<b>XII</b>	174.52 (14)	105.00 (2)	105.72 (2)	149.10 (2)	0.42
<b>XIV</b>	171.5 (2)	105.70 (2)	108.20 (0)	146.10 (2)	0.42

При этом в части соединений наблюдается так называемая «гипервалентность» – дополнительная координация карбонильных атомов кислорода на атом металла. Данный тип взаимодействия известен дикарбоксилатов триорганосурьмы(висмута) [85]. Перкин [2] ввел для металлов, проявляющих такие свойства, свою систематическую классификацию *N-X-L*, где N показывает число валентных электронов, X – тип атома и L – число связанных с центральным атомом лигандов. По этой классификации исследуемые соединения можно разделить на три типа: *8-Sb(Bi)-3*, *10-Sb(Bi)-5* и *14-Sb(Bi)-7*, по которой и будем дальше вести рассмотрение.

#### **Соединения типа *8-Sb(Bi)-3*.**

К такому типу соединений относятся трифенилсурьма и трифенилвисмут. Подробно на них останавливаться не будем, т.к. их структуры известны уже несколько десятилетий, приведем только их основные геометрические параметры (таблица 4) [86, 87].



**Рисунок 3** - Фрагменты структур трифенилсурьмы (слева) и трифенилвисмута (справа).

**Таблица 4** - Основные геометрические параметры молекул трифенилсурьмы и трифенилвисмута

ТФС		ТФВ	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
<i>Sb1-C1</i>	2.146	<i>Bi1-C1</i>	2.237
<i>Sb1-C7</i>	2.143	<i>Bi1-C7</i>	2.274
<i>Sb1-C13</i>	2.139	<i>Bi1-C13</i>	2.268
Валентный угол	Угол, град	Валентный угол	Угол, град
<i>C1-Sb1-C7</i>	96.12	<i>C1-Bi1-C7</i>	92.67
<i>C1-Sb1-C13</i>	95.52	<i>C1-Bi1-C13</i>	94.28
<i>C7-Sb1-C13</i>	97.36	<i>C7-Bi1-C13</i>	94.73

Таким образом, длины связей  $M-C$  в трифенилсурьме равны  $(2.143 \pm 0.003) \text{Å}$ , а в трифенилвисмуте  $(2.260 \pm 0.023) \text{Å}$ ; валентные же углы  $C-M-C$  изменяются в пределах  $95.52-97.36^\circ$  и  $92.67-94.73^\circ$  в трифенилсурьме и трифенилвисмуте соответственно.

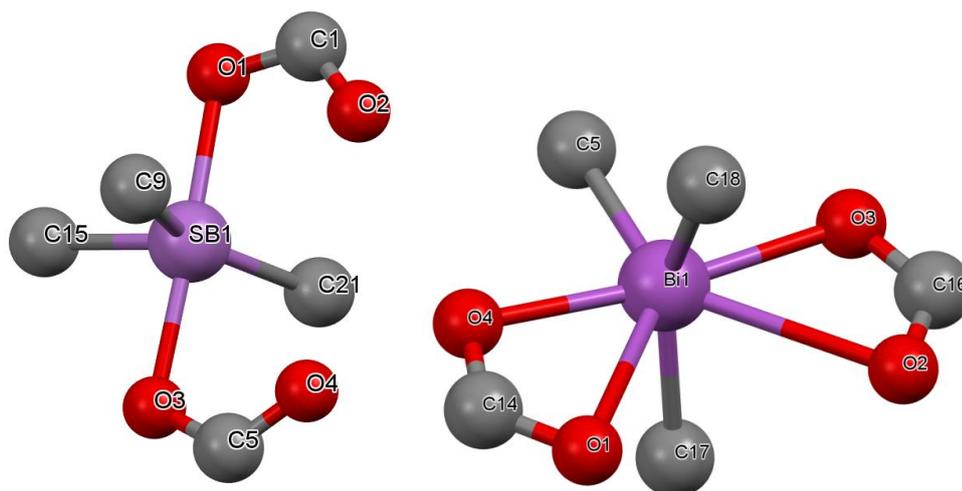
#### Соединения типа *10-Sb(Bi)-5*.

Такой тип координации лигандов наблюдается практически во всех Sb-органических дикарбоксилатах, которые имеют «промежуточную» (соединения **I-II, VI, VI**) или искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию (соединение **V**).

Валентные углы исследуемых дикарбоксилатов отличаются от идеальных значений. Так, аксиальный угол меняется в диапазоне от  $172.18^\circ$  до  $176.70^\circ$ , что достаточно близко к идеальному значению  $180^\circ$ . Углы в экваториальном положении также отличаются от идеального значения  $120^\circ$ , причем два угла практически на  $15^\circ$  меньше этого значения, а один значительно его превышает. Причиной этого является расположение

карбонильных атомов кислорода O2 и O4 друг против друга между фенильными заместителями, что и приводит к значительному увеличению валентного угла. При этом, если рассматривать строение трифенилсурьмы, то те же углы там составляют около  $90^\circ$ , т.к. у нее другой тип координации.

Карбоксилатные лиганды в данном случае координированы по монодентатному механизму (рисунок 4 (а)), однако между атомом сурьмы и карбонильным кислородом в соединениях такого типа наблюдается сильное внутримолекулярное взаимодействие вследствие того, что сумма ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода намного больше расстояния между ними (таблица 5). Радиус ван-дер-ваальса кислорода составляет  $1.5 \text{ \AA}$ , т.е. сумма ван-дер-ваальсовых радиусов между атомом кислорода и сурьмы равна  $3.7 \text{ \AA}$ .



**Рисунок 4** - Монодентатная (а) и бидентатная (б) координация лигандов в молекулах дикарбоксилатов трифенилсурьмы(висмута)

**Таблица 5** - Длины связей в дикарбоксилатах трифенилсурьмы

Соединение	d M-C <sub>3</sub> , Å	d M-O1(O3), Å	d M-O2(O4), Å
<b>I</b>	2.106 (16) 2.109 (15) 2.123 (17)	2.104 (16) 2.151 (16)	2.768 2.806
<b>II</b>	2.117 (2) 2.119 (2) 2.117 (2)	2.154 (10) 2.154 (10)	2.627 2.627
<b>IV</b>	2.103 (16) 2.104 (15) 2.117 (16)	2.105 (11) 2.124 (11)	2.937 2.900
<b>V</b>	2.121 (2) 2.100 (2) 2.108 (2)	2.118 (15) 2.115 (15)	3.060 2.987
<b>VI</b>	2.108 (17) 2.116 (17) 2.118 (18)	2.115 (9) 2.123 (9)	2.869 2.870
<b>XV</b>	2.0965 (2) 2.1004 (2) 2.0988 (2)	2.1180 (10) 2.1212 (10)	2.969 3.061

Практически во всех рассматриваемых соединениях карбоксилатные лиганды неравноценные и длины связей в них несколько отличаются.

#### **Соединения типа 14-Sb(Bi)-7.**

Такой тип координации лигандов наблюдается во всех исследованных Bi-органических и некоторых Sb-органических соединениях. Также они имеют сильно искаженную тетрагонольно-пирамидальную конфигурацию (таблица 3). В ряду исследуемых дикарбоксилатов трифенилсурьмы только соединение **III** имеет такую конфигурацию атома металла (рисунок 4(б)). При этом расстояние между атомом кислорода карбонильной группы и атомом металла настолько мало, что они образуют полноценную ионную связь и увеличивают координационное число центрального атома (таблица б).

**Таблица 6** - Длины связей в дикрбоксилатах трифенилсурьмы(висмута)

Соединение	<b>d</b> M-C, Å	<b>d</b> M-O1(O3), Å	<b>d</b> M-O2(O4), Å
<b>III</b>	2.106 (16) 2.109 (15) 2.123 (17)	2.104 (16) 2.151 (16)	2.768 2.806
<b>VIII</b>	2.201 (4) 2.204 (4) 2.226 (4)	2.309 (3) 2.283 (3)	2.734 (4) 2.787 (3)
<b>IX</b>	2.180 (1) 2.200 (1) 2.220 (1)	2.285 (8) 2.311 (8)	2.767 (9) 2.705 (9)
<b>X</b>	2.198 (5) 2.199 (4) 2.211 (5)	2.296 (3) 2.289 (3)	2.798 (4) 2.835 (4)
<b>XII</b>	2.201 (5) 2.206 (6) 2.206 (6)	2.296 (4) 2.319 (4)	2.748 (5) 2.751 (4)
<b>XIV</b>	2.196 (2) 2.198 (2) 2.209 (2)	2.309 (2) 2.280 (2)	2.780 (2) 2.795 (2)

Длины связей в лигандах и валентные углы в соединениях этого типа аналогичны рассмотренным ранее соединениям *10-Sb-5* и в их значениях наблюдаются те же закономерности.

В случае соединений с такой конфигурации, валентные углы в экваториальной плоскости близки к идеальному значению  $90^\circ$  (таблица 7). Конфигурация в данном случае сильно искажена, т.к. присутствует значительная разница в углах O1-Sb1-O3 и C15-Sb1-C21. Разница такова что два атома C15 и C21 лежат ниже атома Sb, чем два атом O1 и O3. Сумма углов в экваториальной плоскости отличается от  $360^\circ$  на  $0.78-6.5^\circ$ .

**Таблица 7** - Валентные углы в экваториальной плоскости молекул дикарбоксилатов трифенилсурьмы(висмута)

Соединение	$\phi$ O1-M-C15, град.	$\phi$ O1-M-C21, град.	$\phi$ O3-M-C15, град.	$\phi$ O3-M-C21, град.
<b>III</b>	90.13 (3)	90.26 (3)	90.26 (3)	90.13 (3)
<b>VIII</b>	89.80 (1)	89.70 (1)	90.10 (1)	94.10 (1)
<b>IX</b>	91.65 (3)	89.56 (2)	89.56 (2)	91.65 (3)
<b>X</b>	92.30 (2)	89.70 (1)	92.00 (2)	92.50 (1)
<b>XII</b>	89.10 (2)	89.70 (2)	91.4 (2)	92.70 (2)

Установлено, что карбоксилатный остаток имеет плоское строение, все валентные углы близки к  $120^\circ$ , что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы C-C=C-COOM. Нами была установлена следующая закономерность: кратные связи C=C, C=O в карбоксилатном остатке укорочены, а одинарные C-C, C-O удлинены по сравнению с кислотами (Таблица 8). Данный факт позволяет говорить о том, что в дикарбоксилатах трифенилсурьмы сопряжение C=C-C(=O)-OM менее выражено, чем в соответствующих им кислотах, что связано с активной координацией металла на карбонильный атом кислорода, создавая этим препятствие C=O группе к сопряжению с двойной связью.

**Таблица 8** - Длины связей C-O, C=O, C-C, C=C в дикарбоксилатах трифенилсурьмы(висмута) и соответствующих им карбоновых кислотах

Соединение	d C-O, Å	d C=O, Å	d C-C, Å	d C=C, Å	Литература
<b>I</b>	1.308	1.211	1.474	1.206	-
	1.308	1.212	1.474	1.209	
<b>VIII</b>	1.282	1.214	1.491	1.267	-
	1.297	1.237	1.495	1.271	
<b>Крононовая кислота</b>	1.288	1.264	1.468	1.293	[88]
<b>II</b>	1.300	1.245	1.474	1.341	-
	1.300	1.245	1.474	1.341	
<b>IX</b>	1.284	1.240	1.485	1.311	-
	1.284	1.230	1.485	1.311	
<b>Коричная кислота</b>	1.279	1.259	1.471	1.321	[89]
<b>III</b>	1.299	1.243	1.480	1.338	-
	1.299	1.243	1.480	1.338	
<b>X</b>	1.306	1.241	1.481	1.325	-
	1.279	1.240	1.491	1.334	
<b>XV</b>	1.315	2.18	1.482	1.306	-
	1.317	2.18	1.474	1.306	
<b>m-нитрокоричная кислота</b>	1.278	1.244	1.459	1.322	[90]
<b>VII</b>	1.308	1.214	1.468	1.314	-
	1.311	1.222	1.473	1.323	
<b>n-метоксикоричная кислота</b>	1.271	1.266	1.467	1.323	[89]
<b>IV</b>	1.300	1.218	1.482	1.305	-
	1.305	1.217	1.487	1.307	
<b>XII</b>	2.296	2.748	1.473	1.176	-
	2.319	2.751	1.478	1.326	

<b>Фурилакриловая кислота</b>	1.301	1.240	1.461	1.325	[91]
<b>VIII</b>	1.301 1.303	1.220 1.220	1.468 1.475	1.318 1.314	-
<b>Сорбиновая кислота</b>	1.323	1.231	1.465	1.336	[92,93]

Следует отметить также, что наличие заместителей в ароматическом кольце дициннаматов трифенилсурьмы оказывает влияние на искажение конфигурации. Так увеличение донорной силы заместителей  $C_6H_4NO_2 < C_6H_5 < C_6H_4OMe$  приводит к увеличению искажения, при этом параметр  $\tau$  уменьшается соответственно в ряду  $0.54 > 0.49 > 0.41$ , и конфигурация атома сурьмы меняется от искаженной тригонально-бипирамидальной до искаженной тетрагонально-пирамидальной.

### Межмолекулярные взаимодействия

В данном разделе рассмотрим некоторые межмолекулярные взаимодействия в кристаллах дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута, т.е. взаимодействия атомов, расстояние между которыми меньше суммы их вандерваальсовых радиусов. В таблице 9 приведены вандерваальсовы радиусы основных элементов, входящих в состав дикарбоксилатов. Как правило, эти взаимодействия достаточно слабы, но влияют на упаковку молекул в кристаллах дикарбоксилатов.

**Таблица 9 - Вандерваальсовы радиусы атомов [94]**

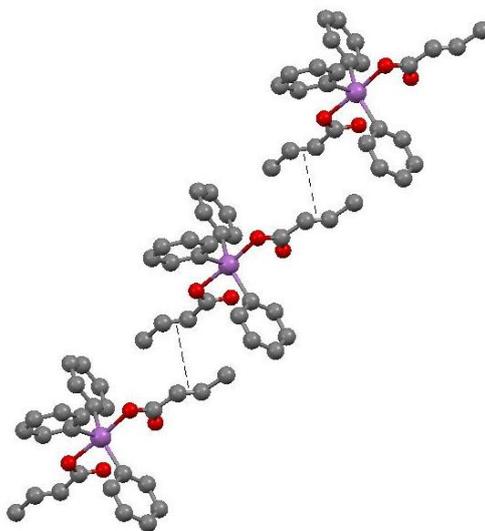
Атом	Sb	Bi	C	O	H
Вандерваальсов радиус, Å	2.20	2.30	1.70	1.50	1.20

Особенно интересным для изученных соединений является анализ взаимного расположения двойных связей  $C=C$  ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Это может оказывать влияние на возможность полимеризации соединений в твердом состоянии.

Известно, что термические превращения непредельных карбоксилатов металлов представляет собой многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металлополимерных продуктов [95–97]. Возможность протекания твердофазной полимеризации определяется расстояниями между реакционноспособными группами соседних молекул, которые не должны превышать некоторой величины, равной, согласно [99], 4.0 Å для взаимодействий C=C. Мономеры, в кристалле которых расстояния между активными атомами углерода соседних молекул составляет 4.3—4.7 Å, не способны полимеризоваться в твердой фазе. На основании этих данных в качестве примерной оценки максимального расстояния  $R$  между атомами А и В соседних молекул, при котором полимеризация в кристалле еще возможна, была предложена величина  $R = R_A + R_B + 0.5$  (Å), где  $R_A$  и  $R_B$  — вандерваальсовы радиусы атомов А и В [99]. В соответствии с этим подходом для атомов углерода  $R = 3.9$  Å [94].

Анализ взаимного расположения молекул кротоната сурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  в кристаллах показал наличие тесных межмолекулярных контактов двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом, расстояния между параллельно расположенными C=C связями составляют 3.67 Å, рисунок 5. В этом кротонат подобен акрилату и метакрилату трифенилсурьмы, имеющими такие контакты (3.642 и 3.67 Å соответственно) [16, 100]. Согласно литературным данным,  $\pi\cdots\pi$  взаимодействия могут быть реализованы на таких расстояниях [101]. В дисорбате трифенилсурьмы VI карбоксильные лиганды соседних молекул в структуре кристаллов располагаются плоскопараллельно, расстояния между C=C фрагментами в обеих парах близки и составляют около 4.00 Å. Такое расположение молекул способствует походу реакции полимеризации в кристаллах. Так, нагревание кристаллов диакрилата трифенилсурьмы до

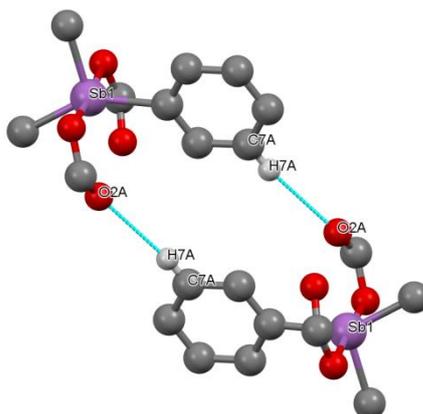
140°C и выдерживании их при этой температуре в течение 30 мин в атмосфере сухого азота приводило к полимеризации по C=C связи акрилатных фрагментов [102]. Было показано [103], что плавление дикротоната трифенилсурьмы и дикротоната трифенилвисмута сопровождается полимеризацией, расчетные значения температуры плавления составляют 420.3 и 402.2 К соответственно.



**Рисунок 5** - Межмолекулярные взаимодействия связей C=C в кристалле **I**

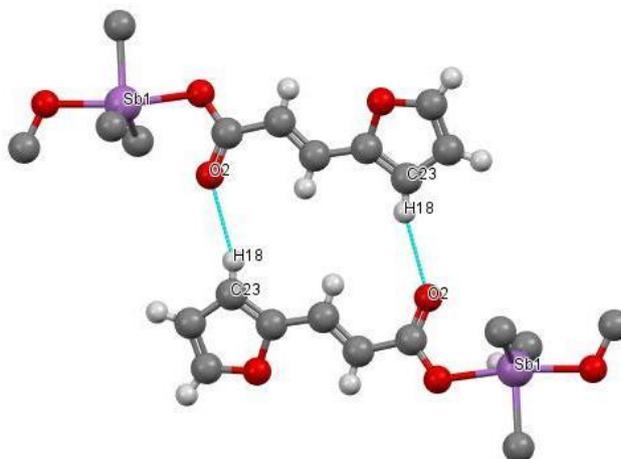
В противоположность этому у остальных исследованных дикарбоксилатов трифенилсурьмы **II-V** подобные контакты не наблюдаются, и расстояния превышают 5 Å, что можно объяснить стерическими затруднениями за счет заместителей у кратной связи, которые препятствуют такому взаимодействию. В комплексах **II** и **III** карбоксилатные фрагменты располагаются в упаковке практически параллельно, при этом в соединении **III** они сильно смещены друг относительно друга.

В соединениях **I-II**, **VI**, **VIII-IX** наблюдается взаимодействие между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода, находящимся в *мета*-положении фенильного кольца другой молекулы. Расстояние между этими атомами принимает значения 2.433-2.711 Å. На рисунке 6 представлен фрагмент соединения **I**, иллюстрирующий данный тип взаимодействия.



**Рисунок 6** - Фрагмент структуры соединения **I**

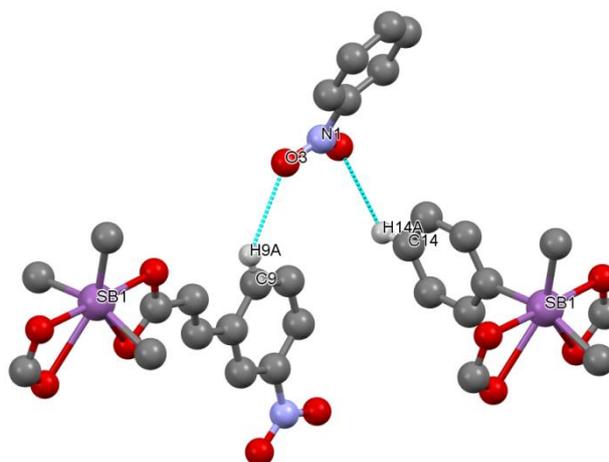
Тесный контакт ( $2.499 \text{ \AA}$ ) между карбонильным атомом кислорода и атомом водорода фуранового кольца соседних молекул наблюдается в соединениях **V**, **XII** (рисунок 7).



**Рисунок 7** - Фрагмент строения соединения **V**

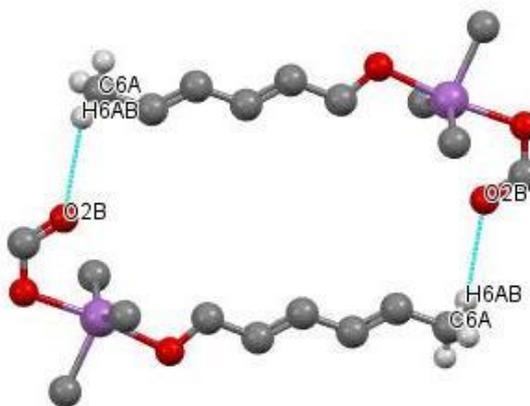
В соединении **III** наблюдается взаимодействие между атомом кислорода нитро-группы и атомом водорода, стоящим в *para*-положении фенильного кольца фрагмента  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  другой молекулы, и составляет  $2.696 \text{ \AA}$ , при том второй атом кислорода той же нитро-группы связан тесным контактом с атомом водорода, стоящим в *ortho*-положении фенильной

группы карбоксилатного лиганда другой молекулы, и составляет 2.607 Å (рисунок 8).



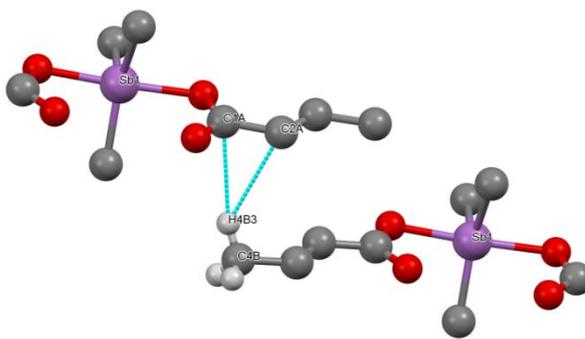
**Рисунок 8** - Фрагмент структуры соединения **III**

Для соединения **VI** было обнаружено межмолекулярное взаимодействие между атомом водорода метильной группы и атомом кислорода карбоксильной группы (рисунок 9).



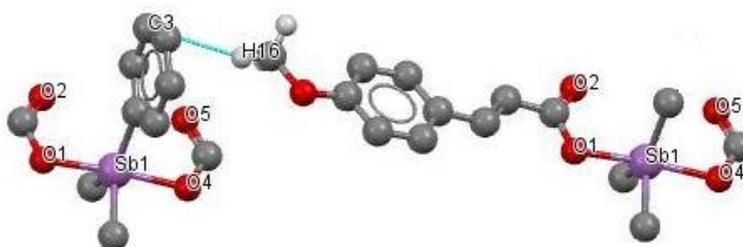
**Рисунок 9** - Фрагмент структуры соединения **VI**

В соединении **I** также присутствует контакт между атомом водорода метильной группы и C1A и C2A атомами углерода, принадлежащими одному и тому же карбоксильному лиганду (рисунок 10).



**Рисунок 10** - Фрагмент структуры соединения **I**

В соединении **IV** можно наблюдать похожий близкий контакт  $2.804 \text{ \AA}$  между атомом углерода, стоящим в *мета*-положении фенильного кольца фрагмента  $\text{Rh}_3\text{M}$  и атомом водорода метокси-группы. При этом в кристалле этого же вещества атом водорода в *пара*-положении другого фенильного кольца фрагмента  $\text{Rh}_3\text{M}$  взаимодействуют с углеродом кратной связи карбоксилатного лиганда, стоящего ближе к ароматическому кольцу и расстояние составляет  $2.844 \text{ \AA}$  (рисунок 11).



**Рисунок 11** - Фрагмент структуры соединения **IV**

В соединении **II** обнаружен межмолекулярный контакт между атомами углерода фенильной группы в *орто*- и *мета*- положениях и атомом водорода в *пара*-положении карбоксильного лиганда, значения которых равны  $2.835$  и  $2.880 \text{ \AA}$  соответственно (рисунок 12).

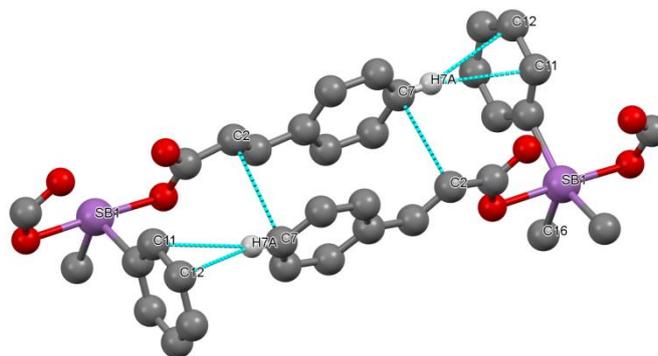


Рисунок 12 - Фрагмент структуры соединения II

В соединении III присутствует взаимодействие между атомом углерода, находящимся в *мета*-положении карбоксильной группы одной молекулы и атомом водорода, стоящем в *орто*-положении другой молекулы, и между тем же атомом углерода и атомом водорода в *пара*-положении ароматического кольца карбоксилатного лиганда (рисунок 13).

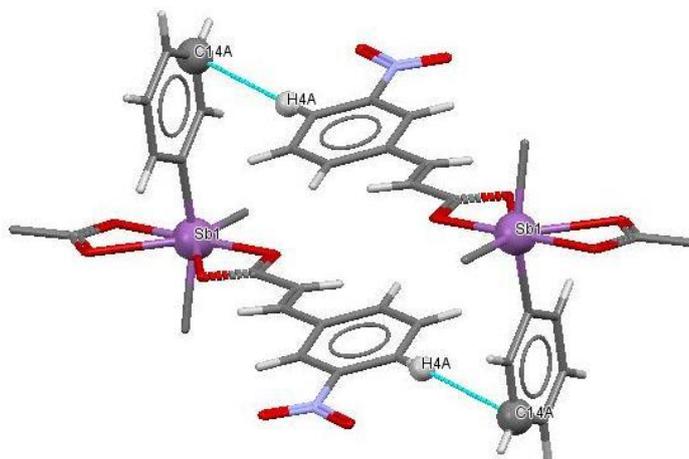
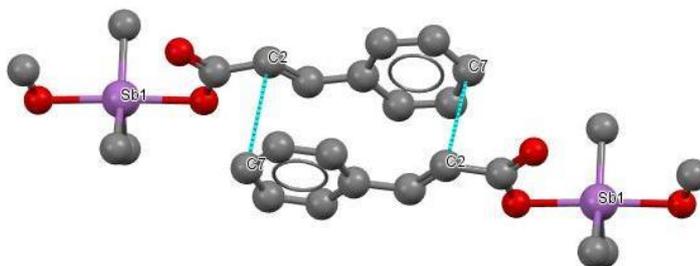


Рисунок 13 - Фрагмент структуры соединения III

В соединении IV можно наблюдать похожий близкий контакт, только между атомом углерода, стоящим в *мета*-положении фенильного кольца фрагмента  $\text{Ph}_3\text{M}$  и атомом водорода метокси-группы, расстояние равно 2.804 Å. При этом в кристалле этого же вещества атом водорода в *пара*-положении другого фенильного кольца фрагмента  $\text{Ph}_3\text{M}$  взаимодействуют с углеродом

кратной связи карбоксилатного лиганда, стоящего ближе к ароматическому кольцу, расстояние составляет 2.844 Å.

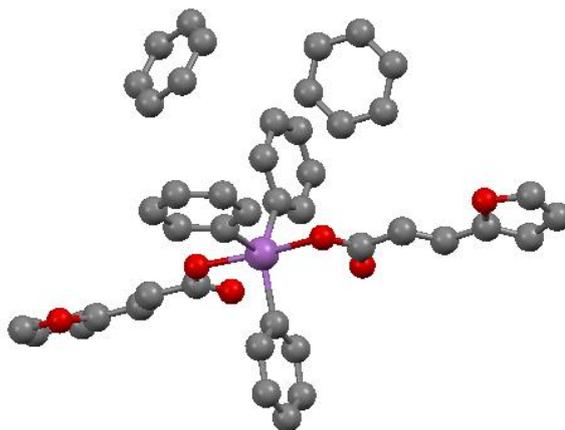
Еще одним интересным типом взаимодействия в исследуемых соединениях является контакт между атомами углерода. В некоторых молекулах можно наблюдать короткие взаимодействия между атомами углерода разнообразных частей молекул дикарбоксилатов. Так, например, в кристалле соединения **II** такое взаимодействие осуществляется между атомом углерода ароматического кольца одной молекулы и атомом углерода кратной связи другой молекулы (рисунок 14). Это расстояние составляет 3.396 Å.



**Рисунок 14** - Фрагмент структуры соединения **II**

В кристалле соединения **VI** наблюдается взаимодействие между атомами углерода, стоящими в *para*-положении фенильных колец. Расстояние между ними составляет 3.385 Å.

Кристаллы некоторых исследуемых соединений могут содержать в себе молекулы растворителя, из которого эти кристаллы были получены или синтезированы. Поскольку выращивание кристаллов проводилось в бензоле, в ряде соединений присутствует сокристаллизовавшийся бензол, который входит в упаковку молекул и имеет слабые межмолекулярные взаимодействия с атомами основного вещества (рисунок 15). Так, молекулы растворителя в своих кристаллах имеют соединения **III-V**.



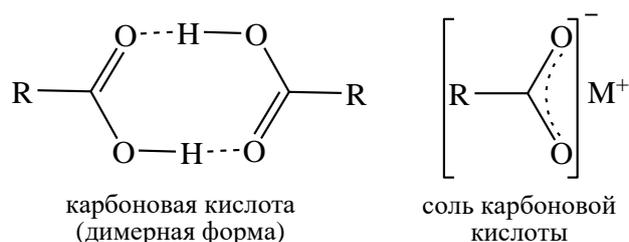
**Рисунок 15** - Общий вид сольвата соединения **V** с бензолом

#### **4.2.2. Инфракрасная спектроскопия**

Исследование металлорганических соединений методом инфракрасной спектроскопии достаточно трудная задача вследствие наличия большого числа колебаний атомов и групп в молекуле. Поэтому судить о строении таких сложных веществ только по ИК спектрам нельзя. Однако данные ИК спектроскопии оказываются весьма полезными для подтверждения чистоты получаемых соединений, поскольку частоты колебаний карбоксильных групп в карбоновой кислоте и ее соли значительно отличаются. Помимо этого, данные о полосах поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний однозначно свидетельствуют о характере связывания атома металла с карбоксилатными лигандами (монодентатный или бидентатный) [103].

Симметричные и асимметричные валентные колебания связей – одни из самых важных полос поглощения для данного типа соединений. В чистых карбоновых кислотах есть ковалентные связи  $C-OH$  и  $C=O$ , и полосы их поглощения обычно находятся в области 1280-1315 и 1700-1720  $cm^{-1}$  соответственно и могут меняться до 1075-1190 и 1740-1800  $cm^{-1}$  соответственно, если кислота находится в мономерной форме. Однако в мономерной форме карбоновые кислоты находятся очень редко, только в

случае очень разбавленных растворов или при повышенной температуре. С другой стороны, соли карбоновых кислот имеют ионное строение и характеризуются, по разным данным, наличием двух полос поглощения высокой интенсивности при  $1300-1400\text{ см}^{-1}$  и  $1610-1680\text{ см}^{-1}$  [105] или  $1360-1450$  и  $1540-1650\text{ см}^{-1}$  [106], отвечающих симметричному и асимметричному колебаниям двух равноценных связей  $C=O$  (рисунок 16).



**Рисунок 16** - Различное состояние группы  $\text{COO}$  в молекулах кислот и солей

Сопряжение карбонильной группы с кратными связями (как в кислотах, так и в их солях) снижает частоту валентных колебаний на  $20-30\text{ см}^{-1}$ ; тип заместителя у двойной связи же практически не влияет на сдвиги полос поглощения, только если они не находятся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе [105]. При этом происходит также влияние и на положение полос поглощения кратных связей, что будет рассмотрено ниже.

Рассмотрим более подробно смещение полос поглощения для исследуемых карбоновых кислот.

Поскольку все использованные карбоновые кислоты (кроме винилуксусной) имеют сходное строение типа  $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$  с сопряжением карбонильной группы с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$ , валентные колебания связей  $\text{C}-\text{OH}$  и  $\text{C}=\text{O}$  должны находится в области  $1300-1400$  и  $1610-1680\text{ см}^{-1}$  соответственно. Данные ИК спектров исследуемых кислот хорошо согласуются с нижеприведенными литературными данными [107] (таблица 10).

**Таблица 10** - Валентные колебания связей  $C-OH$  и  $C=O$  в карбоновых кислотах типа  $RCH=CHCOOH$ ,  $cm^{-1}$ .

Колебание	R					
	$CH_3-$	<i>Ph-</i>	<i>m-NO<sub>2</sub>Ph-</i>	<i>n-MeOPh-</i>	$-C_4H_3O^*$	$MeCH=CH-$
$C-OH$	1318	1312	1307	1317	1314	1330
$C=O$	1706	1686	1691	1689	1701	1694

\*Фурилакриловая кислота

Если проводить сравнение ИК спектров этих кислот и соответствующих им предельных кислот, то можем наблюдать смещение полос поглощения непредельных кислот, что согласуется с литературой (таблица 11).

**Таблица 11** - Валентные колебания связей  $C-OH$  и  $C=O$  в карбоновых кислотах типа  $RCH_2CH_2COOH$ ,  $cm^{-1}$ .

Колебание	R				
	<i>Me-</i>	<i>Ph-</i>	<i>n-MeOPh-</i>	$-C_4H_3O^*$	<i>Pr-</i>
$C-OH$	1285	1304	1247	1221	1292
$C=O$	1712	1699	1710	1700	1711

По остальным предельным кислотам похожего строения найти данные ИК спектроскопии не удалось.

В исследуемых соединениях сурьмы и висмута типа  $Ph_3M(O_2CR)_2$  присутствуют две карбоксилатные группы и полосы поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний имеют высокую интенсивность.

Все спектры снимались в таблетках KBr. Как можно наблюдать из таблицы 12, асимметричные валентные колебания в соединениях висмута заметно отличаются от аналогичных колебаний у соединений сурьмы, что можно объяснить влиянием атома металла. Как правило, данное колебание у дикарбоксилатов трифенилвисмута несколько ниже, что вполне логично, т.к. атом висмута более тяжелый и колеблется медленнее. У симметричных колебаний такого сдвига практически не наблюдается.

**Таблица 12** - Симметричные и асимметричные валентные колебания связи  $C=O$  в диацилатных производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута типа  $Ph_3M(O_2CR)_2$ ,  $cm^{-1}$ .

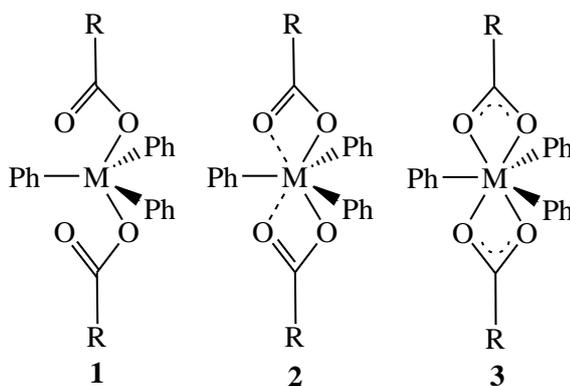
R	Sb			Bi		
	$\nu^s_{C=O}$	$\nu^a_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$\nu^s_{C=O}$	$\nu^a_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$
-CH=CHMe	1334	1632	298	1355	1558	203
-CH=CHPh	1367	1580	213	1369	1546	177
-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> - <i>m</i>	1355	1611	256	1360	1614	256
-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>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

\*Фурилакриловая кислота

Симметричные и асимметричные валентные колебания также могут служить хорошим показателем для определения характера связывания атома металла с карбоксилатными лигандами. Если разница в значениях частот поглощения этих колебаний  $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$  больше  $200\text{ cm}^{-1}$ , то характер связывания монодентатный, а если меньше – то бидентатный, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Однако, не для всех исследуемых соединений получается вырастить монокристалл хорошего качества и провести структурные исследования, поэтому в этих случаях данные ИК спектроскопии оказываются весьма полезными. Данные по значениям  $\Delta\nu$  представлены в таблице 12. Следует отметить, что для карбоксилатов, имеющих значения  $\Delta\nu$ , очень близкими к  $200\text{ cm}^{-1}$  однозначно судить о характере связывания сложно, и может наблюдаться как монодентаное так и бидентатное связывание лигандов с атомом металла или

же, что бывает чаще всего, дополнительная координация атома кислорода карбонильной группы на атом сурьмы или висмута.

Основные типы координации лигандов на атом металла, которые могут наблюдаться в диацилатных комплексах  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ , показаны на рисунке 17. Тип координации **1** – монодентатный, однако во многих исследуемых соединениях соблюдается тип координации **2**, т.к. расстояние между атомом металла и атомом кислорода карбонильной группы мало (что подтверждается РСА), и он координируется на металл. В этой работе под монодентатным связыванием подразумевается тип **2**. Тип координации **3** – бидентатный, он наблюдается в нескольких исследуемых комплексах.



**Рисунок 17** - Основные типы координации лигандов на атом металла в дикарбоксилатных комплексах  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Следующий тип валентных колебаний, наблюдаемых в исследуемых соединениях – это колебания кратной связи  $\text{C}=\text{C}$  в карбоксилатном лиганде. Как уже отмечалось выше, сопряжение двойной связи с карбонильной группой влияет на положение полосы ее поглощения по сравнению с несопряженной связью; при этом наблюдается увеличение частоты поглощения. В карбоновых кислотах более высокая частота приписывается колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ , более низкая – колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$ . Однако в их солях это отношение меняется, и частота колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  становится выше, чем асимметричные колебания  $\text{C}=\text{O}$ , и также при этом примерно на  $10\text{ см}^{-1}$  выше, чем колебания связи  $\text{C}=\text{C}$  в самой кислоте. Это можно объяснить

тем, что атом кислорода карбонильной группы координирован на атом металла, что уменьшает частоту колебаний данной связи. В ряде исследуемых лигандов присутствует дополнительное сопряжение с ароматическим кольцом (коричные кислоты) или еще одной кратной связью (сорбиновая кислота), что также влияет на положение валентного колебания кратной связи. Данные по всем отнесенным полосам поглощения представлены в таблице 13, остальные же полосы перечислены в экспериментальной части для каждого исследуемого комплекса. Для удобства сравнения приведены таблицы 14 и 15, содержащие основные валентные колебания в молекулах исследуемых карбоновых кислот, а также данные для трифенилсурьмы и трифенилвисмута.

**Таблица 13.** - Основные валентные колебания дикарбоксилатных производных типа  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$

Колебание	M=Sb						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\nu_{\text{Sb-O}}$	454	459	459	460	463	461	454
$\nu_{\text{Sb-C}}$	561	540	596	565	591	606	573
$\nu^s \text{C=O}$	1351	1367	1355	1325	1321	1334	1320
$\nu^a \text{C=O}$	1609	1580	1611	1601	1603	1632	1641
$\nu_{\text{C=C}}$	1664	1642	1652	1643	1648	1651	1648
$\nu_{\text{Ph-H}}$	3056	3053	3069	3049	3061	3059	3054
$\nu_{\text{C-H}}$	2974	–	–	2938	–	2972	2978
$\nu^s \text{NO}_2$	–	–	1319	–	–	–	–
$\nu^a \text{NO}_2$	–	–	1530	–	–	–	–
Колебание	M=Bi						
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
$\nu_{\text{Bi-O}}$	449	445	486	448	448	446	451
$\nu_{\text{Bi-C}}$	593	587	596	514/565	591	583	601
$\nu^s \text{C=O}$	1355	1369	1360	1341	1340	1354	1362
$\nu^a \text{C=O}$	1558	1546	1614	1603	1559	1559	1600
$\nu_{\text{C=C}}$	1662	1641	1645	1635	1646	1649	1661
$\nu_{\text{Ph-H}}$	3050	3045	3080	3048	3047	3054	3054
$\nu_{\text{C-H}}$	2965	–	–	2957	–	2967	2977
$\nu^s \text{NO}_2$	–	–	1280	–	–	–	–
$\nu^a \text{NO}_2$	–	–	1537	–	–	–	–

**Таблица 14** - Основные валентные колебания в исследуемых карбоновых кислотах типа  $RCH=CHCOOH$  [107]

Колебание	R					
	CH <sub>3</sub> -	Ph-	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	MeCH=CH-
$\nu_{C=O}$	1318	312	1307	1317	1314	1330
$\nu_{C-OH}$	706	686	1691	1689	1701	1694
$\nu_{C=C}$	655	631	1691	1624	1636	1638
$\nu_{Ph-H}$	–	3067	3092	3031	–	–
$\nu_{C-H}$	977	–	–	2973	–	2970
$\nu^s NO_2$	–	–	1320	–	–	–
$\nu^a NO_2$	–	–	1524	–	–	–
$\nu_{OH}$	2510– 2715	2560– 2720	2513–2667	2565–2689	2694– 2717	2579–2736

**Таблица 15** - Основные валентные колебания в молекулах трифенилсурьмы и трифенилвисмута.

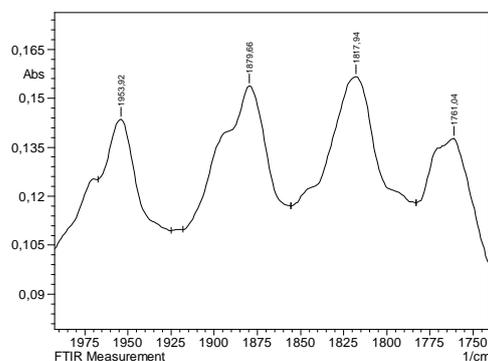
Соединение Колебание	Ph <sub>3</sub> Sb	Ph <sub>3</sub> Bi
$\nu_{Sb-C}$	692	–
$\nu_{Bi-C}$	–	693
$\nu_{Ph-H}$	3060	3057

При интерпретации полученных ИК спектров возник ряд трудностей, связанных с отнесением полос поглощения к колебаниям связи металл-углерод и металл-кислород, поскольку в разных литературных источниках данные об этих частотах отличаются.

Ранее чаще всего к валентным колебаниям связей  $M-C$  и  $M-O$  относили полосы поглощения средней интенсивности в области  $\sim 465$  и  $\sim 690$   $cm^{-1}$  соответственно. Более низкие колебания связи  $M-C$  по сравнению с колебаниями связи  $M-O$  можно объяснить тем, что атом углерода входит в достаточно массивную фенильную группу, колеблющуюся с меньшей частотой. Традиционно к валентным колебаниям связи  $Sb-C$  и  $Bi-C$  относили полосу, находящуюся в области  $445-465$   $cm^{-1}$  в зависимости от металла и типа лигандов, что оказалось подтверждено многими литературными источниками

[108–110]. Однако к валентным колебаниям связи  $Sb-O$  и  $Bi-O$  обычно приписывали значения  $680-697\text{ см}^{-1}$  [111], что оказалось ошибочным, и правильным будет относить к такому типу колебаний полосу поглощения малой интенсивности в области  $515-590\text{ см}^{-1}$ , что также может следовать из литературы [112, 113]. Это также подтверждается тем фактом, что в ИК спектре трифенилсурьмы  $Ph_3Sb$  и трифенилвисмута  $Ph_3Bi$  отсутствуют полосы поглощения в области  $515-590\text{ см}^{-1}$ . Полоса же поглощения  $680-697\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к деформационным колебаниям связи  $C-C$  в карбоксилатном лиганде. Данные по колебаниям этих связей для всех исследуемых соединений сведены в таблице 13.

Помимо рассмотренных выше, в молекулах дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута наблюдается еще целый ряд колебаний разного типа. В области высоких частот ( $2800-3100\text{ см}^{-1}$ ) – валентные колебания связей  $C-H$  средней интенсивности в ароматических и алифатических лигандах, а в области  $650-1200\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания разных связей, отнесение которых здесь не рассматривается. Помимо всего прочего, в некоторых ИК спектрах в области  $1700-2000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются обертоны, характерные нормальным колебаниям однозамещенного ароматического кольца (рисунок 18). Однако интенсивность обертона настолько мала, что в спектрах ряда соединений эти полосы практически не видно.



**Рисунок 18** - Нормальные колебания однозамещенных фенильных колец

В нескольких исследуемых комплексах присутствуют характерные только для них функциональные группы и заместители. Так, в соединениях **III** и **X** присутствует нитрогруппа, присоединенная к ароматическому кольцу, которая также имеет симметричные и асимметричные валентные колебания. Эти колебания находятся в одной области с аналогичными колебаниями связи  $C=O$ , однако очень хорошо разделяются, и частоты их поглощения равны 1530 и 1319  $\text{см}^{-1}$  для асимметричных и симметричных валентных колебаний соответственно (1524 и 1320  $\text{см}^{-1}$  в кислоте). В производных фурилакриловой кислоты **V** и **XII** присутствует однозамещенное фурановое кольцо, однако оно имеет целый ряд разнообразных колебаний, которые достаточно сложно выделить из спектра.

Отсутствие полос поглощения гидроксигруппы  $OH$  карбоновой кислоты является хорошим показателем чистоты исследуемого комплекса. В мономерных карбоновых кислотах эта полоса проявляется в области 3500-3550  $\text{см}^{-1}$ , в димерах – в области 2500-3300  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы. Для всех исследуемых кислот это колебание наблюдалось в области 2500-2700  $\text{см}^{-1}$ , в соответствующих им комплексах сурьмы или висмута этих полос не было, что и свидетельствовало об отсутствии примеси кислоты в продукте реакции.

В некоторых ИК спектрах также наблюдались полосы поглощения примесных веществ: воды и углекислого газа. Они захватываются из воздуха при изготовлении таблетки  $KBr$ . Им соответствуют полосы поглощения в областях 3450 и 2350  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что не мешает интерпретации остального спектра.

Типичный ИК спектр соединения типа  $Ph_3M(O_2CR)_2$  приведен на рисунке 19 на примере дикротоната трифенилвисмута. ИК спектры всех исследуемых соединений представлены в экспериментальной части.

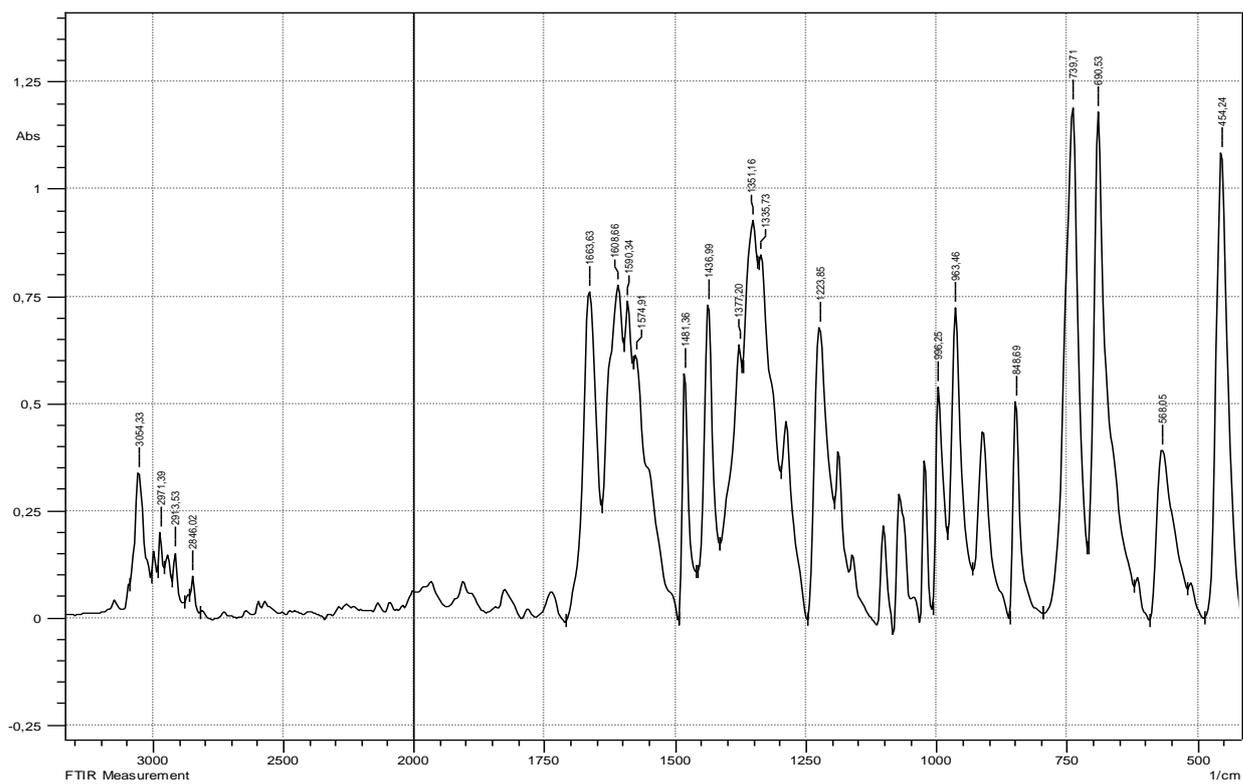


Рисунок 19 - ИК спектр дикротоната трифенилвисмута VIII

### 4.2.3. $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ ЯМР спектроскопия

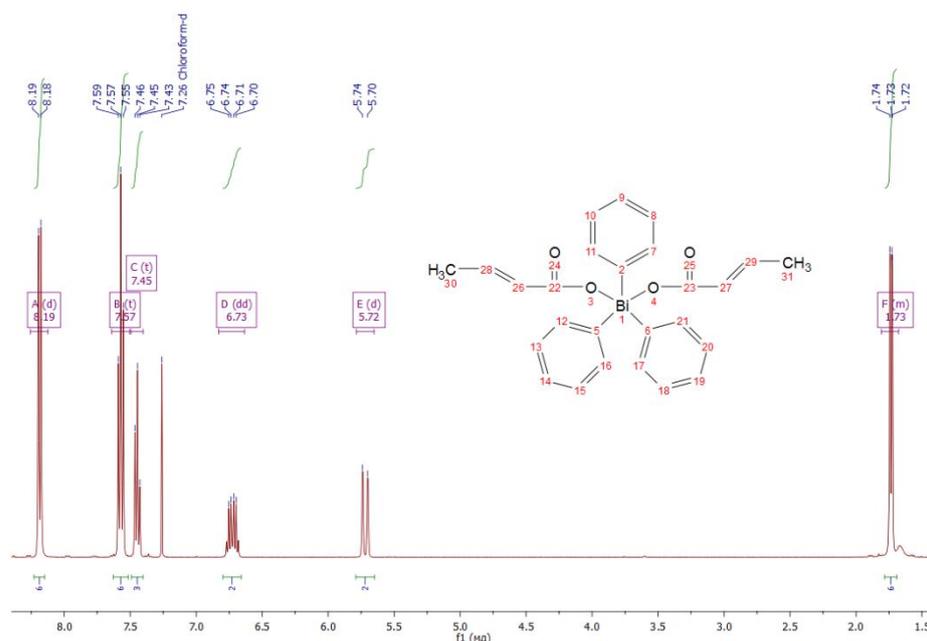
Спектроскопия ЯМР – один из наиболее важных методов исследования органических и металлоорганических соединений, позволяющий определять чистоту веществ, устанавливать их строение, наличие изомеров и т.д.

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР металлоорганических соединений сурьмы и висмута типа  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$  достаточно сложны для интерпретации и содержат много сигналов вследствие наличия большого количества атомов углерода и водорода. Остановимся подробнее на рассмотрении спектров, полученных для ряда исследуемых соединений, и проведем сравнительный анализ этих данных.

#### $^1\text{H}$ ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР исследуемых дикарбоксилатных производных регистрировали в дейтерохлороформе  $\text{CDCl}_3$ , синглетный сигнал которого наблюдается в области 7.26 м. д. Эталонным сигналом послужил сигнал тетраметилсилана (0 м. д.), в некоторых случаях использовался сигнал растворителя.

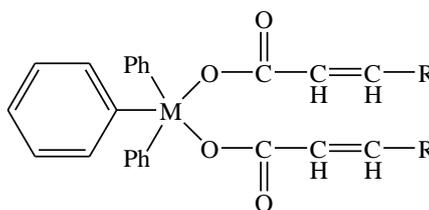
Типичный  $^1\text{H}$  ЯМР содержит следующие сигналы протонов: в области слабого поля (7.00–8.50 м. д.) сигналы протонов ароматического кольца; в области 5.00–7.00 м. д. находятся сигналы протонов двойной связи, в области сильного поля (1.00–3.00 м. д.) – сигналы эквивалентных протонов метильных групп (рисунок 20).



**Рисунок 20** -  $^1\text{H}$  ЯМР спектр дикротоната трифенилвисмута VIII

Во всех ПМР спектрах дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута в области слабого поля наблюдаются сигналы эквивалентных протонов фенильных колец, в дикарбоксилатах с ароматическими кислотными остатками эта часть спектра усложнена наличием дополнительных сигналов. Протоны, находящиеся в *орто*-положении фенильных колец, эквивалентны и дают мультиплетный сигнал в области 8.02-8.12 м. д. для соединений Sb(V) и 8.19-8.27 м. д. для соединений Bi(V) (таблица 16). При этом сигналы этих же протонов в трифенилсурьме и трифенилвисмуте находятся в области чуть более сильного поля при значениях 7.45 м. д. и 7.76 м. д. соответственно. Это объясняется акцепторным действием кислотных групп на атом сурьмы в дикарбоксилатах. Протоны, находящиеся в *мета*- и *пара*-положении фенильных лигандов в соединениях сурьмы практически всегда дают один мультиплетный сигнал в области 7.47-7.51 м. д., в то время как в соединениях висмута эти сигналы разделены и дают сигналы в области 7.57-7.62 и 7.45-7.46 м. д. для *мета*- и *пара*-протонов соответственно.

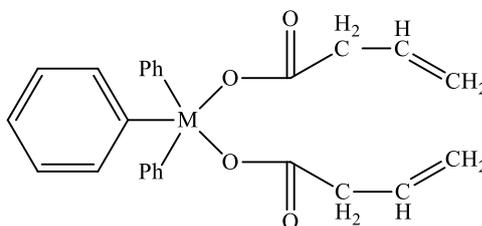
**Таблица 16** - Основные сигналы протонов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР в дикарбоксилатных производных типа  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHR})_2$



Соединение/ Протоны	<i>o</i> -H (Ph)	<i>m</i> -H (Ph)	<i>n</i> -H (PH)	CH=C <u>H</u> COO	<u>CH</u> =CHCOO
M = Sb					
<b>I</b>	8.02	7.47		5.73	6.73
<b>II</b>	8.10	7.32	7.43	6.34	7.50
<b>III</b>	8.13	7.50		6.45	7.52
<b>IV</b>	8.09	7.45		6.27	7.45
<b>V</b>	8.06	7.49		6.22	7.24
<b>VI</b>	8.02	7.47		6.06	7.03
M=Bi					
<b>VIII</b>	8.19	7.57	7.45	5.72	6.73
<b>IX</b>	8.27	7.46		6.37	7.62
<b>XI</b>	8.26	7.46		6.24	7.46
<b>XII</b>	8.23	7.60		6.23	7.41
<b>XIII</b>	8.19	7.57	7.44	5.67	7.11

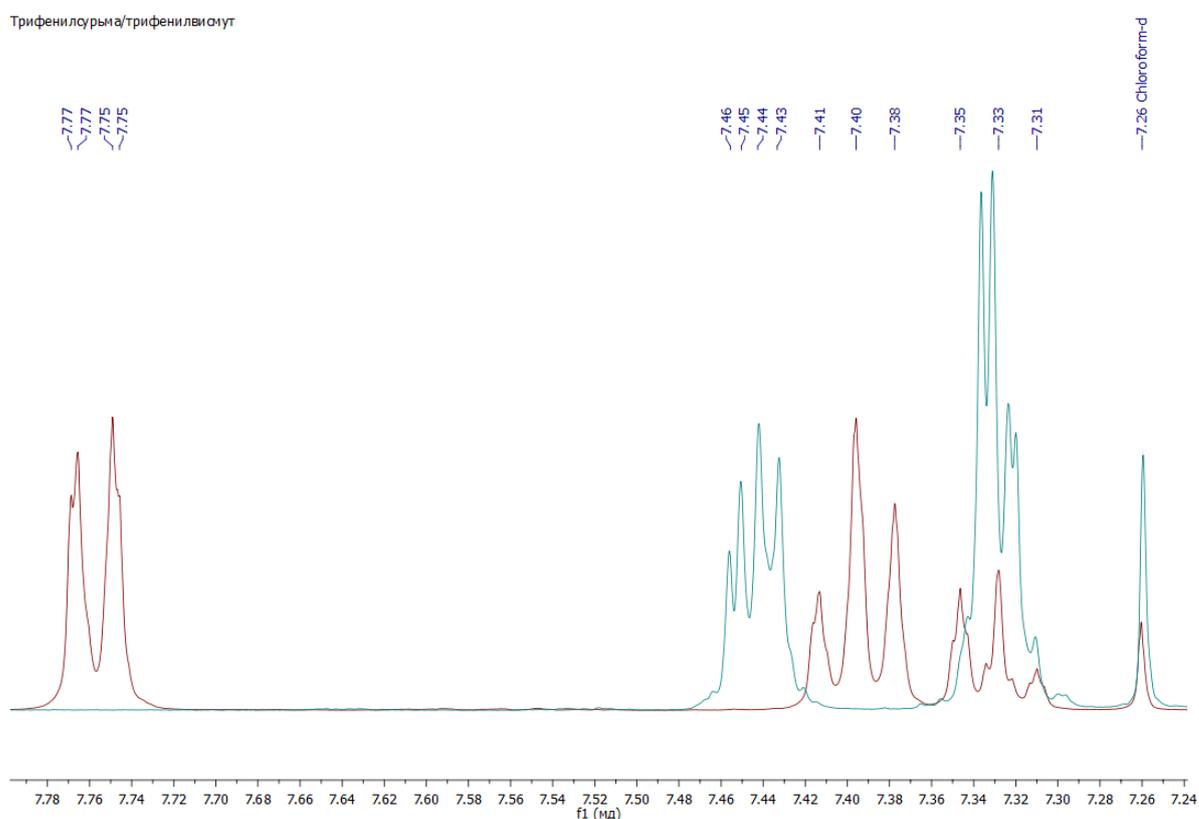
Аналогичные закономерности прослеживаются для дивинилацетатов трифенилсурьмы и висмута (таблица 17).

**Таблица 17** - Основные сигналы протонов в спектрах ЯМР в дикарбоксилатных производных типа  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$



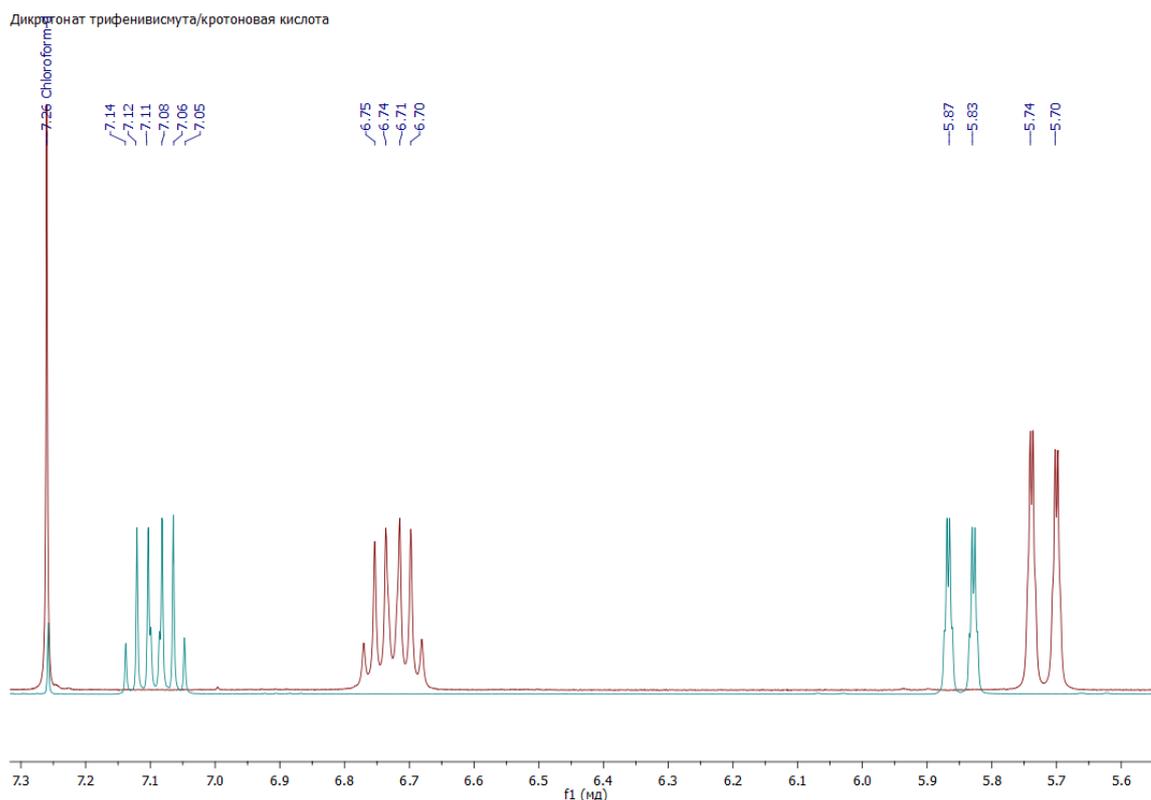
Соединение/ Протоны	<i>o</i> -H (Ph)	<i>m</i> -H (Ph)	<i>n</i> -H (PH)	<u>CH</u> <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COO	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COO	CH <sub>2</sub> =CHC <u>H</u> <sub>2</sub> COO
<b>VII</b>	7.99	7.53 – 7.44		4.95	5.75	2.87
<b>XIV</b>	8.15	7.59	7.46	4.96 – 4.86	5.76	2.86

В трифенилсурьме и трифенилвисмуте соответствующие сигналы протонов также сдвинуты в область более слабого поля, как и в случае *орто*-протонов дикарбоксилатных производных (рисунок 21).



**Рисунок 21** - Фрагменты  $^1\text{H}$  ЯМР спектров трифенилсурьмы (голубой) и трифенилвисмута (красный)

Сигналы протонов при двойных связях  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  в дикарбоксилатах сдвинуты в сторону более сильного поля на 0.1-0.5 м. д. по сравнению с карбоновыми кислотами, вследствие более сильного донирующего эффекта атома металла по сравнению с атомом водорода карбоксильной группы (рисунок 22). Так, протоны, находящиеся в *цис*-положении по отношению к карбоксильной группе, дают сигнал в области 5.65-7.62 м. д. Такой широкий интервал обусловлен влиянием заместителя в двойной связи в разных кислотных остатках и атома металла. Так, соединения висмута, как правило, дают сигнал этого типа протонов, сдвинутый в область слабого поля на несколько десятых м. д.



**Рисунок 22** - Фрагменты  $^1\text{H}$  ЯМР спектров кротоновой кислоты (голубой) и дикротоната трифенилвисмута (красный)

Протоны у двойной связи нетерминальных кислотных остатков, стоящие в *транс*-положении относительно карбоксилатной группы, дают сигналы в области более слабого поля (5.89-7.62 м. д.), чем протоны, стоящие в *цис*-положении. Их положение в спектре так же зависит от атомного окружения.

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах исследуемых дикарбоксилатов, помимо указанных выше, присутствуют и другие сигналы протонов, находящихся в заместителях двойной связи, которые также были идентифицированы и отнесены. Описание спектров для каждого соединения приведено в экспериментальной части.

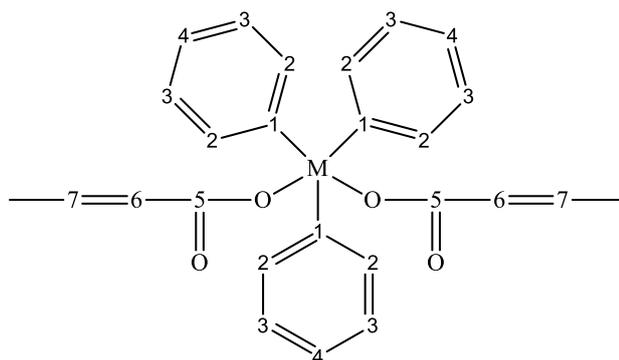
### <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР исследуемых дикарбоксилатных производных регистрировали в дейтерохлороформе CDCl<sub>3</sub>, сигнал которого наблюдается в области 77.2 м. д.

Все исследуемые соединения имеют большой набор атомов углерода, при этом большая их часть является ароматическими. Их сигналы - достаточно интенсивны и лежат в одной области 110-150 м.д., поэтому отнесение их к какой-либо определенной группе атомов углерода достаточно сложная задача. Однако сигналы четвертичных углеродных атомов фенильного кольца и карбоксильной группы можно интерпретировать однозначно, т.к. их интенсивность очень низкая и они смещены в область слабого поля по сравнению с остальными сигналами. В целом, полученные углеродные спектры исследуемых дикарбоксилатов хорошо согласуются с протонными спектрами.

Основные сигналы углеродов в спектрах ЯМР для исследуемых соединений представлены в таблице 18.

**Таблица 18** – Основные сигналы углеродных атомов в спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в дикарбоксилатных производных типа Ph<sub>3</sub>M(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



Соединение	1	2	3	4	5	6	7
Ph <sub>3</sub> Sb	138.34	126.13	128.78	128.48	-	-	-
<b>M=Sb</b>							
<b>I</b>	139.10	133.98	130.98	129.31	170.71	125.29	143.03
<b>II</b>	138.62	133.87	131.02	129.66	170.79	120.85	143.34
<b>III</b>	137.83	133.83	131.32	129.72	169.71	122.26	140.43
<b>V</b>	130.97	133.85	129.28	130.56	170.72	118.79	138.62
<b>VI</b>	138.88	137.64	130.81	129.97	171.23	121.76	143.75

M=Bi							
<b>Ph<sub>3</sub>Bi</b>	155.21	137.46	130.42	127.66	-	-	-
<b>VIII</b>	161.25	142.33	131.23	130.67	173.04	125.50	143.07
<b>IX</b>	160.93	135.12	131.23	130.70	173.14	121.21	142.84
<b>XI</b>	161.24	133.93	131.17	130.59	161.24	129.29	142.51
<b>XII</b>	131.17	133.68	130.64	128.25	172.96	119.11	134.67
<b>XIII</b>	133.91	133.79	131.10	130.10	173.37	122.04	143.26

### 4.3. Синтез соединений типа Ph<sub>4</sub>SbO<sub>2</sub>CR

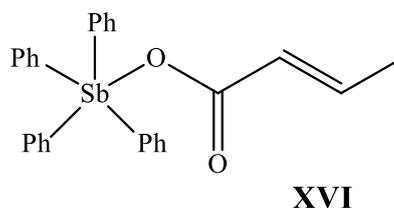
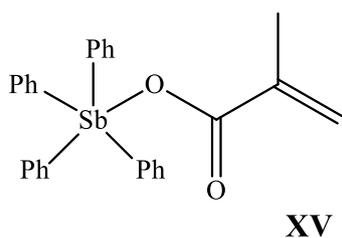
Синтез карбоксилатов тетрафенилсурьмы **XV** и **XVI** проводился по методике, применявшейся ранее для аналогичных карбоксилатов [1, 14] непосредственно из карбоновой кислоты и пентафенилсурьмы по уравнению:



В качестве растворителя использовали толуол. Синтез проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Полученные продукты очищали перекристаллизацией. Выходы продуктов и температуры плавления полученных соединений представлены в таблице 19.

**Таблица 19** - Исследуемые карбоксилаты тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>M(O<sub>2</sub>CR)

Название и шифр	Исходные реагенты	Выход, %	Т.пл., °C
<b>XV</b> Метакрилат тетрафенилсурьмы	Ph <sub>5</sub> Sb, CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOH	87	139
<b>XVI</b> Кротонат тетрафенилсурьмы	Ph <sub>5</sub> Sb, MeCH=CHCOOH	88	127



**Рисунок 23** - Карбоксилатные комплексы сурьмы **XV**, **XVI**

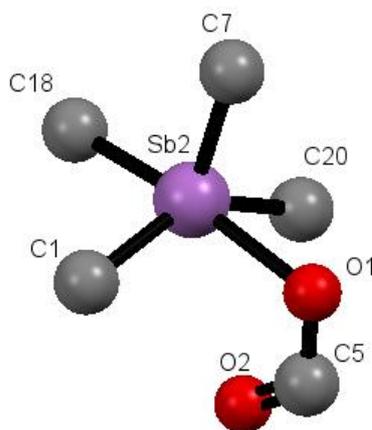
Пентафенилсурьму для синтеза необходимо было получить непосредственно перед синтезом карбоксилатных комплексов сурьмы, т.к. она неустойчива на воздухе и быстро разлагается. Для этого воспользовались известной методикой [1] с использованием фениллития по следующей схеме:



#### 4.4. Анализ соединений типа $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$

Было проведено подробное исследование кристаллических структур соединений **XV** и **XVI** методом РСА.

Согласно полученным данным атом сурьмы в этих соединениях имеет сильно искаженную тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с тремя атомами углерода фенильных групп и атомом кислорода метакрилатного или кротонатного лиганда в основании, а также четвертым атомом углерода фенильного кольца в вершине пирамиды (рисунок 24).



**Рисунок 24** - Структура комплекса **XVI**

Значения валентных углов и величина параметра  $\tau$  представлены в таблице 20.

**Таблица 20** – Валентные углы в карбоксилатах тетрафенилсурьмы

Соединение	$\varphi$ O1-Sb- C18 град.	$\varphi$ C1-Sb- C20 град.	$\varphi$ O1-Sb- C20 град.	$\varphi$ C1-Sb-O1 град.	$\varphi$ C20-Sb- C18 град.	$\varphi$ C1-Sb- C18 град.	$\tau$
<b>XV</b>	172.30 (2)	144.52 (2)	83.22 (3)	83.30 (3)	93.89 (3)	95.15 (3)	0.46
<b>XVI</b>	170.91 (2)	146.62 (2)	82.47 (2)	83.56 (2)	92.90 (2)	96.23 (2)	0.40

Четыре угла в экваториальном положении отличаются от идеального значения в  $90^\circ$ , причем два из них O1-Sb-C20, C1-Sb-O1 меньше этого значения на  $4-7^\circ$ , а два других C20-Sb-C18, C1-Sb-C18 превышают это значение на  $3-6^\circ$ . Это связано с тем, что три фенильные группы, находящиеся в экваториальной плоскости, увеличивают валентные углы, уменьшая при этом углы O-Sb-C. Аналогично этому, в молекуле пентафенилсурьмы те же углы близки к  $90^\circ$ , что связано с тетрагонально-пирамидальной координацией [114]. Сумма углов в основании четырехугольника отличается от  $360^\circ$  на  $4.44-4.34^\circ$  (Таблица 20). Сумма углов в экваториальной плоскости отличается от  $360^\circ$  на  $4^\circ$ . Конфигурация в данном случае сильно искажена, т.к. присутствует значительная разница в углах O1-Sb-C18 и C1-Sb-C20. Разница такова, что атомы O1 и C18 лежат выше, чем атомы C1 и C20. Валентные аксиальные углы C7-Sb-O1, C7-Sb-O2, C7-Sb-C18 и C7-Sb-C1 составляют  $87.72-108.08^\circ$ , что несколько отличается от идеального значения в  $90^\circ$ .

Длины экваториальных связей Sb-C<sub>экв</sub> и Sb-O1 для метакрилата и кротоната тетрафенилсурьмы, представленные в таблице 21, в целом близки к значениям аналогичных связей в молекуле трифенилсурьмы (Таблица 4), пентафенилсурьмы [114], а также других карбоксилатов тетрафенилсурьмы [16]. Осевая связь Sb-C7 практически не отличается от остальных трех связей Sb-C.

**Таблица 21** – Длины связей в карбоксилатах тетрафенилсурьмы

Соединение	d Sb-C, Å	d Sb-O1, Å	d Sb-O2, Å	d Sb-C7, Å
<b>XV</b>	2.1302 (6) 2.1839 (5) 2.1401 (7)	2.2181 (6)	2.8777 (6)	2.1287 (5)
<b>XVI</b>	2.11309 (2) 2.1420 (2) 2.1696 (2)	2.2486 (1)	2.7605 (2)	2.1178 (2)

В исследуемых соединениях обнаружены внутримолекулярные контакты между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы. Расстояния Sb-O2 существенно меньше суммы вандерваальсовых радиусов этих атомов (3.60 Å) [94]. При этом, чем меньше величина внутримолекулярного контакта Sb-O2, тем больше угол C1-Sb-C20. Данный вывод также подтвержден авторами [115].

В кристаллической упаковке соединения **XV** обнаружен межмолекулярный контакт между атомом водорода в *para*-положении фенильной группы одной молекулы и атомом углерода в *meta*-положении фенильной группы другой молекулы.

В упаковке соединения **XVI** такого контакта не обнаружено, однако присутствует межмолекулярное взаимодействие между атомом водорода бензольного кольца в *para*-положении и карбоксильным атомом кислорода O27 двух соседних молекул. Расстояние контакта (H20-O27) составляет 2.643 Å, что несколько меньше суммы вандерваальсовых радиусов атомов H и O (2.7 Å [94]).

Для подтверждения строения полученные карбоксилаты тетрафенилсурьмы были исследованы с помощью физико-химических методов анализа (ИК- и <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- ЯМР спектроскопии).

ИК-спектры **XV** и **XVI** содержат полосы поглощения, аналогичные рассмотренным выше дикарбоксилатным производным, при этом наблюдаются те же закономерности. Значение  $\Delta\nu$  для обоих соединений меньше 200 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о бидентатном характере связывания карбоксильного кислорода и атома металла (таблица 22). Координационное число сурьмы при этом увеличивается до 6.

**Таблица 22** – Основные колебания в молекулах карбоксилатов тетрафенилсурьмы

Соединение/ Связь	$\nu(\text{MC})$	$\nu(\text{MO})$	$\nu_a(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{CH})_{\text{alk}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{phenyl}}$	$\nu(\text{OH})_{\text{acid}}$	$\Delta\nu$
<b>Метакриловая кислота</b>	-	-	1697	1320	1637	2964	-	2700-2621	
<b>XV</b>	691	458	1561	1363	1641	-	3053	-	198
<b>Кротоновая кислота</b>	-	-	1706	1302	1655	2977	-	2715-2510	
<b>XVI</b>	681	445	1538	1369	1641	-	3045	-	169

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **XV** и **XVI** в области слабого поля наблюдаются сигналы *орто*-протонов ( $\delta$  7.65 м.д.), а также *мета*- и *пара*-протонов ( $\delta$  7.46-7.35 м.д) фенильных групп. В области среднего поля находятся синглеты протонов терминальных  $\text{CH}_2$ -групп двойных связей метакрилового лиганда ( $\delta$  5.72, 5.15 м.д.) и протонов при двойной связи кротонового фрагмента ( $\delta$  6.55, 5.64 м.д.). В области сильного поля обнаружены сигналы протонов метильной группы ( $\delta$  1.71 м.д.) в виде синглета в случае метакрилата тетрафенилсурьмы и дублета в случае кротоната тетрафенилсурьмы.

В спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР метакрилата и кротоната тетрафенилсурьмы 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.); сигналы атомов углерода карбоксильной группы (171.34, 170.86 м.д.); сигналы первичного (120.50 м.д.) и третичного (141.52 м.д.) атомов углерода для метакрилатной группы; сигналы атомов углерода при двойной  $\text{C}=\text{C}$  связи (127.82, 139.22) кротонового лиганда.

#### 4.5. Сравнение устойчивости дикротонатов трифенилсурьмы (-висмута) при нагревании и облучении

Измерение температуры плавления синтезированных дикротонатов трифенилсурьмы **I** и -висмута **VIII** в открытом капилляре показало одинаковые значения 153°C. При этом, если соединение сурьмы стекает в прозрачную каплю, то соединение висмута во время плавления приобретает коричневую окраску и не дает полного стекания.

Известно, что дикарбоксилатные производные трифенилвисмута распадаются при нагревании с образованием феноловых эфиров соответствующих карбоновых кислот, трифенилвисмута и дикарбоксилатов фенолвисмута [81] по следующим уравнениям:

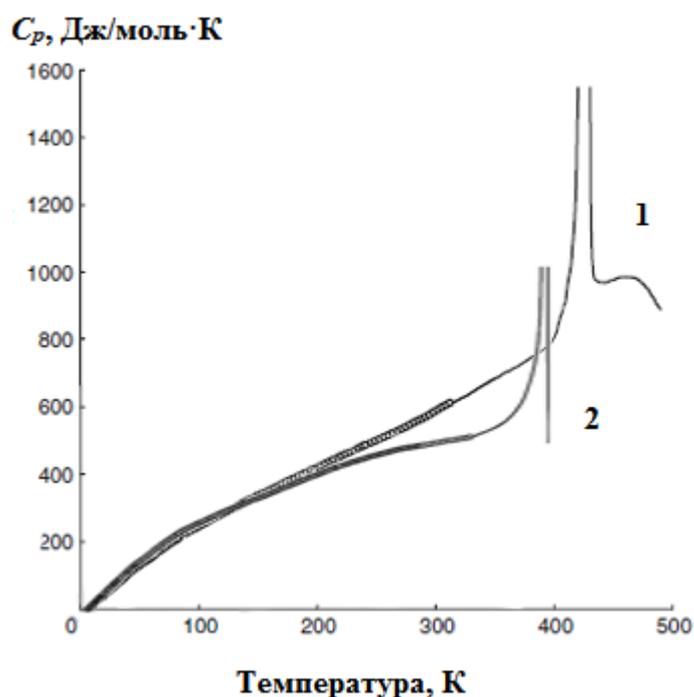


Суммарное уравнение:



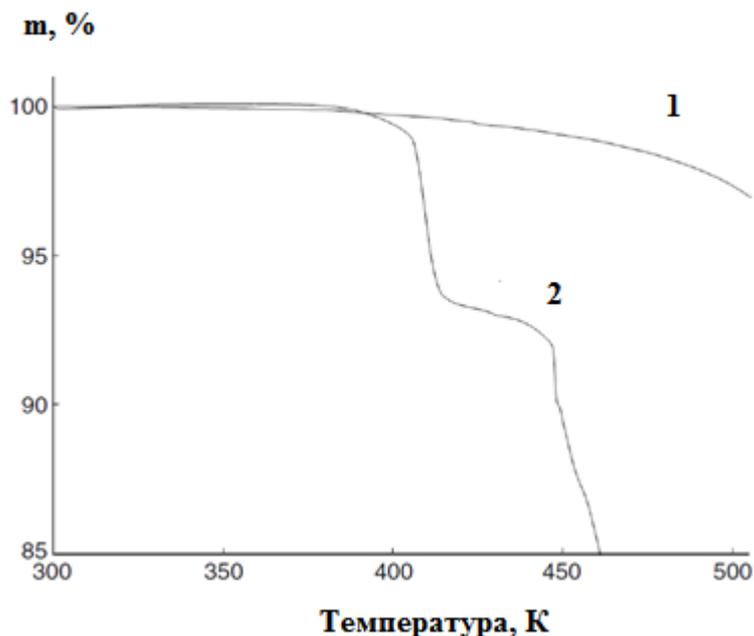
Для оценки термической устойчивости синтезированных дикарбоксилатов **I** и **VIII** нами использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 6.5 – 490 К.

На кривой теплоемкости дикротоната трифенилсурьмы интенсивный сигнал эндотермического эффекта плавления начинался с температуры 400К (рисунок 25, кривая 1). При этом наблюдалась потеря массы образцом, однако величина 2% была достигнута лишь к 430К, дальнейший рост ее протекал плавно (рисунок 26, кривая 1).



**Рисунок 25** - Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии дикротоната трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  (кривая 1) и дикротоната трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  (кривая 2)

В отличие от дикротоната трифенилсурьмы аналогичное производное висмута проявляло меньшую термическую стабильность. При нагревании дикротоната трифенилвисмута на кривой теплоемкости наблюдается зашкаленный сигнал эндотермического эффекта плавления в области выше 370К, переходящий в экзотермический сигнал (рисунок 25, кривая 2). В отличие от него диметакрилат трифенилвисмута, как известно, при 385К разлагается или полимеризуется, минуя плавление, что подтверждено наличием только экзотермического сигнала. Термогравиметрический анализ показал, что в этом температурном интервале происходит потеря массы, составляющая 2% при 408К и резко возрастающая до 6% при 415К (рисунок 26, кривая 2). Таким образом, плавление дикротоната трифенилвисмута сопровождается его разложением с образованием летучих продуктов.

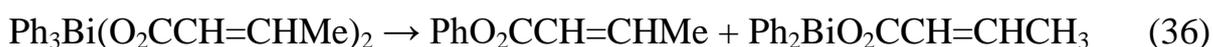


**Рисунок 26** - Термографические кривые потери массы при разложении дикротоната трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  (кривая 1) и дикротоната трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  (кривая 2)

Таким образом, дикротонат трифенилсурьмы в отличие от дикротоната трифенилвисмута плавится при более высокой температуре и до 510К практически не разлагается, что вызвано более высокой энергией связей Sb-C и Sb-O по сравнению со связями Bi-C и Bi-O.

Выполнив оценку термической стабильности диацилатов **I** и **VIII** методом ДСК, мы изучили также ампульным методом реакцию термического разложения комплекса **VIII** при 155°C (428K) без растворителя в течение 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 выделены трифенилвисмут (28%) и смесь, содержащая гидроксиды и кротонаты висмута, полимерные вещества.

Очевидно, в условиях реакции дикротонат трифенилвисмута претерпевает восстановительное разложение с отщеплением фенолового эфира кротоновой кислоты:



Образование бензола и трифенилвисмута объясняется ступенчатым гидролизом  $\text{Ph}_2\text{BiO}_2\text{CCH}=\text{CHMe}$  адсорбированной водой с участием карбоксилатных и фенильных групп:



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.

#### **4.6. Исследование фотораспада МОС сурьмы и висмута в присутствии спиновых ловушек**

Комплексы металлов и соединения на основе металлов очень интересны для фотополимеризации, поскольку некоторые из них демонстрируют превосходное поглощение видимого света.

Как известно [2], металлоорганические соединения висмута достаточно чувствительны к свету и при длительном стоянии на свету способны распадаться. При этом происходит заметное потемнение твердого кристаллического продукта со светло-желтого (окраска, характерная для большинства соединений  $\text{Bi}(\text{V})$ ) до светло-коричневого и сопровождается изменением температуры плавления исследуемого соединения до более низкой.

Нами обнаружено, что раствор дикротоната трифенилвисмута **VIII** 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  $\text{Bi}(\text{V},\text{III})$  на рассеянном свету в дегазированных запаянных ампулах в присутствии известных спиновых ловушек 2-метил-2-нитропропана  $t\text{-BuN}=\text{O}$  (МНП) или С-фенил-N-трет-бутилнитрона

$\text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{Bu}-t$  (ФБН). Активность данных спиновых ловушек в процессе фиксации радикалов высока, константа скорости имеет порядок  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  л/моль·с [116], и это дает возможность избежать побочных реакций спиновых ловушек с металлоорганическими соединениями и растворителями, приводящих к нитроксильным аддуктам по альтернативным путям минуя образование свободных радикалов. В этом отношении показательной является работа Форрестера, установившего в 1971 г. легкость образования нитроксильных радикалов из ФБН и МНП за счет нуклеофильного присоединения анионов по связи  $-\text{N}=\text{O}$  с последующим окислением нитроксильного аниона  $=\text{N}-\text{O}^-$  до нитроксильного радикала  $=\text{N}-\text{O}^\bullet$  кислородом воздуха либо другими окислителями ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , дибензоилпероксид, 4,5-дигидро-5,5-диметилпиррол-1-оксид, хлоранил и др.) [117, 118].

В качестве растворителей нами использованы бензол, толуол и ММА. Бензол и толуол являются хорошими растворителями металлоорганических соединений, а также имеют низкую диэлектрическую проницаемость (2 и 2.4 соответственно [119]), что позволяет получать хороший аналитический сигнал. Следует отметить, что бензол малоактивен, а толуол активен в радикальных реакциях. ММА применен как растворитель и мономер, способный к полимеризации в присутствии радикалов.

Результаты ЭПР исследований фотораспада соответствующих МОС сурьмы и висмута в присутствии спиновых ловушек МНП и ФБН представлены в таблице 23.

**Таблица 23** - Результаты ЭПР исследования фотораспада МОС сурьмы и висмута в присутствии спиновых ловушек

Соединение	Растворитель	Радикал	ФБН			МНП			
			a <sub>N</sub> , Э	a <sub>H</sub> , Э	g	a <sub>N</sub> , Э	a <sub>H1</sub> , Э	a <sub>H2</sub> , Э	g
Ph <sub>3</sub> Bi(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> Bi(O <sub>2</sub> CC(Me)=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> Bi(O <sub>2</sub> CEt) <sub>2</sub>	Бензол	Ph•	-	-	-	11.8	0.93	1.67	2.0053
	Толуол	Ph•	14.4	2.2	2.0060	-	-	-	-
Ph <sub>3</sub> BiCl <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> Bi	Бензол	Ph•	14.3	2.18	2.0054	-	-	-	-
	Толуол	Ph•	14.4	2.19	2.0061	-	-	-	-
Ph <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub>	Бензол*	t-Bu•	-	-	-	15.4	-	-	2.0060
Ph <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	Толуол*	Ph•	14.4	2.16	2.0057	-	-	-	-
Ph <sub>3</sub> Sb	Толуол*	Ph•	14.1	2.17	2.0058	-	-	-	-

\*УФ свет

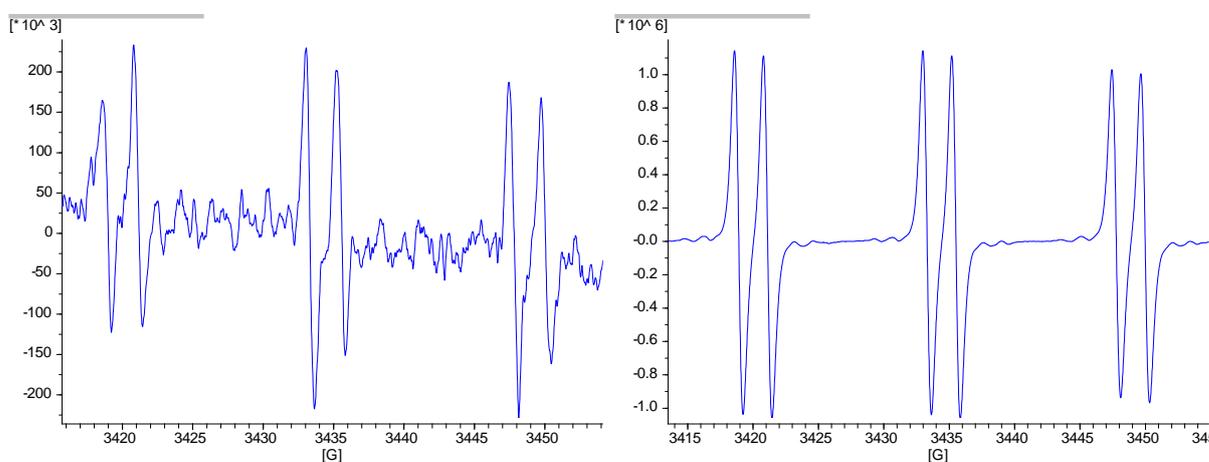
При этом зафиксированы аддукты фенильных радикалов PhN(O•)Bu-*t* и Ph<sub>2</sub>CHN(O•)Bu-*t* соответственно:



Значения констант сверхтонкого взаимодействия для аддукта PhN(O•)Bu-*t* согласуются с литературными данными для аддукта, генерируемого в бензоле в ходе фотолиза трифенилвисмута (a<sub>N</sub> = 12.0 Э, a<sub>H1</sub> = 1.8 Э, a<sub>H2</sub> = 1.0 Э) или трифенилсурьмы (a<sub>N</sub> = 11.9 Э, a<sub>H1</sub> = 1.8 Э, a<sub>H2</sub> = 0.9 Э) [120], а также данным, полученным в бензоле с другими источниками фенильного радикала (a<sub>N</sub> = 12.3 Э, a<sub>H1</sub> = 2.0 Э, a<sub>H2</sub> = 0.9 Э) [121].

Для аддукта  $t\text{-BuN}(\text{O}\cdot)\text{Bu-t}$  значение константы также согласуется с литературными данными по соответствующему аддукту, генерируемому в бензоле при разложении  $\alpha$ -изопропилазида ( $a_{\text{N}} = 15.4$  Э,  $g = 2.0061$ ) [122] и при фотолизе МНП ( $a_{\text{N}} = 15.4$  Э,  $g = 2.0057$ ) [123].

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 (рисунок 25).



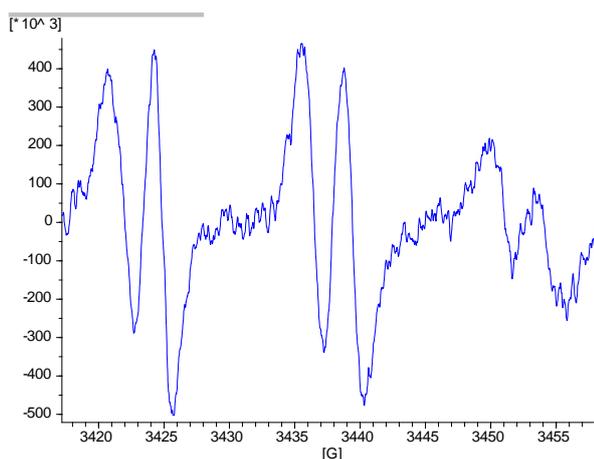
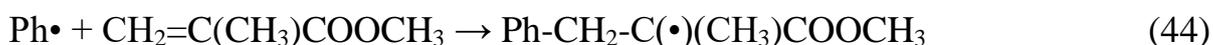
**Рисунок 25** - Спектры ЭПР в системе  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2 + \text{ФБН}$  в бензоле сразу после смешения на рассеянном свете (слева) и облучения УФ-лампой (справа)

Важным вопросом является то, что в толуоле мог бы быть зафиксирован не только фенильный, но и бензильный аддукт, который может образоваться из свободного фенильного радикала по уравнению:



Наши результаты показали, что разница параметров невелика, поэтому можно допустить наличие обоих аддуктов. Литературные данные свидетельствуют о том же ( $\text{Ph}\cdot$  в бензоле:  $a_{\text{N}} 13.8$  Э,  $a_{\text{H}} 2.1$  Э;  $\text{Вн}\cdot$  в толуоле:  $a_{\text{N}} 13.9$  Э,  $a_{\text{H}} 2.3\text{-}2.5$  Э) [124].

При использовании в качестве растворителя ММА в отличие от реакций в бензоле и толуоле сразу после смешения реагентов ( $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$ , ФБН и ММА) аналитический сигнал не наблюдался. Только после выдерживания в течение 10 мин на рассеянном свете проявился уширенный сигнал – триплет дублетов средней интенсивности. При облучении ампулы УФ светом в течение 2 мин интенсивность сигнала уменьшилась (рисунок 26). Параметры спектра этого сигнала отличаются от данных из опыта в бензоле и толуоле, что может указывать на образование метилметакрилатного третичного радикала:



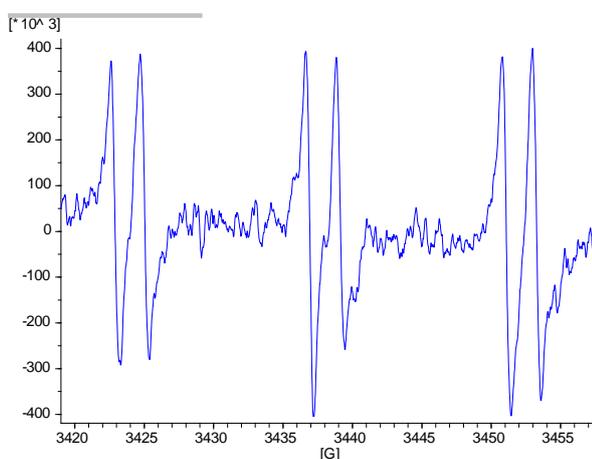
**Рисунок 26** - Спектр ЭПР в системе  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2 + \text{ФБН}$  в ММА после облучения на рассеянном свете (10 мин)

Примечательным фактом является наличие уширения, асимметрии, усложнения формы сигнала аддукта в ММА в отличие от углеводородов бензола и толуола. Вероятно, это может быть связано с увеличением диэлектрической проницаемости и вязкости раствора [125, 126]. ММА как сложный эфир обладает большей в сравнении с толуолом относительной диэлектрической проницаемостью. Табличное значение  $\epsilon_r(\text{PhMe})=2.4$ , для ММА значение в справочной литературе отсутствует, но вероятно является близким к этилацетату  $\epsilon_r(\text{EtOAc})=6.0$ . Постепенное увеличение вязкости реакционной смеси на основе ММА за время эксперимента было хорошо заметно визуально и

свидетельствовало о протекании процесса полимеризации ММА. Следует однако отметить, что в отсутствие полимеризации вязкость ММА практически такая же, как у толуола, по справочным данным  $\eta(\text{ММА})=0.60$  мПа·с,  $\eta(\text{PhMe})=0.56$  мПа·с.

Факт инициирования полимеризации висмуторганическими соединениями 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 (рисунок 27).



**Рисунок 27** - Спектр ЭПР в системе  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2 + \text{ФБН}$  в толуоле после облучения УФ лампой

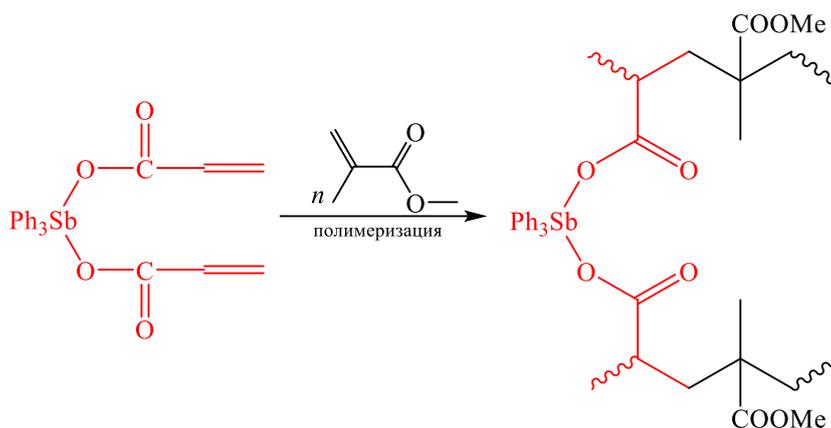
#### 4.7. Получение металлосодержащих полимеров

Получение металлосодержащих полимеров – одно из активно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. Модификация полимеров соединениями металлов позволяет получать новые материалы с интересными свойствами, которыми сами органические высокомолекулярные соединения обладать не могут [43].

Однако получение и использование металлорганических мономеров и компонентов сталкивается с рядом трудностей, например, их производство достаточно дорого, соединения многих металлов являются ядовитыми и

вредными веществами, металлосодержащие компоненты плохо растворимы в мономерах и т.п. Использование металлоорганических соединений сурьмы и висмута решает некоторые из этих проблем.

Согласно ранее проведенным исследованиям акрилатные лиганды в диакрилате трифенилсурьмы и в аналогичном соединении висмута сшивают макромолекулярные цепи, образуя высокомолекулярный сшитый полимер, практически нерастворимый в органических растворителях [69]:



**Рисунок 28** - Схема образования сополимера диакрилата трифенилсурьмы с MMA

В данной работе для полимеризационного введения в полимер в качестве металлоорганических соединений использованы производные кротоновой кислоты, которые по нашему предположению 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 термическая полимеризация осуществлялась в дегазированных ампулах в присутствии инициатора (как правило, пероксида бензоила) при заданном температурном режиме в зависимости от используемого мономера. В случае сурьмаорганических соединений в качестве сомономеров были получены прозрачные полимерные блоки и пленки, если же использовали

висмуторганические соединения, стекла окрашивались в бледно-желтый цвет, зависящий от содержания соединения в полимере. На рисунке 29 представлены полученные таким способом полимерные образцы.



**Рисунок 29** - Образцы полиметилметакрилата, содержащие по 5% масс. дикротоната трифенилсурьмы **I** (слева) и дикротоната трифенилвисмута **VIII** (справа)

Полученные висмут- и сурьмасодержащие полимеры оказались хорошо растворимы в хлороформе и дихлорметане, что может свидетельствовать об отсутствии предполагаемой сшивки макромолекул полимера молекулами МОС. Таким образом, отсутствие терминальных кратных связей не позволяют осуществить сшивку макромолекул полимеров.

Получение полимеров с различным содержанием других МОС сурьмы и висмута исследуемого ряда осложнилось крайне плохой растворимостью их в метилметакрилате и стироле. Так, наибольшую растворимость в используемых мономерах имеют дикротонаты трифенилсурьмы **I** и трифенилвисмута **VIII**, с содержанием МОС до 5%. В отличие от этого, дициннаматы трифенилсурьмы **II** и трифенилвисмута **IX** имеют растворимость в ММА не более, чем 2%, что крайне осложняет получение ряда полимерных образцов с различным их содержанием. Растворимость остальных МОС не превышала 1%, при этом полимеры

приобретали цвет за счет окраски самих МОС. Поэтому исследования таких полимеров проводились отрывочно и не представляют научной ценности.

Метакрилат **XV** и кротонат **XVI** тетрафенилсурьмы также использованы в качестве металлоорганических мономеров. В ходе экспериментов они показали более высокую растворимость в стироле и метилметакрилате, что позволит получать сцинтилляторы с более высоким содержанием металла. Нами исследованы образцы с содержанием МОС до 5%. Они представляют собой прозрачные стекла, хорошо растворимые в органических растворителях, что обусловлено отсутствием сшивки.

Для изучения свойств получаемых материалов, полимеризацию проводили до глубоких степеней конверсии с использованием дополимеризации при повышенной температуре. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (0.3% масс.), стирол полимеризовали при 80°C в течение 13 ч, ММА – при 60°C в течение 7 ч.

#### ***4.8. Установление состава сополимеров***

В связи с тем, что добавки МОС значительно не влияют на растворимость полученных полимеров, можно предположить, что МОС не сополимеризуется с органическими мономерами, а выступает в качестве наполнителя полимерной композиции.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы сополимеров стирола с кротоновой кислотой (10 масс. %) которая, как уже отмечалась выше, способна к сополимеризации с другими мономерами, дикротонатом трифенилсурьмы (5 масс. %) и в качестве образца сравнения использован полистирол без добавок.

Сополимеризацию проводили при 90°C в течение 1ч, инициатор ПБ (1 масс. %). Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров представлены в таблице 24.

**Таблица 24** – Данные по ММР продуктов сополимеризации стирола с добавками кротоновой кислоты и дикротоната трифенилсурьмы I

Состав	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
Стирол, кротоновая кислота	35100	49800	1.420
Стирол, дикротонат трифенилсурьмы	41200	56200	1.360
Стирол	38100	53000	1.390

Нами установлено, что продукты являются сополимерами. Твердый сополимер стирола с кротоновой кислотой после обработки горячим этанолом для извлечения остатков незаполимеризовавшейся кротоновой кислоты исследовали на содержание звеньев кислоты в полимере. Титрованием ацетон-спиртового раствора полимера метанольным раствором КОН установлено, что массовая доля кротоновой кислоты в полимере составила 1%. Мы полагаем, что дикротонат трифенилсурьмы аналогично кротоновой кислоте сополимеризуется со стиролом.

#### 4.9. Определение остаточного мономера

Как говорилось выше, блочная полимеризация – удобный метод получения прозрачных сцинтилляционных детекторов, однако по сравнению с методом литья под давлением полистирола он имеет недостаток, связанный с возможным наличием остаточного стирола в получаемых полимерных блоках. Это ведет к ухудшению сцинтилляционных свойств таких блоков. Содержание остаточного мономера в сцинтилляционных детекторах не должно превышать 0.5%. Поэтому определение степени содержания остаточного мономера в исследуемых полимерных композициях явилось важной частью данной работы.

Определение остаточного стирола нами проведено двумя способами: хроматографическим и химическим (титрованием бромид-броматным раствором или раствором брома). Хроматографический метод анализа остаточного мономера был использован как в случае полистирола, так и в случае полиметилметакрилата. Опытным путем были подобраны условия проведения анализа, такие как

адсорбент, температура испарителя и термостата колонок. Эксперименты проводили на газо-жидкостном хроматографе Цвет-160 с пламенно-ионизационным детектором и с использованием насадочной колонки длиной 3 м, 10% Reoplex-400 на Inerton N-AW. В испаритель вставляли специальный фильтр из минеральной ваты для предотвращения попадания полимера из раствора в колонку. Полиметилметакрилат растворяли в дихлорэтаноле, полистирол – в хлороформе. Во всех проанализированных образцах содержание остаточного мономера составило не более 0.1-1%.

#### 4.10. Определение молекулярной массы металлосодержащего ПММА

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе “Shimadzu” с колонками, наполненными полистирол-дивинилбензолом с размером пор 1.105 и 1.104 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения “LCsolution”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПСт. Результаты определения приводятся в таблицах 25 и 26.

**Таблица 25** - ММР продуктов полимеризации ММА с добавками дикротоната трифенилсурьмы **I** и дикротоната трифенилвисмута **VIII**

МОС	Содержание МОС, %	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_w/M_n$
-	0	8.92	3.25	3.65
Ph <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub> <b>I</b>	1	8.66	3.02	3.48
	3	8.50	3.30	3.88
	5	9.81	3.36	3.44
Ph <sub>3</sub> Bi(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub> <b>VIII</b>	1	5.69	2.67	4.70
	3	8.51	2.86	3.81
	5	8.85	2.89	3.27

**Таблица 26** - ММР продуктов полимеризации стирола с добавками дикротоната трифенилсурьмы **I** и дикротоната трифенилвисмута **VIII**

МОС	Содержание МОС, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$
-	0	10.64	28.74	2.69
Ph <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub> <b>I</b>	1	11.93	31.24	2.62
	3	10.75	27.79	2.58
	5	9.56	27.14	2.84
Ph <sub>3</sub> Bi(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub> <b>VIII</b>	1	12.66	30.41	2.402
	3	13.66	31.59	2.313
	5	13.47	30.29	2.248

**Таблица 27** – ММР продуктов полимеризации стирола с добавками метакрилата **XV** и кротоната **XVI** тетрафенилсурьмы

МОС	Содержание МОС, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$
-	0	10.76	29.36	2.72
Ph <sub>4</sub> Sb(O <sub>2</sub> CCH=CHMe) <sub>2</sub> <b>XV</b>	1	9.65	25.70	2.66
	5	9.89	25.84	2.61
Ph <sub>4</sub> SbO <sub>2</sub> CCH=CHMe <b>XVI</b>	1	10.87	28.23	2.60
	3	13.90	42.14	2.92
	5	15.24	47.72	3.13

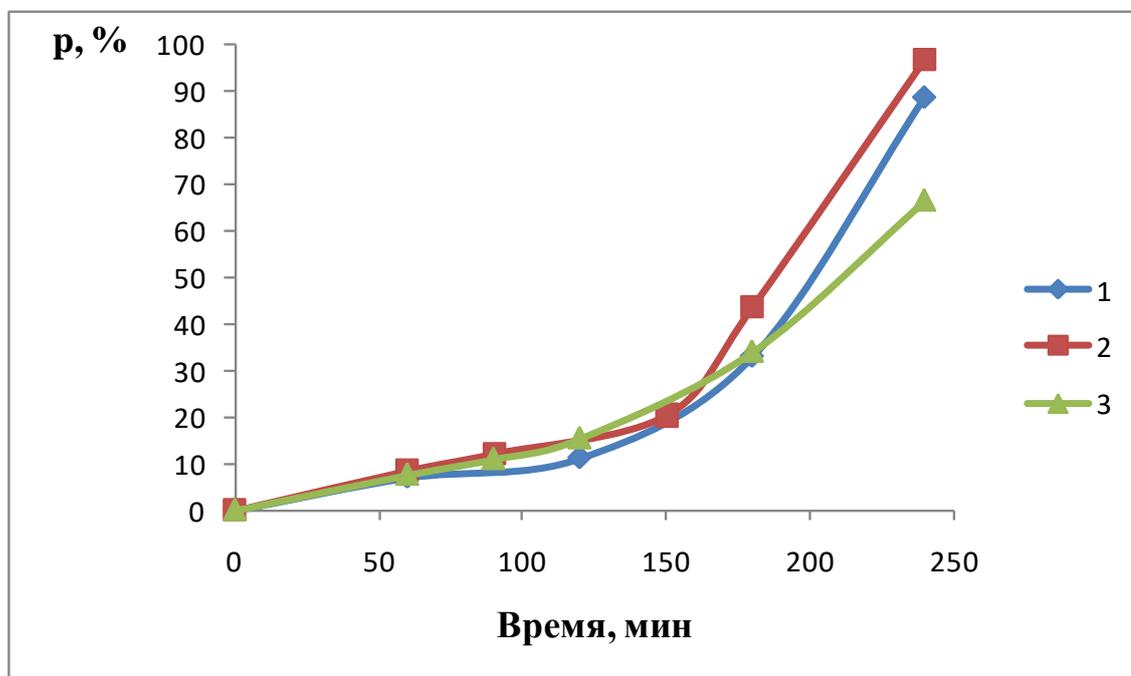
Определение молекулярных масс полученных полимеров проводили методом ГПХ. Средневесовые молекулярные массы полученных образцов ПММА не превышали  $10^6$ , а полистирола –  $10^4$ . Коэффициент полидисперсности для ПММА колеблется от 3 до 5, для полистирола – от 2 до 3, что указывает на свободно-радикальный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

Кривые молекулярно-массового распределения в случае полимеров, содержащих добавки МОС, имеют бимодальный характер. При этом не наблюдается определенной зависимости молекулярной массы от содержания МОС как в случае сурьмы, так и в случае висмута.

#### 4.11. Кинетика полимеризации

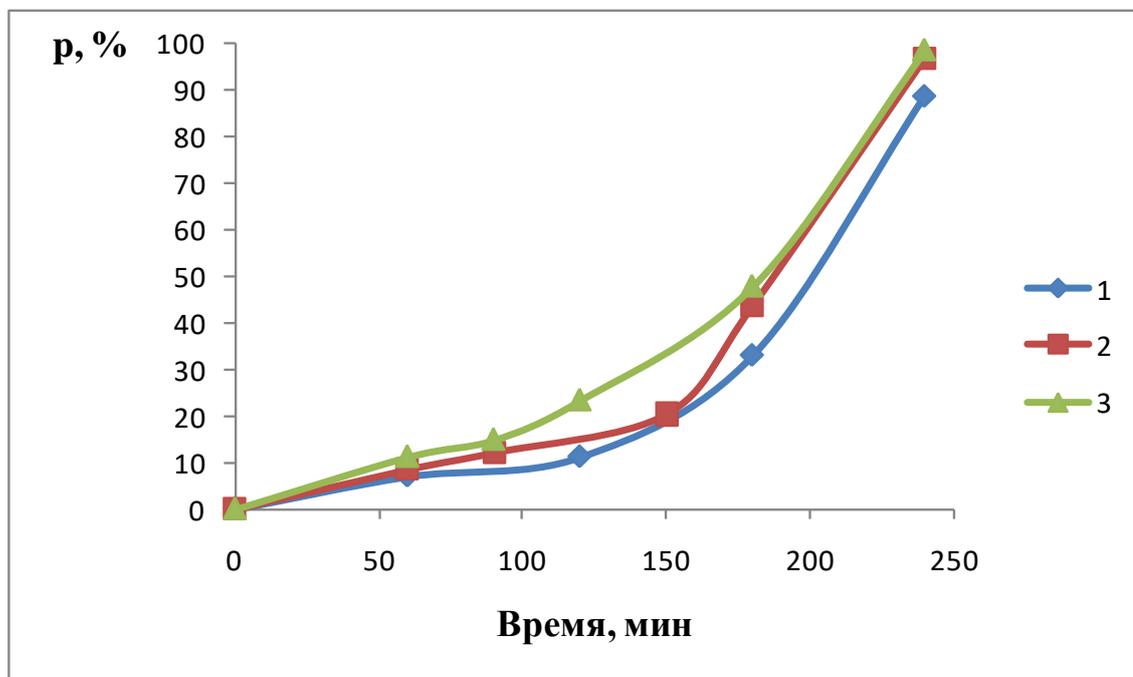
При введении дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута в метилметакрилат можно было ожидать снижения скорости полимеризации и увеличения времени синтеза металлосодержащего органического стекла с высокой степенью конверсии мономера. Известны факты замедления начальной стадии полимеризации ММА в присутствии трифенилсурьмы, диакрилата трифенилсурьмы. Для определения степени конверсии мономера был применен весовой метод по возрастанию массы высаженного полимера.

Оказалось, что введение 1% масс. дикротоната трифенилсурьмы I не повлияло на скорость полимеризации ММА. Конверсия 90% достигалась после нагревания раствора в дегазированной ампуле в присутствии 0.3% пероксида бензоила в течение 4 ч. При увеличении концентрации МОС до 5% масс. скорость реакции несколько снизилась и через 4 ч степень превращения мономера составила 67% (рисунок 30).



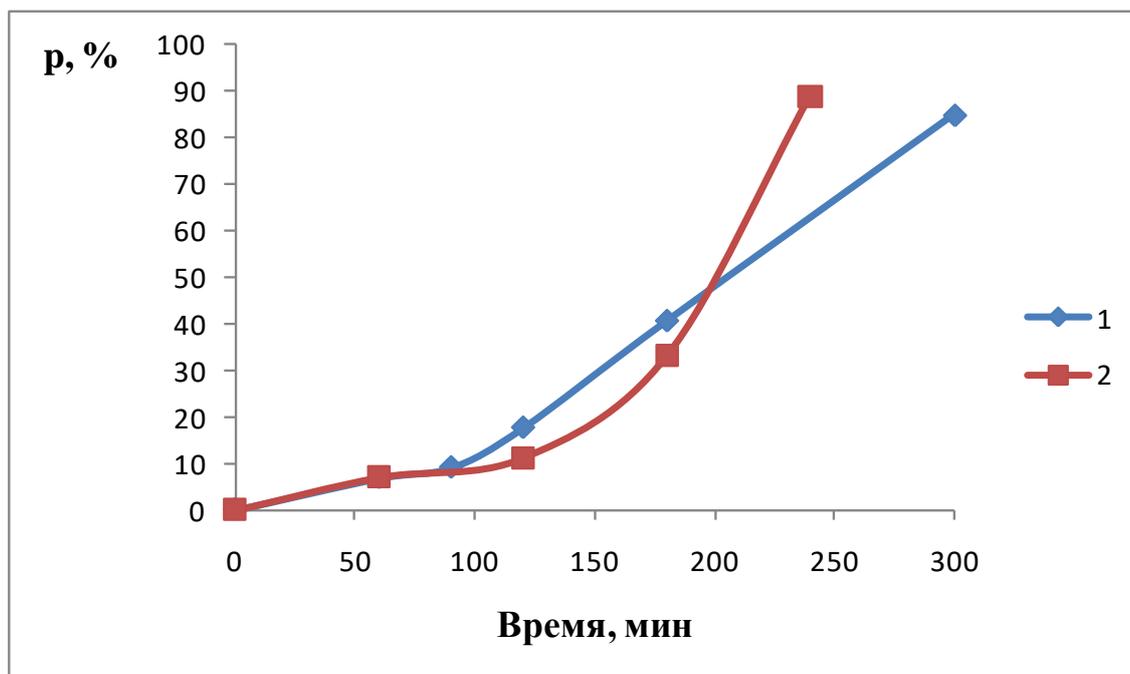
**Рисунок 30** - Кинетические кривые полимеризации ММА (60°C, 0.3% ПБ). Концентрация дикротоната трифенилсурьмы (% масс.) составляет: 0 (кривая 1), 1.0 (кривая 2), 5.0 (кривая 3)

Введение малых добавок (1-5 % масс.) дикротоната трифенилвисмута (VIII) увеличивает скорость полимеризации (рисунок 31), в этом заключается отличие соединения висмута от аналогичного соединения сурьмы.



**Рисунок 31** - Кинетические кривые полимеризации ММА (60°C, 0.3% ПБ). Концентрация дикротоната трифенилвисмута (% масс.) составляет: 0 (кривая 1), 1.0 (кривая 2), 5.0 (кривая 3)

Нами показано, что определение степени конверсии с использованием хроматографического метода анализа непрореагировавшего мономера менее удобен, и дает занижение результатов, особенно на высокой конверсии (рисунок 32).



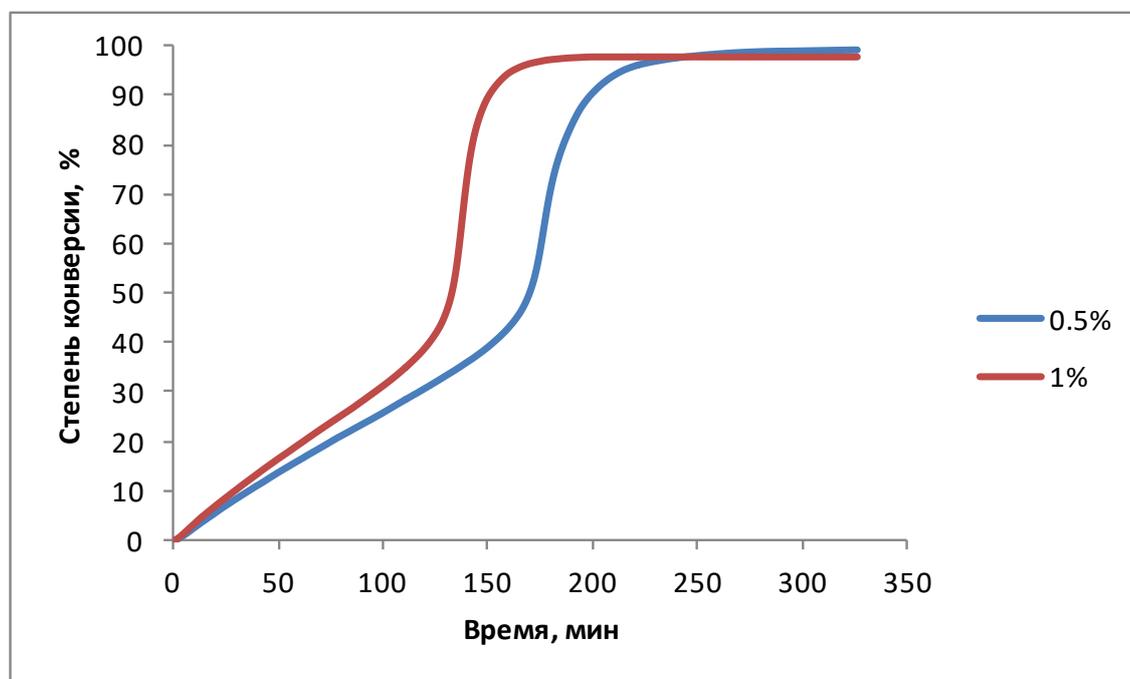
**Рисунок 32** - Кинетические кривые полимеризации ММА (60°C, 0.3% ПБ) Хроматографический метод определения (кривая 1); весовой метод определения (кривая 2)

#### 4.12. Полимеризация ММА в присутствии Vi-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 ММА обеспечивает получение твердого прозрачного неокрашенного органического стекла на рассеянном свете при комнатной температуре. Добавки гидрохинона и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона оказывают ингибирующее действие.

Кинетика фотополимеризации ММА с добавками дикротоната трифенилвисмута в качестве фотоинициатора (УФ свет лампы DRT-240) изучалась термографическим методом. Расстояние между композицией и

источником облучения было 30 см. Полимеризация протекала без индукционного периода (рисунок 33), а гель-эффект наблюдался при достижении 45% конверсии. Скорость возрастала с увеличением концентрации МОС.



**Рисунок 33** - Зависимость конверсии ММА от времени его фотополимеризации в присутствии 0.5-1% дикротоната трифенилвисмута

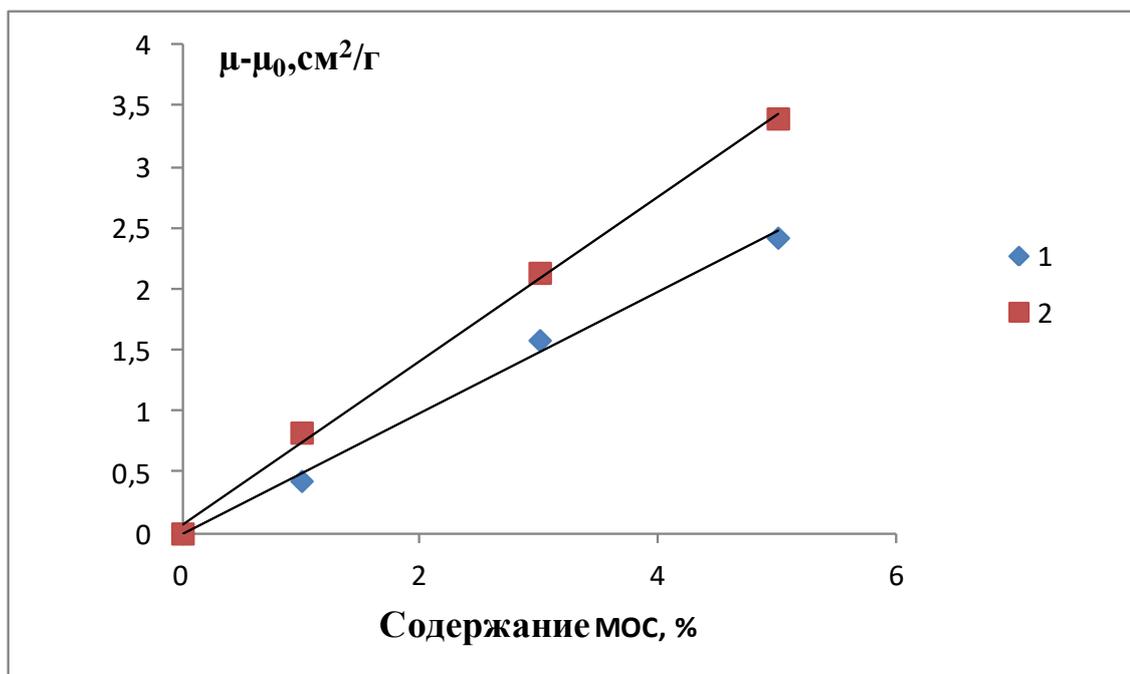
#### 4.13. Определение поглощения рентгеновского излучения

В литературном обзоре отмечалось, что введение в полимер атомов тяжелых металлов может придавать материалам рентгенозащитные свойства. Поглощение излучения зависит от количества атомов вещества, взаимодействующих с рентгеновским излучением, поэтому универсальной характеристикой поглощения является массовый коэффициент поглощения ( $\mu$ ) — истинный коэффициент поглощения, отнесенный к плотности вещества. Массовый коэффициент поглощения показывает относительное уменьшение интенсивности излучения при прохождении слоя данного вещества, содержащего массу, равную 1 г, на площади в 1 см<sup>2</sup>.

Коэффициент поглощения в одном и том же веществе падает с уменьшением длины волны рентгеновского излучения, однако при некоторой длине волны происходит резкое увеличение (скачок) коэффициента поглощения, после чего продолжается его уменьшение. При скачке коэффициент поглощения увеличивается в несколько раз (иногда на порядок) и на разную величину для различных веществ. Возникновение скачка поглощения связано с тем, что при определенной длине волны возбуждается характеристическое рентгеновское излучение облучаемого вещества, что резко увеличивает потери энергии при прохождении излучения. В пределах каждого участка кривой зависимости коэффициента поглощения от длины волны (до и после скачка поглощения) массовый коэффициент поглощения меняется пропорционально кубу длины волны рентгеновского излучения и атомного номера химического элемента (материала преграды) [127].

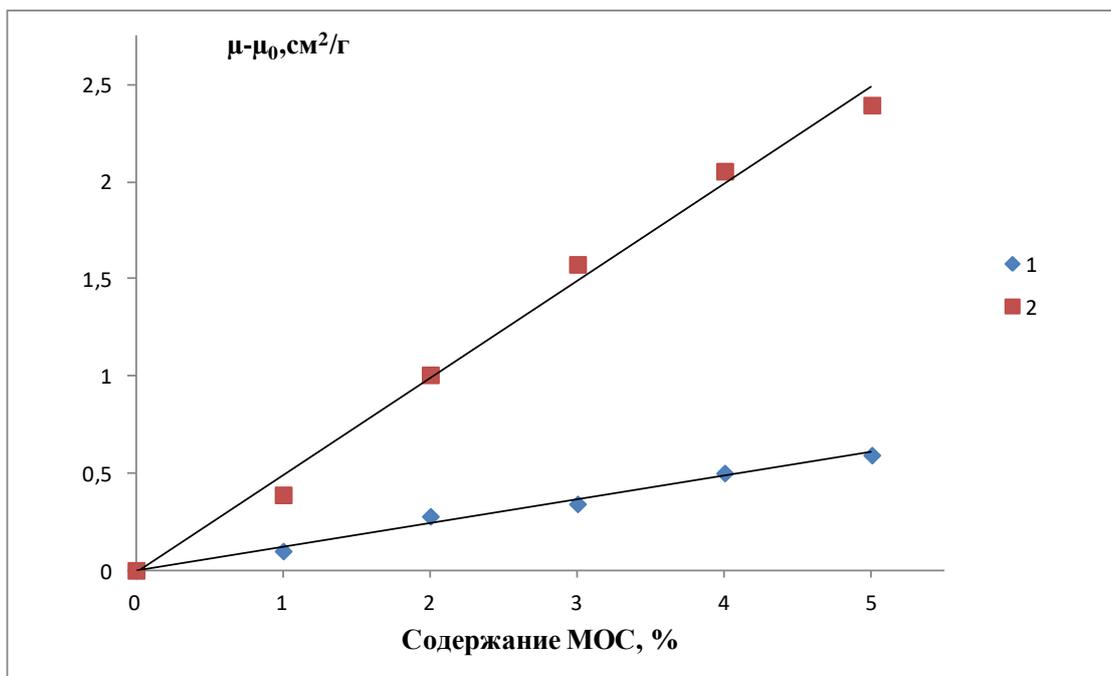
Для исследования поглощения рентгеновского излучения получали полимерные блоки (7 см в длину) и распиливали их на таблетки одинаковой толщины ( $0.534 \pm 0.020$ ) см и диаметром 1.23 см. В связи с зависимостью массового коэффициента поглощения от длины волны все измерения проводились при одном и том же режиме работы рентгеновской трубки.

Результаты эксперимента с полистирольными стеклами представлены на рисунке 34. Хорошо видно, что угол наклона кривой 2 больше, чем кривой 1. Следовательно, соединение висмута поглощает лучи значительно эффективнее, чем аналогичное соединение сурьмы. Это соответствует порядку возрастания атомных масс данных металлов. Массовый коэффициент поглощения увеличивается линейно с возрастанием содержания МОС в полистироле.



**Рисунок 34** - Зависимость эффективности поглощения рентгеновских лучей от содержания дикротоната трифенилсурьмы (кривая 1) и дикротоната трифенилвисмута (кривая 2) в образцах полистирола ( $\mu$  и  $\mu_0$  - массовые коэффициенты поглощения металлосодержащего полистирола и контрольного полистирола)

Результаты эксперимента с полиметилметакрилатными стеклами представлены на рисунке 35. Как и в случае полистирола, графики представляют прямые линии, показывающие линейность возрастания поглощения от массовой доли МОС. Однако, угол наклона кривой висмута заметно сильнее превышает угол наклона кривой сурьмы в сравнении с рисунком 34. Следовательно, полимерная матрица (ПММА, стирол) оказывает влияние на соотношение эффективности рентгенопоглощения у одной и той же пары металлов.



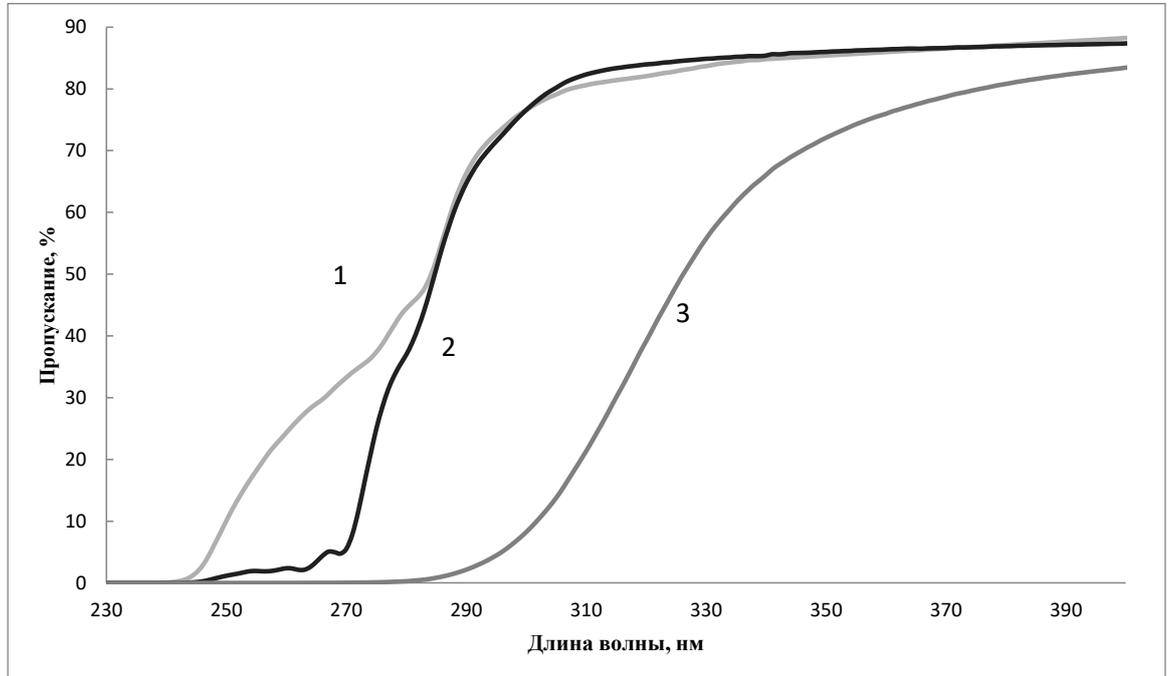
**Рисунок 35** - Зависимость эффективности поглощения рентгеновских лучей от содержания дикротоната трифенилсурьмы (кривая 1) и дикротоната трифенилвисмута (кривая 2) в образцах ПММА ( $\mu$  и  $\mu_0$  - массовые коэффициенты поглощения металлосодержащего полистирола и контрольного ПММА)

#### 4.14. Определение светопропускания металлосодержащих полимеров

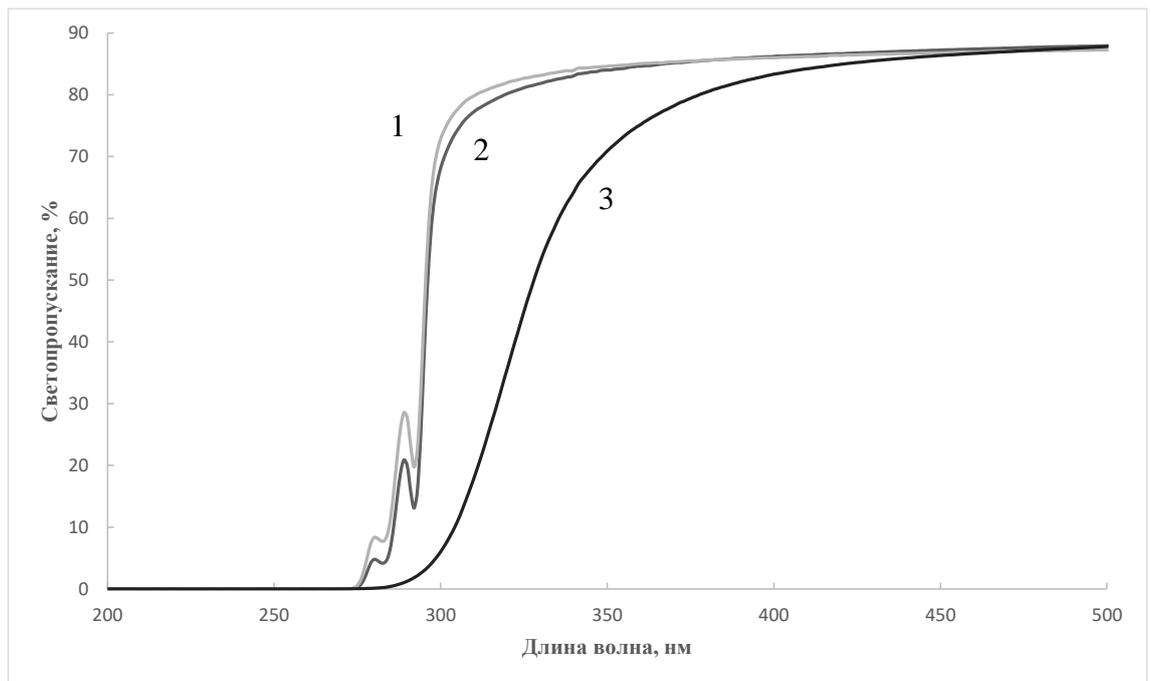
Прозрачность органических стекол, содержащих металл, является важным достоинством, если предполагается применять их для получения прозрачных композиционных полимерных материалов. Исследование светопропускания образцов металлосодержащих ПММА и полистирола проводили при помощи УФ спектроскопии пленок толщиной 0.1 мм, полученных из раствора полимера, в области 200-900 нм (рисунок 36, 37). В качестве растворителя использовали хлороформ.

Приведенные на рисунках данные говорят о том, что добавка дикротоната трифенилсурьмы мало снижает светопропускание ПММА. Наоборот, добавка дикротоната трифенилвисмута заметно сдвигает спектр пропускания в

длинноволновую область и сужает область прозрачности. Желтоватая окраска дикротоната трифенилвисмута передается полимеру.



**Рисунок 36** - Светопропускание ПММА, содержащего дикротонат трифенилсурьмы (I) и дикротонат трифенилвисмута (VIII): 0% МОС (кривая 1), 5% соединения I (кривая 2), 5% соединения VIII (кривая 3).



**Рисунок 37** - Светопропускание полистирола, содержащего дикротонат трифенилсурьмы (**I**) и дикротонат трифенилвисмута (**VIII**): 0% МОС (кривая 1), 5% соединения **I** (кривая 2), 5% соединения **VIII** (кривая 3).

## 5. Экспериментальная часть

### 5.1. Синтез и очистка исходных препаратов

Органические растворители (бензол, ТГФ, хлороформ, диэтиловый эфир, изопропиловый спирт, дихлорметан) очищали по известным методикам [128, 129].

Органические пероксиды очищали по методикам [130]. Дибензоилпероксид (т. пл. 106-108 °С). перекристаллизовывали из системы изопропиловый спирт-хлороформ (4:1), ГПТБ (т. кип. 133°С,  $n_D^{20}$  1,40065) получали из коммерческого 70% водного раствора: сушили над безводным  $MgSO_4$  с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

С-фенил-N-трет-бутилнитрон (т. пл. °С) и 2-метил-2-нитропропан (т.пл. °С) очищали перекристаллизацией из гексана.

Метилметакрилат (Т. кип 101°С) и стирол (Т. кип.145°С) очищали от ингибитора экстрагированием 10% раствором щелочи, водой, сушили над безводным сульфатом натрия, отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, хранили над безводным сульфатом натрия.

Сорбиновую кислоту (т. пл. 134 °С) получали из коммерческого сорбата калия. Очищали перекристаллизацией из воды.

2-Фуриллакриловую кислоту (т.пл. 139-140°С) очищали переосаждением из 5% водного раствора щелочи концентрированной соляной кислотой. Т. пл. Аналогично очищали пара-метоксикоричную (т. пл. 173.5°С), коричную (т. пл. 134 °С ) кислоты.

мета-Нитрокоричную кислоту получали по известной методике [82]. В круглодонную колбу емкостью 250 мл, соединенную с обратным холодильником,

помещали 25 г (0.165 моль) *m*-нитробензальдегида, 20 г (0.24 моль) безводного ацетата натрия и 32.3 мл (0.34 моль) уксусного ангидрида. Смесь тщательно перемешивали и нагревали на масляной бане при температуре 170°C в течение 13 ч. Затем полученную массу охлаждали, жидкую часть выливали в 150 мл воды. Выпавшую *m*-нитрокоричную кислоту отфильтровывали на фильтре Шотта, несколько раз промывали водой. Перекристаллизацию осуществляли следующим образом: растворяли вещество в 10% растворе аммиака, фильтровали, затем к фильтрату добавляли 7% раствор серной кислоты. Выпавшую *m*-нитрокоричную кислоту отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали водой. Получали вещество желтого цвета с т. пл. 198-200°C.

Кротоновую кислоту ( т. пл. 71.4-71.7 °С) очищали перекристаллизацией из воды.

Хлорид висмута(III) очищали от воды сублимацией при 300-350°C при пониженном давлении.

Хлорид сурьмы(III) очищали от воды ее отгонкой при 100°C в ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

## 5.2. Методы анализа реагентов и продуктов реакции

ИК-спектры записывали на приборе «IR Prestige-21», Shimadzu, Япония в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> в таблетке KBr. Для расшифровки спектров использовали программу Irsolution.

<sup>1</sup>H-ЯМР и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектры МОС Sb и Bi снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре «Agilent DD2 400». Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNowa 9.0.2 (демонстрационная версия).

ТСХ-анализ исходных веществ и продуктов реакции проводили на пластинках Silufol 254 (алюминиевая подложка). Элюент этилацетат:гексан (1:4). Проявляли раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Рентгено-структурный анализ выполняли на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S. Кристаллы размером 0.5-1 мм выращивали из смеси бензола и петролейного эфира. Анализ проводился к. ф.-м. н. П.В. Андреевым на физическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского, а также д.х.н. Г.К. Фукиным, к.х.н. Е.В. Барановым, к.х.н. А.В. Черкасовым в ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН..

Анализ ГПТБ проводили методом йодометрического титрования. В коническую колбу поместили навеску ГПТБ (0.05 г), 10-12 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл насыщенного раствора йодида калия и 2 г гидрокарбоната натрия. Перемешали содержимое колбы, наблюдая выделение пузырьков газа, и оставляли в темноте на 15-20 мин. Затем добавляли 50 мл воды и титровали 0.1 н раствором тиосульфата натрия. Процентное содержание ГПТБ вычисляли по формуле:

$$\% = \frac{M * V * N}{20 * m_{нав}}$$

- где  $M$  – молярная масса ГПТБ, г/моль;  
 $V$  – объем  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование, мл;  
 $N$  – нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  
 $m_{нав}$  – масса навески ГПТБ, г.

Анализ пероксида водорода проводили перманганатометрическим титрованием. К навеске пероксида 0.1 г добавляли 50 мл воды и 6-7 капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . после этого сразу титровали 0.1 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивого розового окрашивания. Процентное содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  высчитывали по формуле:

$$\% = \frac{17 * 0.1 * V * 100}{1000 * a}$$

где  $V$  – объем титранта, мл;

$a$  – масса навески, г.

Элементный анализ проводили методом экспресс-гравиметрии на установке пиролитического сжигания вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода. Анализ проводился инж. И.П. Курбатовой в НГПУ им. К. Минина.

ЭПР-спектры регистрировали на приборе Bruker ER200D-SRC с рабочей частотой 9.5 ГГц в дегазированных трубках. Приготовление растворов для исследования распада МОС на рассеянном свете проводили следующим образом. В одно колено Н-образной ампулы для ЭПР помещали навеску ФБН или МНП (0.2 ммоль), в другое – раствор МОС в 1 мл соответствующего растворителя (концентрация 0.2 моль/л). Ампулу дегазировали, запаивали и после смешения содержимого регистрировали спектр ЭПР. В качестве источника облучения использовалась ртутная лампа высокого давления (50 В) с длиной волны 254 нм. Регистрация ЭПР спектров проводилась с.н.с. ИМХ РАН им акад. Г.А. Разуваева д.х.н. В.А. Куропатовым. Расшифровка проводилась самостоятельно при помощи программного обеспечения Bruker BioSpin GmbH.

Термическое разложение дикротоната трифенилвисмута проводили при нагревании 0.65 ммоль вещества 20 ч при 155°C в одном колене вакуумированного Н-образного прибора при одновременном охлаждении другого колена. Конденсируемые продукты анализировали методом ЯМР.

Исследование температурной зависимости теплоемкости дикротонатов трифенилсурьмы в диапазоне 290-490 К и трифенилвисмута в диапазоне 310-410 К проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре (модель: DSC

204 F1 Phoenix, Netzsch, Germany). Надежность калориметра была проверена путем плавления *n*-гептана, ртути, олова, свинца, висмута и цинка. Автор выражает благодарность за проведение анализа д.х.н., проф. А.В. Маркину (химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

### 5.3. Синтез сурьма- и висмуторганических соединений

Синтез  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  проводили по модернизированной методике [1]:

*1 стадия. Синтез  $\text{PhMgBr}$ :*

В двухлитровую трёхгорлую колбу, снабженную металлической мешалкой с тефлоновой лопастью, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 42.5 г (1.75 моль) магниевой стружки в смеси 350 мл ТГФ и 230 мл бензола. К этой смеси приливали 185 мл (1.75 моль) бромбензола в течение 4 ч при 60-75°C. По окончании прибавления раствора бромбензола реакционную смесь прогревали в течение 2 ч.

*2 стадия. Синтез  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ :*

К полученному реактиву Гриньяра с помощью капельной воронки приливали раствор 103 г (0.45 моль) треххлористой сурьмы  $\text{SbCl}_3$  в 250 мл ТГФ и 100 мл бензола. Прибавление осуществляли в течение 2 ч по каплям, охлаждая смесь на водяной бане. После прибавления всего раствора  $\text{SbCl}_3$  смесь прогревали на воздушной бане в течение 1 ч.

После окончания нагревания смесь разлагали водой при охлаждении на водяной бане, приливанием по каплям 300 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . После разложения смесь оставили для расслаивания. Затем большую часть органического слоя декантировали и оставляли сушиться над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Оставшуюся смесь переливали в делительную воронку, отделяли верхний органический слой.

После осушки раствора частично отгоняли растворители на роторном испарителе при пониженном давлении и температуре до 50°C. Получили маслянистый осадок трифенилсурьмы, т. пл. 52-53°C (из этилового спирта), что согласуется с литературными данными [1]. Выход продукта составил 45%.

Дихлорид трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2$  [35]. В грушевидную колбу емкостью 100 мл последовательно помещали 7.143 г (0.02 моль) трифенилсурьмы и 6 мл диэтилового эфира. При постоянном перемешивании смесь грели на водяной бане до полного растворения трифенилсурьмы. Затем в реакционную смесь прибавляли 3.9 мл концентрированной (31.6%) соляной кислоты. После добавления всей кислоты в реакционную колбу при охлаждении на водяной бане прибавляли по каплям 2.1 мл (0.02 моль) 94.7% раствора ГПТБ. Колбу оставляли на ночь в холодильнике. После этого выпавший белый осадок отфильтровали на фильтре Шотта. Получили 14.97 г (92.6%) продукта с т.пл. 145°C. Литературные данные 144-145°C.

Диакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  [131]. К смеси 3.53 г (0.01 моль) трифенилсурьмы и 2.16 г (0.03 моль) акриловой кислоты в 10 мл диэтилового эфира прибавляли 1.2 мл 29%-ного водного раствора пероксида водорода (0.01 моль) в 40 мл диэтилового эфира и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, сушили. Выход продукта 63%. Т. пл. 153°C.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.03 (dd,  $J = 6.5, 3.0$  Hz, 6H), 7.52-7.45 (m, 9H), 6.16 (dd,  $J = 17.3, 1.8$  Hz, 2H), 5.97 (dd,  $J = 17.3, 10.2$  Hz, 2H), 5.61 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2H).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3055 (Ph-H); 2974, 1637 (C=C); 1616 (COO); 1481, 1405, 1310 (COO); 1239, 975, 736, 691, 459 (Sb-O), 580 (Sb-C).

Дикротонат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  К раствору 3.53 г (10 ммоль)  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  в 10 мл диэтилового эфира добавили 2.15 г (25 ммоль) кротоновой кислоты и раствор 1.09 г пергидроля, содержащий 31.2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 ммоль), в 40 мл изопропилового спирта. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Перекристаллизовывали из системы гексан-хлороформ (4:1). Выход полученных бесцветных кристаллов 69%, т. пл. 153°C.

Найдено, %: С 59.71, Н 4.79, Sb 21.10. Для  $C_{26}H_{25}O_4Sb$  вычислено, %: С 59.68, Н 4.82, Sb 23.27.

$^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 8.01 (dd,  $J = 6.5, 3.1$  Hz, 6H), 7.56–7.38 (m, 9H), 6.47 (dq, 2H), 5.70 (d, 2H), 1.75 (dd, 6H).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 17.69 (2C,  $CH_3$ ), 125.29 (2C,  $-CH=CH-$ ), 129.31 (3C, Ph), 130.98 (6C, Ph), 133.98 (6C, Ph), 139.10 (3C, Sb-C), 143.03 (2C,  $-CH=CH-$ ), 170.71 (2C,  $C=O$ ).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2971 ( $CH_3$ ), 1664 ( $C=C$ ), 1590 (COO); 1481, 1436, 1350 (COO), 1187, 963, 740, 690, 454 (Sb-O), 561 (Sb-C).

Дициннамат трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(O_2CCH=CHPh)_2$  синтезировали аналогично дикротонату. Получены белые кристаллы, выход 86%. Т. пл. 197°C.

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$  8.10 (dd,  $J = 6.4, 2.8$  Hz, 6H), 7.50 (dd,  $J = 6.6, 4.6$  Hz, 10H), 7.43 (dd,  $J = 6.6, 2.9$  Hz, 5H), 7.35–7.29 (m, 6H), 6.34 (d,  $J = 15.9$  Hz, 2H).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 120.90 (2C,  $-CH=CH-$ ), 127.85 (4C, Ph-C), 128.69 (4C, Ph-C), 129.66 (8C, Ph-C), 131.02 (3C, Ph-C), 233.87 (6C, Ph-Sb), 134.89 (2C, Ph-C), 138.62 (3C, Sb-C), 143.34 (2C,  $-CH=CH-$ ), 170.79 (2C,  $C=O$ ).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , таблетка KBr): 3053 (Ph-H), 1642 ( $C=C$ ), 1580 (COO), 1481, 1435, 1357 (COO), 970, 747, 691, 459 (Sb-O), 540 (Sb-C).

Дициннамат три-*пара*-толилсурьмы  $p-Tol_3Sb(O_2CCH=CHPh)_2$  К раствору 0.99 г (2.5 ммоль)  $p-Tol_3Sb$  и 0.9 г (6.25 ммоль) коричной кислоты в 12 мл диэтилового эфира добавили 2.5 ммоль 41%  $H_2O_2$  в 40 мл изопропилового спирта. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Выход 65%, т. пл. 192°C.”

$^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 8.02 (dd,  $J = 21.0, 8.1$  Гц, 6H), 7.50 (s, 2H), 7.45 (d,  $J = 7.1$  Гц, 4H), 7.38–7.30 (m, 12H), 6.36 (d,  $J = 15.9$  Гц, 2H), 2.40 (s, 9H).

Ди-*мета*-нитроциннамат трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(O_2CCH=CHC_6H_4NO_2-m)_2$ . К раствору 3.53 г (0.01 моль)  $Ph_3Sb$  в 10 мл ТГФ добавляют 3.58 г (0.02 моль) *м*-

нитрокоричной кислоты. Для полного растворения кислоты добавили еще 25 мл ТГФ. Готовят раствор 1 мл (0.01 моль)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в изопропиловом спирте. После выдерживания в холодильнике в течение 2 суток выпадение кристаллов не наблюдается. Отгоняют растворитель при пониженном давлении до объема около 10 мл. Выдерживали в холодильнике в течение 10 ч, полученные кристаллы отделяли на фильтре Шотта, дважды перекристаллизовывали из системы гексан:хлороформ 4:1. Выход 59%. Т. пл. 193°C.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.28 (s, 2H), 8.17-8.08 (m, 8H), 7.71 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.55–7.48 (m, 12H), 7.44 (s, 1H), 6.45 (d,  $J = 15.9$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 122.26 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 123.96 (2C, Ph), 124.18 (2C, Ph), 129.49 (2C, Ph), 129.72 (3C, Ph), 131.32 (6 C, Ph), 133.37 (2C, Ph), 133.83 (6C, Ph), 136.12 (2C, Ph), 137.83 (3C, Ph), 140.43 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 148.56 (2C, C- $\text{NO}_2$ ), 169.71 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3069 (Ph-H); 1651 (C=C), 1611 (COO); 1479, 1436, 1355 (COO); 1217, 1162, 984, 735, 686, 459 (Sb-O), 596 (Sb-C).

Ди-пара-метоксициннамат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}n)_2$  синтезировали и перекристаллизовывали аналогично ди-мета-нитроциннамату. Выход продукта 75%. Т. пл. 169°C.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.26 (d,  $J = 7.9$  Hz, 6H), 7.62-7.56 (m, 13H), 7.46 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 6.84 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.27 (d,  $J = 15.8$  Hz, 2H), 3.80 (s, 6H).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3049 (Ph-H); 2937 (CH<sub>3</sub>), 1687 (C=C); 1643 (COO); 1482, 1436, 1325 (COO); 1257, 1171, 976, 688, 460 (Sb-O); 565 (Sb-C).

Бис-2-фурилакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$ . Получали и очищали аналогично ди-мета-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход желто-оранжевых кристаллов 71%. Т.пл. 197°C.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.06 (dd,  $J = 6.3, 2.8$  Hz, 6H), 7.54–7.44 (m, 9H), 7.22 (d,  $J = 15.7$  Hz, 2H), 6.48 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 6.22 (d,  $J = 15.7$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 111.99 (2C, фурил-C), 113.43 (2C, фурил-C), 118.79 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 129.28 (6C, Ph), 130.56 (3C, Ph), 130.97 (3C, Sb-C), 133.85 (6C, Ph),

138.62 (2C, -CH=CH-), 144.15 (2C, фурил-C), 151.31 (2C, фурил-C), 170.72 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3063 (Ph-H), 1648 (C=C), 1604 (COO), 1481, 1438, 1321 (COO), 1280, 1226, 1188, 1073, 1014, 883, 734, 690, 461 (Sb-O), 591 (Sb-C).

Дисорбат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3)_2$ . Получали и очищали аналогично ди-*мета*-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход продукта – 86%. Т. пл. 121 °С.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.02 (s, 6H), 7.47 (s, 9H), 7.04 (dd,  $J = 14.8, 10.7$  Hz, 2H), 6.20 – 5.85 (m, 4H), 5.69 (t,  $J = 26.3$  Hz, 2H), 1.79 (d,  $J = 5.5$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.53 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 121.76 (2C, -CH=CH-), 129.26 (2C, -CH=CH-), 129.79 (3C, Ph), 130.81 (6C, Ph), 137.64 (6C, Ph), 138.88 (3C, Sb-C), 139.03 (2C, -CH=CH-), 143.75 (2C, -CH=CH-), 171.23 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3058 (Ph-H), 2942, 1650 (C=C), 1632 (COO), 1481, 1436, 1334 (COO), 1263, 1150, 993, 736, 694, 461 (Sb-O), 606 (Sb-C).

Дивинилацетат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Получали и очищали подобно ди-*мета*-нитроциннамату трифенилсурьмы. Выход продукта 60%. Т.пл. 131 °С.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.99 (dd,  $J = 6.4, 3.1$  Hz, 6H), 7.53 – 7.44 (m, 9H), 5.75 (ddt,  $J = 17.1, 10.2, 6.9$  Hz, 2H), 4.95 (t,  $J = 13.9$  Hz, 4H), 2.87 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2978 ( $\text{CH}_2$ ), 1648 (C=C), 1641 (COO); 1470, 1439, 1320 (COO), 919, 734, 680, 454 (Sb-O), 573 (Sb-C).

### Синтез пентафенилсурьмы $\text{Ph}_5\text{Sb}$

Пентафенилсурьму получали по модернизированной методике [1] в 2 стадии.

*1 стадия Синтез фениллития [132]:*

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой с обратной связью и вводом для аргона, а также обратным холодильником, помещали 50 мл сухого диэтилового эфира и через широкую воронку прибавляли 7.5 г (1.07 моль) мелко нарезанного лития. Литий, предварительно очищенный от оксидной пленки, взвешивали в бюксе, затем резали на небольшие кусочки, раскатывали между листами бумаги и резали ножницами тонкими полосками размером 1\*10\*20 мм и помещали во встречном токе аргона в колбу с эфиром. Затем в токе аргона прибавляли порциями (примерно по 3 мл) смесь 42 мл (62.7 г, 0.40 моль) бромбензола и 160 мл сухого диэтилового эфира. После прибавления каждой порции колбу со смесью несильно перемешивали, чтобы эфир не переставал кипеть. После прибавления всей смеси реакционную массу перемешивали ещё 1 ч при нагревании. После этого в реакционной колбе наблюдали множество кристаллов, которые при добавлении 100 мл сухого диэтилового эфира растворялись без нагревания. Реакционную жидкость перемешивали и передавливали током аргона через минеральное волокно в капельную воронку, предварительно заполненную аргоном (без аргона возможно возгорание лития!).

### *2 стадия Получение синтез пентафенилсурьмы:*

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл с обратным холодильником, тefлоновой магнитной мешалкой и капельной воронкой с обратной связью и вводом для аргона помещали весь полученный раствор фениллития и добавляли 30 мл сухого диэтилового эфира (для растворения выпавших за ночь кристаллов). В капельную воронку с обратной связью помещали раствор 17.6 г дихлорида трифенилсурьмы в 17 мл ТГФ. Данный раствор приливали из воронки по каплям при постоянном перемешивании реакционной массы. После этого реакционную жидкость перемешивали в течение 5 мин. Затем охлаждали на водяной бане, дали осадку гексафенилантимоната лития отстояться. После этого жидкость с осадка декантировали через стеклянную трубку в токе аргона. В реакционную колбу приливали 200 мл сухого

диэтилового эфира и фильтровали через воронку Бюхнера. Осадок промывали диэтиловым эфиром 3 раза по 10 мл и сушили на воздухе в течение 30 мин. После этого осадок помещали в стакан на 300 мл с мелко раздробленным льдом (100 г), перемешивали и оставляли на ночь. На следующий день осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали несколько раз водой от соединений лития и сушили в вакууме.

Очистку  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  проводили с помощью перекристаллизации из циклогексана. Для этого пентафенилсурьму растворили в 500 мл циклогексана, нагревали на водяной бане при температуре кипения циклогексана ( $80.7^\circ\text{C}$ ) до полного растворения. При этом раствор стал желто-коричневого цвета, прозрачный. Затем отфильтровали через складчатый фильтр, оставили в холодильнике. Через 24 ч в колбе выпали белые кристаллы, которые отфильтровывали на воронке Бюхнера, сушили. Масса полученных кристаллов пентафенилсурьмы 10.05 г (45%). Т. пл.  $169^\circ\text{C}$ . Литературные данные  $169-170.5^\circ\text{C}$ .

Метакрилат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . В круглодонную колбу емкостью 100 мл последовательно помещали 5 г (0.01 моль) пентафенилсурьмы, 17 мл толуола и 0.84 мл (0.01 моль) метакриловой кислоты. Колбу заполняли аргоном и закрывали от воздействия света. Оставляли при комнатной температуре на неделю. После этого жидкую часть отконденсировали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Выход продукта 87%. Т. пл.  $142^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.65 (d,  $J = 7.9$  Hz, 8H), 7.46 – 7.35 (m, 12H), 5.72 (s, 1H), 5.15 (s, 1H), 1.71 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 19.16 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 120.50 (1C, C), 128.82 (4C, Ph), 130.08 (8C, Ph), 135.19 (8C, Ph), 138.59 (4C, Sb-C), 141.52 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 171.34 (1C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3053 (Ph-H), 2984 ( $\text{CH}_2$ ), 1641 (C=C), 1561 (COO); 1479, 1434, 1363 (COO), 919, 734, 691, 452 (Sb-O), 613 (Sb-C).

Кротонат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ ) получали аналогично метакрилату тетрафенилсурьмы. Выход продукта 88%, т. пл.  $127^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.65 (d,  $J = 6.6$  Hz, 8H), 7.46 – 7.34 (m, 12H), 6.55 (dd,  $J = 15.3, 6.8$  Hz, 5H), 5.64 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2H), 1.70 (dd,  $J = 6.8, 1.5$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 17.49 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 127.82 (1C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 128.81 (4C, Ph), 130.02 (8C, Ph), 135.14 (8C, Ph), 139.04 (4C, Sb-C), 139.22 (1C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 170.86 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ ).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3064 (Ph-H), 2912 ( $\text{CH}_3$ ), 1661 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1538 ( $\text{COO}$ ); 1478, 1439, 1369 ( $\text{COO}$ ), 1187, 964, 743, 454 (Sb-O), 655 (Sb-C).

### Синтез трифенилвисмута

Трифенилвисмут синтезировали с помощью реактива Гриньяра и трихлорида висмута по модернизированной методике [1] в две стадии.

#### *1 стадия. Синтез $\text{PhMgBr}$ :*

В двухлитровую трёхгорлую колбу снабжённую тефлоновой мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 84 г (3.5 моль) магниевой стружки и 500 мл смеси ТГФ с бензолом (2:1 по объёму). Приготовили раствор 370 мл бромбензола в 500 мл смеси ТГФ с бензолом (2:1 по объёму). Сразу добавили примерно 10 мл раствора бромбензола к магнию и нагрели на водяной бане при перемешивании. Реакция началась в течение 6 мин, смесь бурно закипела, поэтому её охладили на водяной бане. Затем баню убрали и установили скорость приливания раствора бромбензола 2-3 капли в секунду. Когда весь раствор бромбензола был прибавлен, капельную воронку заменили на ртутный термометр и прогревали смесь 1.5 ч на воздушной бане. Температура не поднималась выше  $86^\circ\text{C}$ . По окончании прогрева смесь охладили, колбу заполнили аргоном и оставили на ночь. Затем смесь нагрели для растворения реактива Гриньяра, профильтровали от остатков магния через проволочный фильтр в пятилитровую трёхгорлую колбу.

#### *2 стадия. Синтез трифенилвисмута:*

В пятилитровую трёхгорлую колбу с реактивом Гриньяра, снабжённую капельной воронкой, холодильником и тефлоновой мешалкой, с помощью

капельной воронки приливали раствор 276 г (0.87 моль) треххлористого висмута в 950 мл ТГФ и 200 мл бензола. Приливание осуществляли в течение 3.5 ч по каплям, охлаждая смесь на водяной бане. После прибавления всего раствора  $\text{BiCl}_3$  смесь прогревали на воздушной бане в течение 1 ч.

После окончания нагревания смесь разлагали при охлаждении на водяной бане 1 л концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и затем 800 мл воды. При добавлении 150 мл  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вязкость системы сильно увеличилась за счёт выпадения солей магния, поэтому потребовалось более интенсивное перемешивание. После разложения смесь оставили на ночь для расслаивания. Затем большую часть органического слоя декантировали и оставили сушиться над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Оставшуюся смесь перелили в делительную воронку, отделили верхний органический слой. После осушки его сульфатом натрия частично отгоняли растворители на роторном испарителе при пониженном давлении и температуре  $50^\circ\text{C}$ . Остаток оставляли в вытяжном шкафу, где растворитель полностью испарялся за трое суток и оставался сухой остаток желтого цвета. Трифенилвисмут очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Выход 80%. Т.пл.  $76-77^\circ\text{C}$  (литературные данные  $76-77^\circ\text{C}$  [1]).

Дикротонат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ . К раствору 2.2 г  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  (5 ммоль) в 20 мл диэтилового эфира добавляли 0.86 г (10 ммоль) кротоновой кислоты и 0.56 мл (5 ммоль) 92.6% раствора *t*-BuOOH. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, сушили. Получали 1.91 г желтоватых кристаллов. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из системы гексан-хлороформ 4:1. Выход очищенного продукта 73%. Т. пл. полученных кристаллов  $153^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.19 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 7.57 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.45 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 6.73 (dq,  $J = 13.7, 6.8$  Hz, 2H), 5.72 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2H), 1.73 (d,  $J = 8.4$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 17.83 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 125.50 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 130.68 (3C, Ar-C), 131.23 (6C, Ph), 142.33 (6C, Ph), 143.07 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 161.25 (3C, Bi-C), 173.04 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3057 (Ph-H), 2988 ( $\text{CH}_3$ ), 1662 (C=C), 1558 ( $\text{COO}-$ ), 1471, 1440, 1355 ( $\text{COO}-$ ), 740, 694, 449 (Bi-O), 593 (Bi-C).

Дициннамат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$ . Синтезировали аналогично дикротонату трифенилвисмута. Получали белые кристаллы с выходом 90%, т. пл.  $176^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.23 (d,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 7.60 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.47 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 7.39 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 6.47 (s, 2H), 6.39 (s, 2H), 6.24 (d,  $J = 15.6$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 121.21 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 127.77 (2C, Ph), 128.65 (4C, Ph), 129.45 (4C, Ph), 130.70 (3C, Ph), 231.23 (6C, Ph), 133.96 (6C, Ph), 135.12 (3C, Bi-C), 142.84 (2C, Ph), 160.93 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 170.79 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3056 (Ph-H); 2954, 1643 (C=C), 1557 ( $\text{COO}-$ ); 1470, 1437, 1359 ( $\text{COO}-$ ); 1188, 985, 732, 692, 445 (Bi-O); 587 (Bi-C).

Ди-мета-нитроциннамат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$ . К раствору 1.1 г  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  (2.5 ммоль) в 6 мл ТГФ добавляли 1.24 г (6.25 ммоль) мета-нитрокоричной кислоты и 0.21 мл (2.5 ммоль) 94.7% раствора *t*-BuOOH. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем откачивали часть растворителя при пониженном давлении. В результате образовались монокристаллы хорошего качества. Полученный продукт перекристаллизовывали из системы ТГФ-гексан (1:4). Выход продукта - 57%, т. пл.  $167^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.49 – 8.07 (m, 10H), 7.91 – 7.39 (m, 15H), 6.53 (ddd,  $J = 8.9, 7.2, 2.9$  Hz, 2H).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3080 (Ph-H); 1645 (C=C); 1613 ( $\text{COO}-$ ); 1530, 1418, 1360 ( $\text{COO}-$ ), 1329, 985, 716, 664, 486 (Bi-O), 596 (Bi-C).

Ди-пара-метоксициннамат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$ . Синтезирован аналогично ди-метанитроциннамату. Выход продукта 68%. Т. пл. 161°C.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.28 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 114.10 (4C, Ph), 118.76 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 129.29 (2C, Ph), 130.59 (7C, Ph), 131.17 (6C, Ph), 133.93 (6C, Ph), 142.51 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 160.54 (3C, Bi-C, 2C, Ph), 161.24 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3048 (Ph-H), 1635 (C=C), 1512, 1433, 1351 (COO), 986, 731, 681, 448 (Bi-O), 565, 514 (Bi-C).

Бис-2-фурилакрилат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$ . Синтезирован аналогично ди-метанитроциннамату трифенилвисмута. При этом выпадали красно-коричневые кристаллы, которые перекристаллизовывали из системы ТГФ-гексан (1:4). Выход продукта 68%. Т. пл. 161°C (с разложением).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.23 (d,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 7.60 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.47 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 7.39 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 6.47 (s, 2H), 6.39 (s, 2H), 6.24 (d,  $J = 15.6$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 111.85 (2C, фурил-C), 112.88 (2C, фурил-C), 119.11 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 128.25 (6C, Ph), 130.64 (3C, Ph), 131.17 (3C, Bi-C), 133.68 (6C, Ph), 134.67 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 143.85 (2C, фурил-C), 151.33 (2C, фурил-C), 172.96 (2C, C=O).

ИК спектр ( $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ , таблетка KBr): 3056 (Ph-H); 2954, 1643 (C=C), 1557 (COO-); 1470, 1437, 1359 (COO-); 1188, 985, 732, 692, 448 (Bi-O); 591 (Bi-C).

Дисорбат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2$ . Синтезирован подобно ди-пара-метоксициннамату. Выход продукта 43%. Т. пл. 127°C (с разложением).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.19 (d,  $J = 7.7$  Hz, 6H), 7.57 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 7.44 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 7.11 – 6.99 (m, 2H), 6.02 (ddd,  $J = 22.6, 20.7, 11.3$  Hz, 4H), 5.67 (d,  $J = 15.3$  Hz, 2H), 1.77 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.54 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 122.04 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 128.31 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 130.10 (3C, Ph), 131.10 (6C, Ph), 133.79 (6C, Ph), 133.91 (3C, Sb-C), 137.07 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 143.26 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 173.37 (2C,  $\text{C}=\text{O}$ ).

ИК спектр ( $\nu$  см $^{-1}$ , таблетка KBr): 3054 (Ph-H); 2967 ( $\text{CH}_3$ ), 1648 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1558 ( $\text{COO}^-$ ); 1471, 1438, 1350 ( $\text{COO}^-$ ); 1151, 985, 731, 680, 446 (Bi-O), 581 (Bi-C).

Дивинилацетат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Синтезировали аналогично дикротонату трифенилвисмута. Белые кристаллы, выход 60%. Т.пл. 131°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.15 (dd,  $J = 8.3, 1.0$  Hz, 6H), 7.59 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.46 (dd,  $J = 11.0, 3.7$  Hz, 3H), 5.76 (td,  $J = 17.1, 6.9$  Hz, 2H), 4.96 – 4.86 (m, 4H), 2.86 (dt,  $J = 6.9, 1.3$  Hz, 4H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 40,44 (2C,  $-\text{CH}_2-$ ), 116.70 (2C,  $\text{CH}_2=$ ), 130.71 (3C, Ph), 131.13 (6C, Ph), 132.34 (6C, Ph), 133.90 (2C,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 160.38 (3C, Bi-O), 177.43 (2C,  $\text{C}=\text{O}$ ).

ИК спектр ( $\nu$ , см $^{-1}$ , таблетка KBr): 3054 (Ph-H), 2978 ( $\text{CH}_2$ ), 1600 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1599 ( $\text{COO}$ ); 1471, 1439, 1362 ( $\text{COO}$ ), 919, 734, 680, 454 (Sb-O), 573 (Sb-C).

#### 5.4. Синтез и анализ сурьма- и висмутсодержащих полимеров

Для проведения полимеризации в ампулы помещали расчетное количество металлорганического соединения, пероксид бензоила, а также стирола или ММА, раствор дегазировали четырехкратным замораживанием-размораживанием в вакууме. Дальнейший режим полимеризации подробно рассматривается в разделе «Обсуждение результатов». Дополимеризацию полистирольных образцов проводили в термостате при 100°C. По окончании процесса ампулы разбивали и извлекали из них блоки полимеров. Из блоков были вырезаны таблетки диаметром 1 см и одинаковой толщины (0.5 см).

Переосаждение полимера проводили растворением его (~2г) в хлороформе (40 мл). Высаживали 10-кратным избытком гексана. Выпавший полимер

декантировали и оставляли высушиваться до постоянной массы. Пересаживание повторяли 3 раза.

Определение кислотного числа для сополимеров ММА с кротоновой кислотой проводили методом кислотно-основного титрования [132]. В коническую колбу растворили навеску полимера (0.5 г) в 40 мл растворителя (смесь ацетона и этанола (4:1)). После чего оттитровывали 0.1 М спиртовым раствором КОН с использованием в качестве индикатора тимолфталейна до появления синей окраски, устойчивой в течение 1 мин. Кислотное число рассчитывали по формуле:

$$КЧ = \frac{T_{\text{КОН}} * V_{\text{КОН}} * 1000}{m}$$

где  $T_{\text{КОН}}$  – титр р-ра КОН;

$V_{\text{КОН}}$  – объем титранта, мл;

$m$  – масса сополимера, г.

Анализ остаточного стирола методом ГЖХ в (со)полимере осуществляли на хроматографе Цвет-162 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД); колонка 0.3x300 см, 10% Reoplex-400 на Inerton AW 0.20-0.25 мм; температура колонки 135°C, испарителя 230°C; газ-носитель – аргон, по модернизированной методике [133]. В качестве растворителя использовали хлороформ. Отбирали пробы объемом 1 мкл с помощью микрошприца МШ-1.

Содержание остаточного мономера (в %) определяли по формуле:

$$X = \frac{S_x * X_9 * K_x * m}{S_x * K_9 * m_1}$$

где  $S_x$  – площадь пика определяемого мономера, мм<sup>2</sup>;

$S_9$  – площадь пика эталона, мм<sup>2</sup>;

$X_9$  – концентрация соответствующего эталона, %;

$K_x$  – коэффициент чувствительности на определяемый мономер;

$K_9$  – коэффициент чувствительности эталона;

$m$  – масса раствора полимера или сополимера, г;

$m_1$  – масса полимера или сополимера, г.

Определение остаточного ММА методом ГЖХ в (со)полимере осуществляли на хроматографе Цвет-162 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД); колонка 0.3x300 см, 10% Reoplex-400 на Inerton AW 0.20-0.25мм; температура колонки 70°C, испарителя 230°C; газ-носитель – аргон. Отбирали пробы объемом 1 мкл с помощью микрошприца МШ-1. Содержание остаточного мономера вычисляли аналогично стиролу. В качестве растворителя для ПММА используется дихлорметан. Расчеты проводили аналогично определению остаточного стирола.

Определение остаточного ММА весовым методом проводили по методике [134]. В сухую колбу емкостью 200 мл вносят 0.1-0.15 г стружек стекла полимера, взвешенных с точностью до 0.0002 г. Пипеткой отбирают в колбу 20 мл ледяной уксусной кислоты и оставляют до растворения стружки. После растворения при встряхивании постепенно приливают около 20 мл дистиллированной воды для осаждения полимера. Раствор доводят до 100 мл водой. В колбу добавляют пипеткой 10 мл насыщенного раствора бромной воды, содержимое колбы перемешивают и ставят в темное место на 20 мин. Затем добавляют 1 мл 40% раствора KI и после перемешивания выделившийся йод оттитровывают 0.1*n* раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт. Содержание ММА (в %) вычисляют следующим образом:

$$X = \frac{(a-b)}{2m} * 10$$

где  $a$  и  $b$  – объемы 0.1*n* раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, израсходованные на титрование контрольной и анализируемой проб, мл;

$m$  – навеска стекла полимера, г.

Анализ остаточного стирола методом йодометрического титрования

проводили по модернизированной методике [135]. В коническую колбу помещали 30 мл  $\text{CHCl}_3$  и навеску вещества 0.2 г, параллельно ставится холостой опыт без навески. После растворения навески в колбу добавляли 5 мл бромид-броматного раствора и 3 мл 10% раствора  $\text{HCl}$ , колбу закрывали пробкой, быстро перемешивали и оставляли в темноте на сутки. Затем в колбу приливали 3 мл 10%  $\text{KI}$ , добавляли 30 мл дистиллированной воды и титровали выделившийся йод 0.1*n* раствором тиосульфата натрия из микробюретки объемом 10 мл. Бромное число рассчитывали по формуле

$$Б. Ч. = (0.8 * (V_{\text{холостой}} - V)) / a,$$

где  $V_{\text{холостой}}$  – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостого опыта, мл;  $V$  – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование опыта с навеской, мл;  $a$  – масса навески, г.

Массовую долю непердельного соединения определяли по формуле:

$$\% \text{ непердел. соед.} = ((V_{\text{холостой}} - V) * M) / 200 * a$$

Изучение кинетики термополимеризации. Для проведения полимеризации в предварительно взвешенные ампулы помещали расчетное количество МОС (1%, 5% масс.), пероксид бензоила (0.3% масс.) и ММА (1 мл). Раствор дегазировали трехкратным замораживанием — размораживанием в вакууме. Полимеризацию проводили при 60°C. Ампулы доставали через 1, 3, 5, 7, 14, 19, 24 ч. Последнюю ампулу (24 ч) также дополимеризовывали в течение 2 ч при 100°C. Полученные полимеры (~1г) растворяли в дихлорметане (30-45 мл). Степень конверсии определяли по содержанию остаточного ММА методом ГЖХ.

Изучение кинетики фотополимеризации ММА с использованием в качестве инициатора дикротоната трифенилвисмута (0.5% масс.) проводилось термографическим методом (УФ свет лампы DRT-240). Расстояние между полимеризуемой композицией и источником облучения было установлено равным 30 см.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводился методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе “Shimadzu” с колонками, наполненными полистирол-дивинилбензолом с размером пор  $1 \cdot 10^5$  и  $1 \cdot 10^4$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения “LCsolution”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПС. Для проведения анализа 0.01 г полимера растворяли в 5 мл ТГФ. Анализы проводили д.х.н. С.Д. Зайцев, аспирант Е.Ю. Полозов (ННГУ), к.х.н. Н.М. Хамалетдинова и к.х.н. Т.А. Ковылина (ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН).

Для изучения молекулярно-массовых характеристик сополимеров ММА и стирола с кротоновой кислотой предварительно проводили метилирование карбоксильных групп полимера диазометаном по методике [135].

УФ – анализ. Готовили пленки ПММА и полистирола следующим образом: 10%-ный раствор полимера в подходящем растворителе (дихлорметан либо хлороформ) выливали на лавсановую подложку на заранее выровненной поверхности. Оставляли раствор на сутки до полного испарения растворителя. Толщину пленки измеряли микрометром. Для регистрации УФ-спектров был использован спектрофотометр «Shimadzu UV-1800».

## 6. Выводы

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  $\text{Ph}_4\text{MO}_2\text{CR}$  с непредельными карбоновыми кислотами (кротоновой, коричной, *мета*-нитрокоричной, *пара*-метоксикоричной, фурилакриловой, сорбиновой, винилуксусной) с выходами до 90%.

2. По данным РСА полученные дикарбоксилаты трифенилсурьмы и трифенилвисмута имеют строение сильно искаженной тригональной бипирамиды. Соединения висмута отличаются от соответствующих соединений сурьмы более выраженным бидентатным связыванием карбоксилатных лигандов с металлом. Кротонаты висмута и сурьмы отличаются от остальных изученных карбоксилатов наличием тесных межмолекулярных контактов 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  $\text{Vi}(\text{III})$ . Дикротонат трифенилсурьмы является более устойчивым и плавится без разложения.

4. При действии рассеянного света дикарбоксилаты трифенилвисмута подвергаются фоторазложению, и образующиеся фенильные радикалы вызывают полимеризацию ММА и стирола. В подобных условиях дикарбоксилаты трифенилсурьмы разлагаются только при длительном облучении УФ.

5. 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  $\text{Sb}$  к  $\text{Bi}$ .

## 7. Литература

1. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
2. Suzuki, H. *Organobismuth Chemistry* / H. Suzuki, Y. Matano. – Amsterdam: Elsevier, 2001, – 619 с.
3. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 851, – P. 89-96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
4. Fedorov A. Yu. N-Phenylation ofazole derivatives by triphenylbismuth derivatives/cupric acetate / A.Yu. Fedorov, J-P. Finet // *Tetrahedron letters.* – 1999. – V. 40, № 14. – P. 2747-2748.
5. Freedman, L.D. Antimony: Annual Survey Covering the Year / L.D. Freedman, G.O. Doak // *J. Organometal. Chem.* – 1995. – V. 496, – Is. 2. – P. 137-152. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05382-L.
6. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // *Ohio S. Sci.* – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
7. Suzuki, H. *Organobismuth Chemistry* / H. Suzuki, Y. Matano. – Amsterdam: Elsevier, 2001, – 619 с.
8. Додонов, В.А. Синтез диацилатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гущин, М.Б. Ежова // *ЖОХ.* – 1988. – Вып. 9. – С. 2170–2171.
9. Шарутин, В.В. Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // *Вестник ЮУрГУ.* – 2012. № 13. – С. 10–21.
10. Гущин, А.В. Взаимодействие трифенилсурьмы и трифенилвисмута с трет-бутилпероацетатом / А.В. Гущин, В.А. Додонов, Е.Е. Демина // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1995. № 5. – С. 964–967.
11. Synthesis of Heteroleptic Pentavalent Antimonials Bearing Heterocyclic Cinnamate Moieties and Their Biological Studies / S. Sarwar, T. Iftikhar, M.K. Rauf et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – V. 476, – P. 12–19. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.005.

12. Bajpai, K. Studies on Triarylantimony Dicarboxylates / K. Bajpai, R. Singhal, R.C. Srivastava // *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* – 1979. – V. 18A, – Is. 1. – P. 73–75.
13. Antileishmanial, DNA Interaction, and Docking Studies of Some Ferrocene-Based Heteroleptic Pentavalent Antimonials / M.K. Rauf, U. Shaheen, F. Asghar et al. // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* – 2015. – V. 348, – P. 1–13. DOI: 10.1002/ardp.201500312.
14. Chatt, J. Tetra-Aryl Phosphonium, Arsonium, and Stibonium Salts. Part I. A New Method of Preparation / J. Chatt, F.G. Mann // *J. Chem. Soc.* – 1940. – P. 1192–1196. DOI: 10.1039/JR9400001192.
15. Synthesis and Thermal Decomposition of Derivatives of Acyloxytetraphenylantimony / O.K. Sharutina, V.V. Sharutin, V.A. Senchurin et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – V. 45. № 1. – P. 186–190.
16. Синтез, строение акрилата тетрафенилсурьмы и введение его в полиметилметакрилат / А.В. Гущин, Д.В. Шашкин, Т.С. Щербакова и др. // *Вестник ННГУ. Сер. Химия.* – 2010. – Вып. 6. – С. 68–72.
17. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  [ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}(\text{O})\text{Ph}, \text{SCN}$ ] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общ. химии.* – 1996. – Т. 66, вып. 10. – С. 1755–1756.
18. Пакурина А.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и некоторые реакции сурьмаорганических соединений. Благовещенск: ДальГАУ, 2005. 142 с.
19. Взаимодействие пентафенилсурьмы с диацилатами трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 937–939.
20. Goel, R.G. Organoantimony Compounds. II. Studies on Tetraphenylantimony(V) Derivatives / R.G. Goel // *Can. J. Chem.* – 1969. – V. 47, – Is. 24. – P. 4607–4612. DOI: 10.1139/v69-761.
21. Шарутина, О.К. Дисс. ... канд. хим. наук / О.К. Шарутина. – М., – 1995. – 98 с.
22. Пакурина, А.П. Дисс. ... канд. хим. наук / А.П. Пакурина. – Иркутск, – 1998.

– 101 с.

23. Галогениды и некоторые карбоксилаты тетрафенилсурьмы в каталитической реакции фенилирования метилакрилата / А.В. Гущин, Е.В. Грунова, Д.В. Моисеев и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2003. № 6. – С. 1302-1305.
24. Bone S.P., Sowerby, D.B. The crystal structures of Tetraphenylantimony acetate and its Acetic acid adduct / D.B. Sowerby // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 1989. – V. 45, – P. 23-29. DOI: 10.1080/10426508908046072.
25. Gushchin, A. V. Catalytic C-Phenylation of Methyl Acrylate With Triphenylantimony(V) Dicarboxylates / A.V. Gushchhin, D.V. Moiseev, V.A. Dodonov // *Russ. Chem. Bull. Int. Chem.* – 2001. – V. 50, – P. 1291–1294.
26. Pd-Catalyzed C-Arylation of Unsaturated Compounds With Pentavalent Triarylantimony Dicarboxylates / D.V. Moiseev, A.V. Gushchin, A.S. Shavirin, Kursky et al. / *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 667, – Is. 1-2. – P. 176–184. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)02179-4.
27. Tetraphenylantimony Carboxylates in the Cascade Pd-Catalyzed C-Phenylation Reaction of Methyl Acrylate in the Presence of Peroxide / D.V. Moiseev, V.A. Morugova, A.V. Gushchin et al. / *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689, – P. 731–737. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2003.11.025.
28. Kang, S.-K. Pd(0)–Cu(I)-Catalyzed Cross-Coupling Ofalkynylsilanes With Triarylantimony(V) Diacetates / S.-K. Kang, H.-C. Ryu, Y.-T. Hong // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 2001. – P. 736-739. DOI: 10.1039/B007800J.
29. Suzuki-Type Cross-Coupling Reaction of Pentavalent Triarylantimony Diacetates with Arylboronic Acids without a Base / S. Yasuike, W. Qin, Y. Sagawara, J. Kurita // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48, – P. 721–724. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.10.163.
30. Triarylantimony Dicarboxylates as Pseudo-Halides for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction with Arylboronic Acids and Triarylbismuthanes without Any Base / W. Qin, S. Yasuike, N. Kakusawa // *J. Organomet. Chem.* – 2008. V. 693, – P. 109–116. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
31. Copper- and Base-Free Sonogashira-Type Cross-Coupling Reaction of Triarylantimony Dicarboxylates with Terminal Alkynes Under an Aerobic Condition /

- X. Wang, W. Qin, N. Kakusawa et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50, – Is. 46. – P. 6293-6297. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.113.
32. Simple Base-Free Miyaura-Type Borylation of Triarylantimony Diacetates with Tetra(alkoxo)diborons Under Aerobic Conditions / S. Yasuike, Y. Dong, N. Kakusawa et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 765, – P. 80-85. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.006.
33. Pd-Catalyzed P-Arylation of Triarylantimony Dicarboxylates with Dialkyl H-Phosphites without a Base: Synthesis of Arylphosphonates / M. Matsumura, Y. Dong, N. Kakusawa, S. Yasuike // *Chem. Pharm. Bull.* – 2015. – V. 63, – P. 130–133. DOI: 10.1248/cpb.c14-00727.
34. Pentavalent Organoantimony Compounds as Mild N-Arylating Agents for Amines: Cu-Mediated Ullmann-Type N-Arylation with Tetraarylantimony(V) Acetates / W. Qin, N. Kakusawa, Y. Wu, S. Yasuike, J. Kurita // *Chem. Pharm. Bull.* – 2009. – V. 57, – Is. 4. – P. 436–438. DOI: 10.1248/cpb.57.436.
35. Гущин, А.В. Дисс. д-ра хим. наук / А.В. Гущин. – Нижний Новгород, – 1998. – 283 с.
36. Cytotoxicity and apoptotic activity of novel organobismuth(V) and organoantimony(V) complexes in Different Cancer Cell Lines / A. Islam, B.L. Rodrigues, I.M. Marzano // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – V. 109, – P. 254-267. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.01.003.
37. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.-C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689, – Is. 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
38. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 851, – P. 89-96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
39. Comparative Stability, Toxicity and Antileishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V)  $\alpha$ -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski, P.C. Andrews // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, – Is. 3. – P. 971–

980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.

40. Two Organoantimony (V) Coordination Complexes Modulated by Isomers of Trifluoromethylbenzoate Ligands: Syntheses, Crystal Structure, Photodegradation Properties / X.-Y. Zhang, L.-S. Cui, X. Zhang et al. // *J. Mol. Struct.*. – 2017. – V. 1134, – P. 742–750. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.01.039.

41. A New Organobismuth (V) Complex with Fluorobenzoic Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Photodegradation Properties / X.-Y. Zhang, R.-X. Wu, C.-F. Bi et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – V. 483, – P. 129–135. DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.027.

42. High-SensitivityMolecularOrganometallicResistforEUV (MORE) / J. Passarelli, M. Murphy, R.D. Reetal. // *Advances in Patterning Materials and Processes XXXII.* – 2015. – V. 9425, № 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.

43. Помогайло, А.Д. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов. – М.: Химия, 1988. – 384 с.

44. Полиметакрилат-ацетат цинка: особенности полимеризации и свойства полимера / Л.В. Кабанова, Н.В. Кузнецова, В.Ф.Смирнов, Ю.А. Александров // *Вестник ННГУ. Сер. Химия.* – 1998. – С. 123-128.

45. Кузнецова, Н.В. Цинк- и кадмийсодержащие полимеры: структура и свойства / Н.В. Кузнецова, Л.В. Кабанова, Ю.А. Гурина // *Вестник ННГУ.* – 2000. – Вып. 1. – С. 38-41.

46. Rogers, C.E. The Sorption of Organic Vapors by Polyethylene / C.E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc // *J. Phys. Chem.*. – 1959. – V. 63, – P. 1406-1413. DOI: 10.1021/j150579a017.

47. Cardenas-Trivino, G. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methyl methacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, K.J. Klabunde // *Polym. Bull.*. – 1991. – V. 25, № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.

48. Cardenas-Trivino, G. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(Methylmethacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, L.H. Tagle // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 176, – P. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.

49. Котон, М.М. Металлоорганическиесоединенияирадикалы / М.М. Котон. –

М.: Наука, 1985. – С. 13.

50. Пат. Neth. Appl. 6, 405, 309 (A.C1, C07f) Nov. 16, 1964. U.S. Appl. May 15, 1963.14 pp.C.A. 1965. Vol. 62. No. 13. 16300.

51. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры / Ч. Карраер, Дж. Шитс, Ч. Питтмен. – М.: Мир, 1981. – 352 с.

52. Antimony-containing antimicrobial agents // Leebrick J.R. (to M & T Chemicals Inc.) U.S. 3, 278, 210 (C1. 168-30) Nov 22, 1966 Appl. Dec. 26, 1962. 4 pp. C.A. 1967. Vol. 66. No. 19. 85070.

53. Smid J., Cabasso I., Obligin A., Rawls H. // USpatent, 07/385,237, 1991.

54. Rawls H.R., Granier R.J., Smid J., Cabasso I. // *J. Biomed Mater.* 1996. Vol. 31. P. 339–343.

55. Delaviz Y, Zhang ZX, Cabasso I, Smid J.J *Polym Sci.* 1990. Vol 40. P. 835–843. Smid J, Delaviz Y, Cabasso I. // US patent, 5,256,334, 1993.

56. Bismuth Ladder Polymers: Structural and Thermal Studies of  $[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_n$  and  $[(\text{Bi}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{N}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n]$  / R. Bachman, K. Whitmire, J. Thurston, et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V. 346. – P. 249-255. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01381-6.

57. Li W., Jin L., Zhu N., Hou X., Deng F., Sun H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, – P. 12408-12409

58. Deb, S. Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound / S. Deb, S. Abdulghani, J. Behiri // *Biomaterials.* – 2002. – V. 23, – P. 3387-3393. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00039-X.

59. Preparation of acrylic bone cements for vertebroplasty with bismuth salicylate as radiopaque agent / L. Hernandez, M. Fernandez, F. Collietal. // *Biomaterials.* – 2006. – V. 27. – P. 100-107. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.074.

60. Tamber, H. Radiopaque Copolymers of Styryldiphenylbismuth Vinylbenzylphosphonate and Methyl Methacrylate / H. Tamber, J. Smid, I. Cabasso // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, – P. 1335-1341. DOI: 10.1021/cm950218y.

61. X-ray Contrast Polymers of *p*-Styryldi(*p*-tolyl)bismuth: Synthesis and Properties / G. Chatterjee, F. Ignatious, I. Cabasso, J. Smid // *Polymer.* – 1995. – V. 36, № 11. – P.

2289-2296. 10.1016/0032-3861(95)95309-O.

62. Tomokazu, U. Spontaneous Ring-Collapsed Alternating Copolymerization of a Homocyclic Arsenic Compound and Phenylacetylene / U. Tomokazu, N. Kensuke, C. Yoshiki // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37, – P. 5952-5958. DOI:10.1021/ma049113j.

63. Kensuke, N. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39, – Is. 24. – P. 8257-8282. DOI: 10.1021/ma061220l.

64. Kensuke, N. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules*. – 2007. – V. 49, – Is. 5. – P. 1372-1376. DOI: 10.1021/ma0622332.

65. Yamago, S. Precision Polymer Synthesis by Degenerative Transfer Controlled/Living Radical Polymerization Using Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Chain-Transfer Agents / S. Yamago // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, – P. 5051-5068. DOI: 10.1021/cr9001269.

66. Highly Versatile Organostibine Mediators for Living Radical Polymerization / S. Yamago, B. Ray, K. Iida et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 13908-13909. DOI: 10.1021/ja044787v.

67. Ray, B. Highly Controlled Synthesis of Poly(N-vinylpyrrolidone) and Its Block Copolymers by Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization / B. Ray, M. Kotani, S. Yamago // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39, – Is. 16. – P. 5259-5265. DOI: 10.1021/ma060248u.

68. Kayahara, E. Development of an Arylthiobismuthine Cocatalyst in Organobismuthine-Mediated Living Radical Polymerization: Applications for Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polystyrenes and Polyacrylates / E. Kayahara, S. Yamago // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, – P. 2508–2513. DOI: 10.1021/ja8092899.

69. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // *Вестник ННГУ. Серия химия*. – 2004. – Вып. 1(4). – С.

86–94.

70. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. DaSilva, F.M. Berbetetal. // *Molecules*. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.

71. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolimerization in Crystals of  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  Complex / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, A.V. Arapova et al. // *J. Solid State Chem.*. – 2017. – V. 254, – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.

72. Bismuth Complex Catalysts for the in situ Preparation of Polycaprolactone/Silicate Bionanocomposites / H.E. Ghaoui, M. Raihane, B. Rhouta // *PolymerInternational*. – 2014. – V. 63, – Is. 4. – P. 709–714. DOI: 10.1002/pi.4576.

73. Janzen, G. Detection and Identification of short-lived free radicals by electron spin resonance trapping techniques (spin trapping) / G. Janzen, J. Blackburn // *J. Amer. Chem. Soc.*. – 1969. – V. 91, № 16. – P. 4481–4490. DOI: 10.1021/ja01044a028.

74. Wardell, J.L. Tetraphenylantimony mercaptides,  $\text{Ph}_4\text{SbSAr}$ : thermal decomposition / J.L. Wardell, D.W. Grant // *J. Organomet. Chem.*. – 1980. – V. 188, – Is. 3. – P. 345–351. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)83047-8.

75. Barton, D.H.R. The Chemistry of Organobismuth Reagents. Part XIII. Ligand Coupling Induced by Pd(0) / D.H.R. Barton, N. Ozbalik, M. Ramesh // *Tetrahedron*. – 1988. – V. 44, – P. 5661–5668.

76. Barton, D.H.R. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 7. The Possible Role of Radical Mechanisms in the Phenilation Process for Bismuth(V), and Related Lead(IV), Iodine(III), and Antimony(V) Reagents / D.H.R. Barton, J.-P. Finet // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*. – 1987. – P. 241–249.

77. Реакции диалкоксидов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Д.Ф. Гришин, Т.Г. Брилкина // *ЖОХ*. – 1984. – Т. 54, – Вып. 1. – С. 100–103.

78. Белевский, В.Н. Спиновые ловушки в радиационной химии / В.Н. Белевский // *Химия высоких энергий*. – 1981. – Т. 15, № 1. – С. 3–26.

79. Janzen, E. Spin trapping chemistry of iminyl free radicals / E. Janzen // *Magn. Resonan. Chem.*. – 1997. – V. 35, № 2. – P. 131 – 140. DOI: 10.1002/(SICI)1097-458X(199702)35:2<131::AID-OMR23>3.0.CO;2-3.
80. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // *OhioS. Sci.* – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
81. Додонов, В.А. Синтез и некоторые реакции диацелатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Т.Г. Брилкина // *Журн. общ. химии.* – 1985. – Т. 55, № 1. – С. 73.
82. Гильман, Г. Синтез органических препаратов. Сборник I / Генри Гильман; пер. с англ. А.Ф. Платэ. – М.: ИЛ, 1949. – 604 с.
83. V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // *Zh. Obshch. Khim.*. – 1997. – V. 9, – P. 1536–1541.
84. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate] / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*. – 1984. – Is. 7. – P. 1349-1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
85. Synthesis, Structure and Applications of Hypervalent Organoantimony Compounds Having Intramolecular E→Sb (E = N, O, S) Coordinations / N. Tan, Y. Chen, S. Yin et al. // *Curr. Org. Chem.*. – 2012. – V. 16, № 20. – P. 2462-2481. DOI: 10.2174/138527212803520083.
86. Structural Characterization of Some Novel Oxidation Products of Triphenylstibine / Effendy, W.J. Grigsby, R.D. Hart et al. // *Aust. J. Chem.*. – 1997. – V. 50. – P. 675–681. DOI: 10.1071/C96042.
87. Redetermination of the Crystal Structure of Triphenylbismuth, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi / P.G. Jones, A. Blaschette, D. Henschel // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1995. – V. 210, – Is. 5. – P. 377-378.
88. Topochemical Studies. III. The Crystal and Molecular Structures of Crotonic Acid, CH<sub>3</sub>CH=CHCOOH, and Crotonamide, CH<sub>3</sub>CH=CHCONH<sub>2</sub> / S. Shimizu, S.

- Kekka, S. Kashino, M. Haisa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*. – 1974. – V. 47, – Is. 7. – P. 1627–1631. DOI: 10.1246/bcsj.47.1627.
89. Bryan, R.F. Crystal Structures of  $\alpha$ -Trans- and p-Methoxy-cinnamic Acids and Their Relation to Thermal Mesomorphism / R.F. Bryan, D. P. Freyberg // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1975. – P. 1835–1840. DOI: 10.1039/P29750001835.
90. 3-Nitrocinnamic Acid / K.U. Lakshmi, S. Thamocharan, M. Srinivasan et al. // *Acta Crystallographica. Section E.* – 2005. – E. 61. – P. 3636–3638. DOI: 10.1107/S1600536805031879.
91. Filippakis, S.E. Topochemistry. Part XVI. The Crystal Structure of trans- $\beta$ -2-Furylacrylic Acid / S. E. Filippakis, G.M.J. Schmidt // *J. Chem. Soc. (B).* – 1967. – P. 229–232. DOI:10.1039/J29670000229.
92. Cox, P.J. Sorbic Acid / P.J. Cox // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*. – 1994. – C50. – P. 1620–1622. DOI: 10.1107/S0108270194002891.
93. 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 / Fukin G.K., Rumyantsev R.V., Cherckasov A.V. et al. // *Structural Chemistry.* – 2020. DOI: 10.1007/s11224-020-01548-2
94. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements / S.S. Batsanov // *Inorganic Materials.* – 2001. – V. 37. – Is. 9. – P. 871–885.
95. Розенберг, А.С. Формирование наноразмерных частиц при твердофазных термических превращениях карбоксилатов металлов / А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Докл. Акад. Наук.* – 1997. – Т. 356, № 1. – С. 66–69.
96. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 21. Spontaneous Polymerization of Acrylamide Coordinated to Metal Nitrates / V.S. Savost'yanov, V.N. Vasilets, O.V. Ermakov et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science.* – 1992. – V. 41, – Is. 9. – P. 1615–1620.
97. Исследование термической полимеризации акрилатов кобальта (II) и никеля (II) методом диэлектрической спектроскопии / Г.Ф. Новиков, И.А. Чернов, Г.И.

Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2005. – Т. 7, № 3. – С. 239–248.

98. Hirschfeld, F.L. Topochemical Control of Solid-State Polymerization / F.L. Hirschfeld, G.M.J. Schmidt // *J. Polymer Sci.*. – 1964. – V. 2, – Is. 5. – P. 2181–2190. DOI: 10.1002/pol.1964.100020513.

99. Shklover, V.E. Structural Aspects of Solid-phase Polymerisation / V.E. Shklover, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov // *Russian Chemical Reviews*. – 1977. – V. 46. – Is. 8. – P. 706–721. DOI: 10.1070/RC1977v046n08ABEH002167.

100. Gushchin, A.V. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate / A.V. Gushchin, D.V. Shashkin, L.K. Prytkova, N.V. Somov, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.I. Rykalin // *Russ. J. Chem.* – 2011. – V. 81, № 3. – P. 493–396. DOI: 10.1134/S107036321103008X.

101. Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands/ C. Janiak // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. № 21. – P. 3885–3896. DOI: 10.1039/b003010o.

102. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolymerization in Crystals of  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$  Complex / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, A.V. Arapova et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 254, – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.

103. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  and  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 125, – Is. 1. – P. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.

104. Kumar, I. Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes / I. Kumar, P. Bhattacharya, K.H. Whitmite // *Organometallics*. – 2014. – V. 33, – Is. 11. – P. 2906-2909. DOI: 10.1021/om500337z.

105. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

106. Смит, А Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. к.х.н. Б.Н.

Тарасевича. – М.: Мир, 2001. – 327 с.

107. [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

108. Synthesis and Characterization of Some Triphenylantimony(V) Derivatives of N, O and S Containing Monofunctional Bidentate Ligands / P.K. Sharma, R.K. Sharma, A.K. Rai, Y.P. Singh // *Main Group Metal Chemistry*. – 2011. – V. 27, – Is. 1. – P. 51–57. DOI: 10.1515/MGMC.2004.27.1.51.

109. Yadav, R.N.P. Triarylantimony (V) Dicarboxylates: Synthesis, Characterisation and Reactions // *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistre*. – 2015. – V. 15, – Is. 3. – P. 35–39.

110. Singal, K.S. Synthesis, Characterization, and In Vitro Antimicrobial and Antitumor Activities of Some Tetraphenylstibonium (V) Carboxylates // *Heteroatom Chemistry*. – 2008. – V. 19, – P. 688–693. DOI: 10.1002/hc/20498.

111. Oxidative addition reaction of o-quinones to triphenylantimony: novel triphenylantimony catecholate complexes / V.K. Cherkasov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690, – P. 1273–1281. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.049.

112. Maslowsky, E. Vibrational Spectra of Organometallic Compounds / Edward Maslowsky. – New York, London, Sydney, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1977. – 528 p.

113. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony (V) Complexes with Internally functionized Oximes: Crystal and Molecular Structure of  $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$  / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // *Polyhedron*. – 2002. – V. 21, – P. 2387–2392.

114. Wheatley, P.J. An X-Ray Diffraction Determination of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / P.J. Wheatley // *Proc. Chem. Soc.* – 1962. – P. 251.

115. Шарутин, В.В. Особенности строения арильных соединений сурьмы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  (X= Alk, Ar) / В.В. Шарутин // *Бутлеровские сообщения*. – 2003. №1. – С. 22-30.

116. Додонов, В.А. Применение метода спиновых ловушек для установления радикальных стадий в реакциях цинк-, кадмий- и ртуторганических соединений с некоторыми пероксидами / В.А. Додонов, Д.Ф. Гришин // *ЖОХ*. – 1985. – Т. 35, –

Вып. 1. – С. 80-85.

117. Forrester, A.R. Spin traps. A cautionary note / A.R. Forrester, S.P. Hepburn Spin Traps. A Cautionary Note // *J. Chem. Soc. (C)*. – 1971. – P.701–703. DOI: 10.1039/J39710000701.

118. Ebersson, L., Persson O. Generation of acyloxyl spin adducts from N-tret-butyl-C-phenyl-nitron (PBN) and 4,5-dihydro-5,5-dimethylpyrrole-1-oxide (DMPO) via nonconventional mechanisms / L. Ebersson // *J. Chem. Soc. PerkinTrans. 2*. – 1997. – P. 1689–1696.

119. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Изд-во Химия, 1966. – 488 с.

120. Xu, G. Application of Spin Trapping Technique in Photolysis of Compounds  $\text{Ph}_3\text{M}$  (M = N, P, As, Sb, Bi) / G. Xu, J. Zhou, Y. Tang // *Wuli Huaxue Xuebao*. – 1985. – V. 1, № 1. – P. 6–11. DOI:10.3866/PKU.WHXB19850102.

121. Zubarev, V.E. Use of Spin Traps to Study the Mechanism of Radical Processes / V.E. Zubarev, V.N. Belevsky, L.T. Bugaenko // *Russian Chemical Reviews*. – 1979. – V. XLVIII, № 8. – P. 729–745. DOI: 10.1070/RC1979v048n08ABEH002407.

122. Cook, M.D. Spin-trapping of Alpha-azidoalkyl Radicals / M.D. Cook, L.L. Ng, B.P. Roberts // *Tetrahedron Lett.* – 1983. № 24. – P. 3761–3764. DOI:10.1016/S0040-4039(00)94528-3.

123. Joshi, A. Spin Trapping of Radicals Generated in the UV Photolysis of Alkyl Disulfides / A. Joshi, G. Yang // *J. Org. Chem.* – 1981. – V. 46, № 18. – P. 3736–3738. DOI:10.1021/jo00331a035.

124. Зубарев, В.Е. Применение спиновых ловушек для исследования механизма радикальных процессов / В.Е. Зубарев, В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко // *Успехи химии*. – 1979. – Т. XLVIII, № 9. – С. 1361–1392.

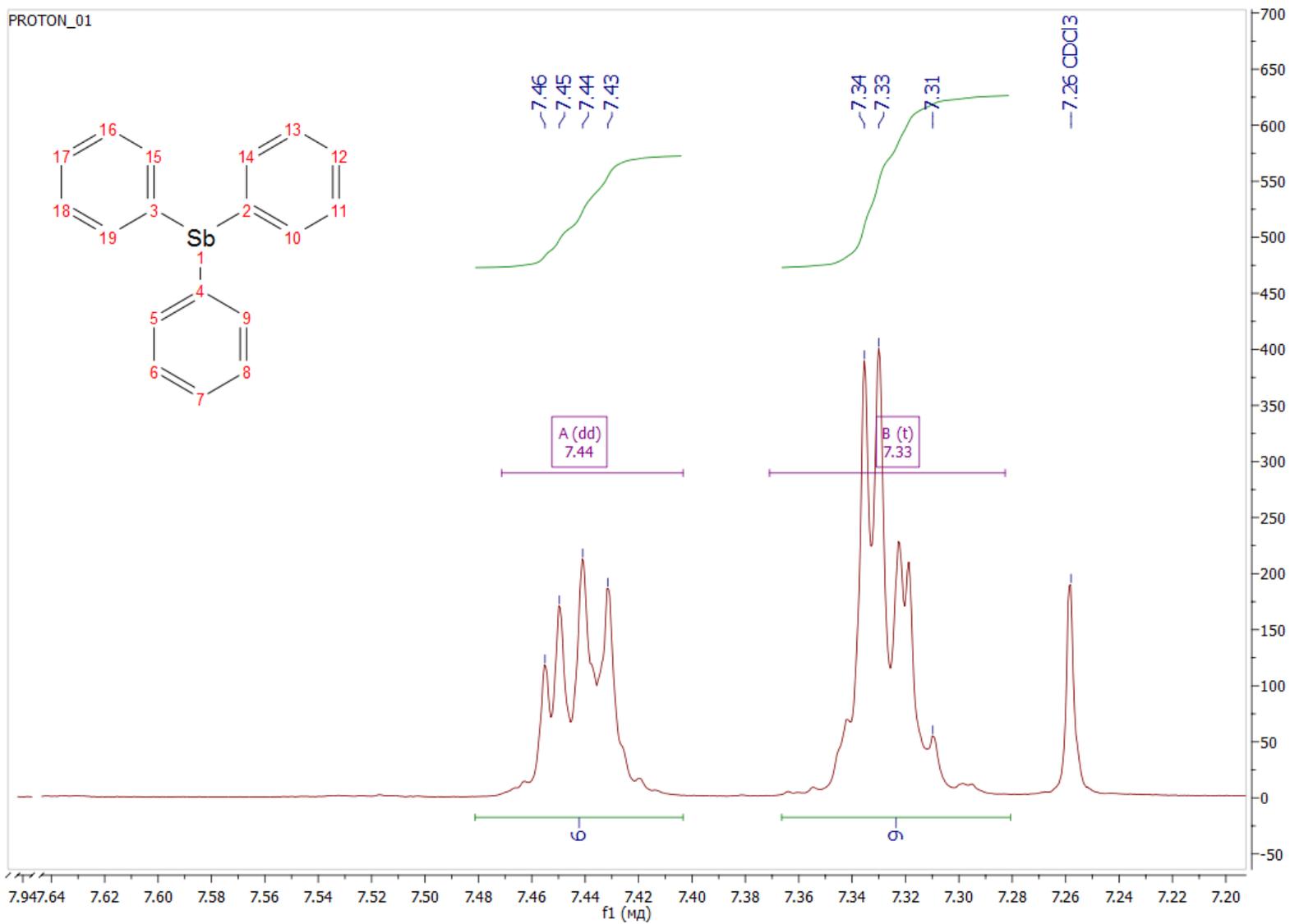
125. Бучаченко, А.Л. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение / А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман. – М.:Химия, 1973. – 408 с.

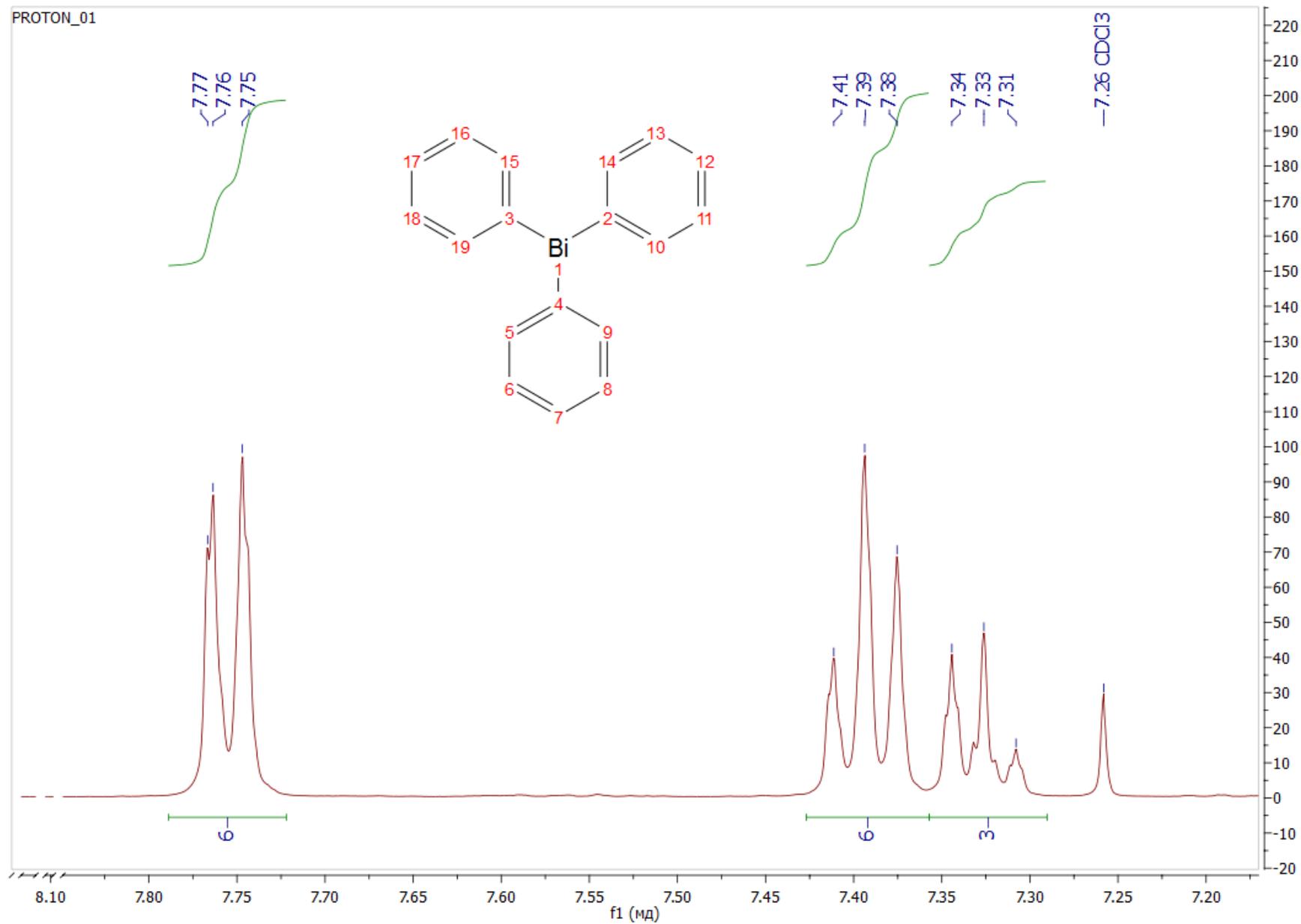
126. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементарорганической химии. Электронное учебное пособие ННГУ. / сост. В.К. Черкасов, Ю.А. Курский, К.А.

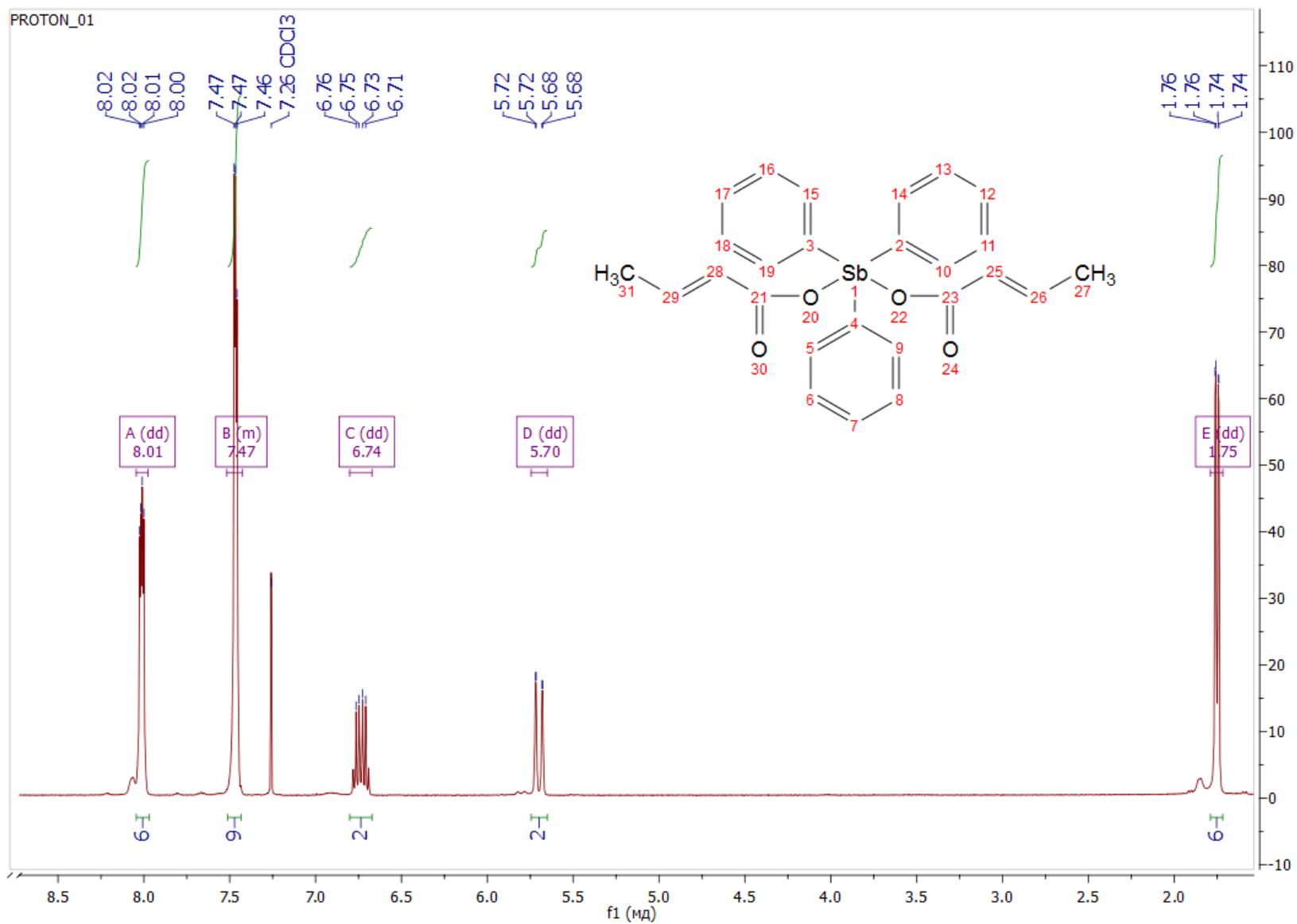
- Кожанов, А.С. Шавырин, М.П. Бубнов, В.А. Куропатов. – Н.Новгород: ННГУ, 2010. – 54 с.
127. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: МИСИС, 1994. – 327 с.
128. Беккер, Г. Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1979. – Т. 1, 2.
129. Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals 8th Edition / W.L.F. Armarego. – USA: Elsevier, 2017. – 216 p.
130. Карножицкий, В. Органические перекиси / В. Карножицкий. – М.: И.Л., 1961. – 154 с.
131. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гущин, Л.К. Прыткова, Д.В. Шашкин и др. // *Вестник ННГУ*. – 2010. – Т.3, – Вып. 1. – С. 95–99.
132. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий / Т.В. Талалаева, К.А. Кочешков. – М.: Изд-во Наука, 1971. – 564 с.
133. Денеш, И. Титрование в неводных средах / И. Денеш; пер. с англ. И.Ф. Дулманова, С.С. Чуранова.– М.: Мир, 1971. – 413 с.
134. ГОСТ 15820-82. Полистирол и сополимеры стирола. Газохроматографический метод определения остаточных мономеров и неполимеризующихся примесей (с Изменением N 1) – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с.
135. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Л.А. Морозова, Ю.А. Кошеварова, О.М. Слепцова и др. – М.: Химия, 1972. – 115 с.
136. Определение бромного число (анализ непредельных соединений): методические указания / ГГУ, – Горький: Изд. ГГУ, 1974. – 5 с.

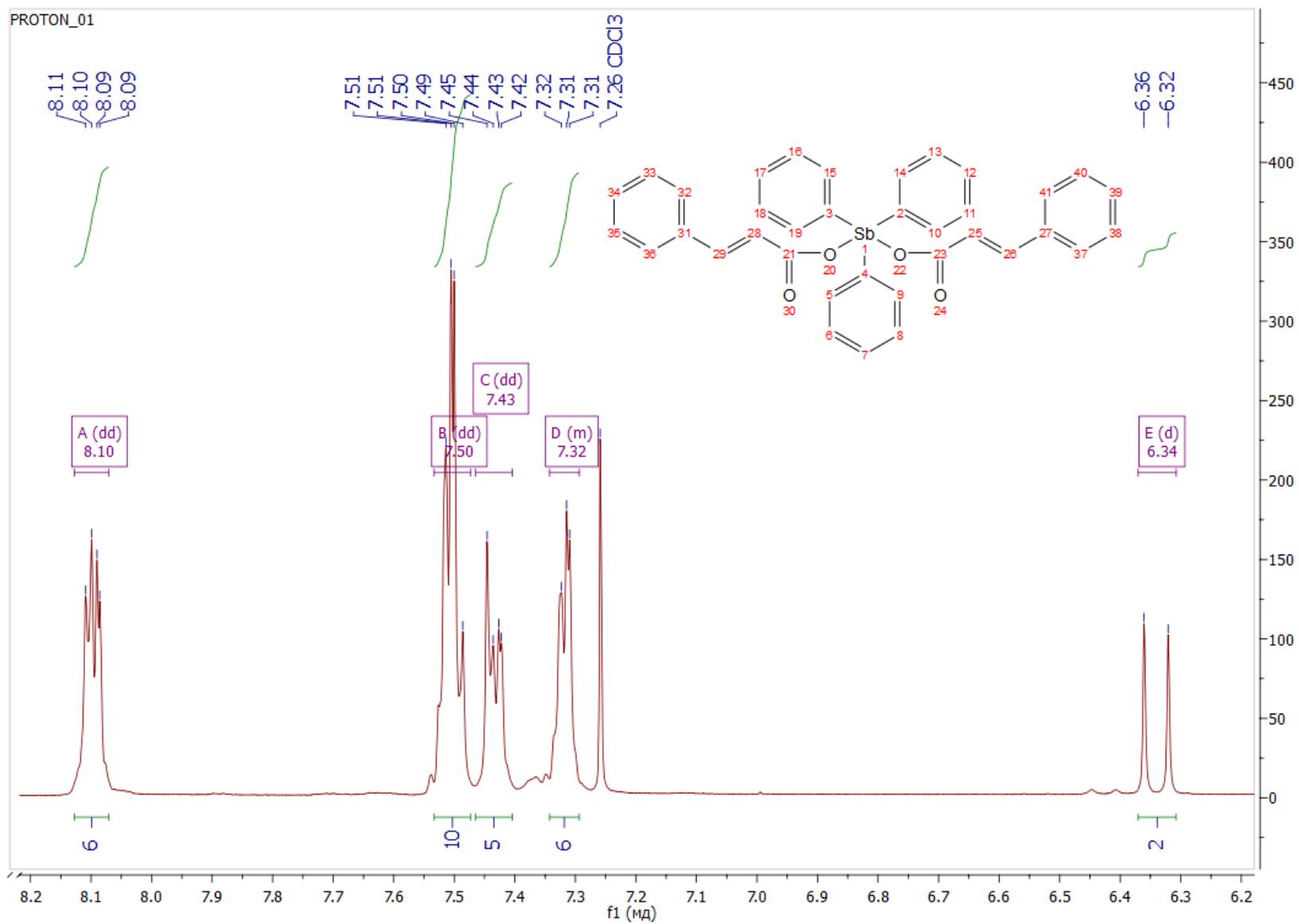
Данные по синтезу и свойствам полученных соединений представлены в работах:

137. Гуцин, А.В. Образование нитроксильных радикалов металлоорганическими соединениями  $\text{Bi(V)}$  в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана и *S*-фенил-*N*-трет-бутилнитрона под действием света / А.В. Гуцин, 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.
138. 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. Kurapatov // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 51–56.
139. **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. Гуцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 60–65.
140. Murgin, A.L. X-Ray Diffraction Study of New Organic Compound *n*- $\text{C}_7\text{H}_7\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$  / 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.
141. Малеева, А.И. Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с неопределёнными карбоновыми кислотами  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  / А.И. Малеева, А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11. - №3. – С. 66-79. DOI: 10.14529/chem190308.

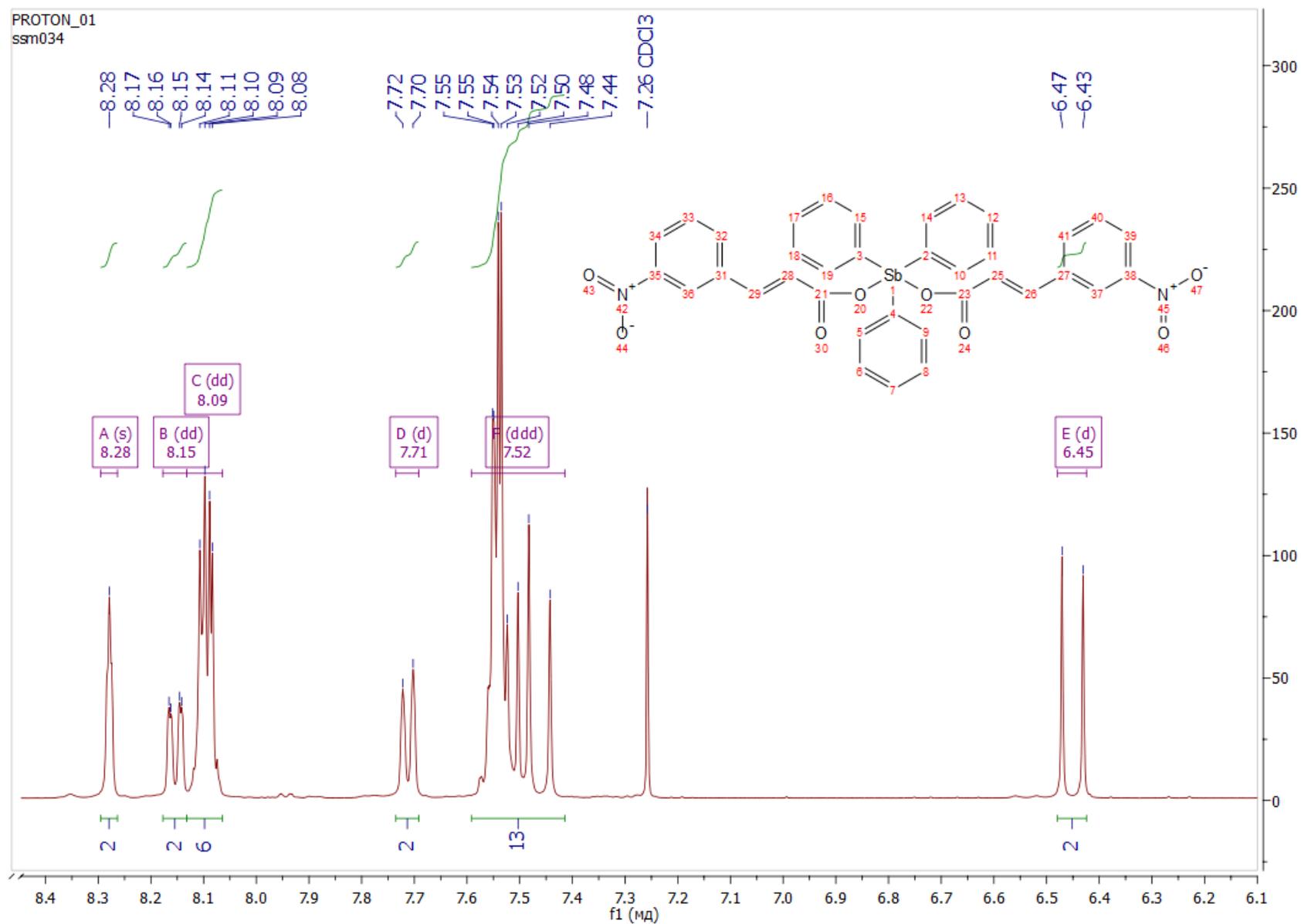
Приложение 1 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр трифенилсурьмы

Приложение 2 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр трифенилвисмута

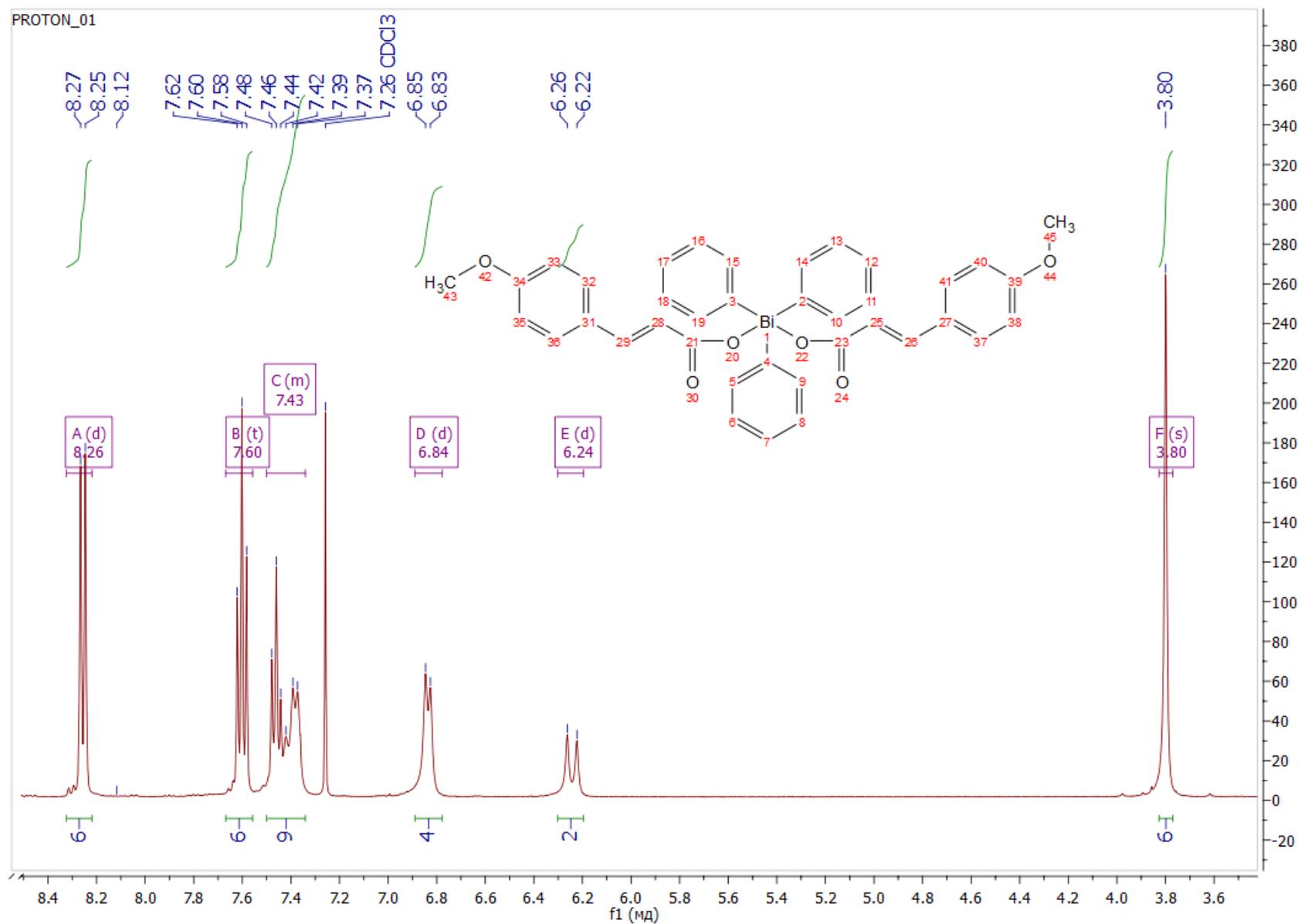
Приложение 3 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр дикротоната трифенилсурьмы I



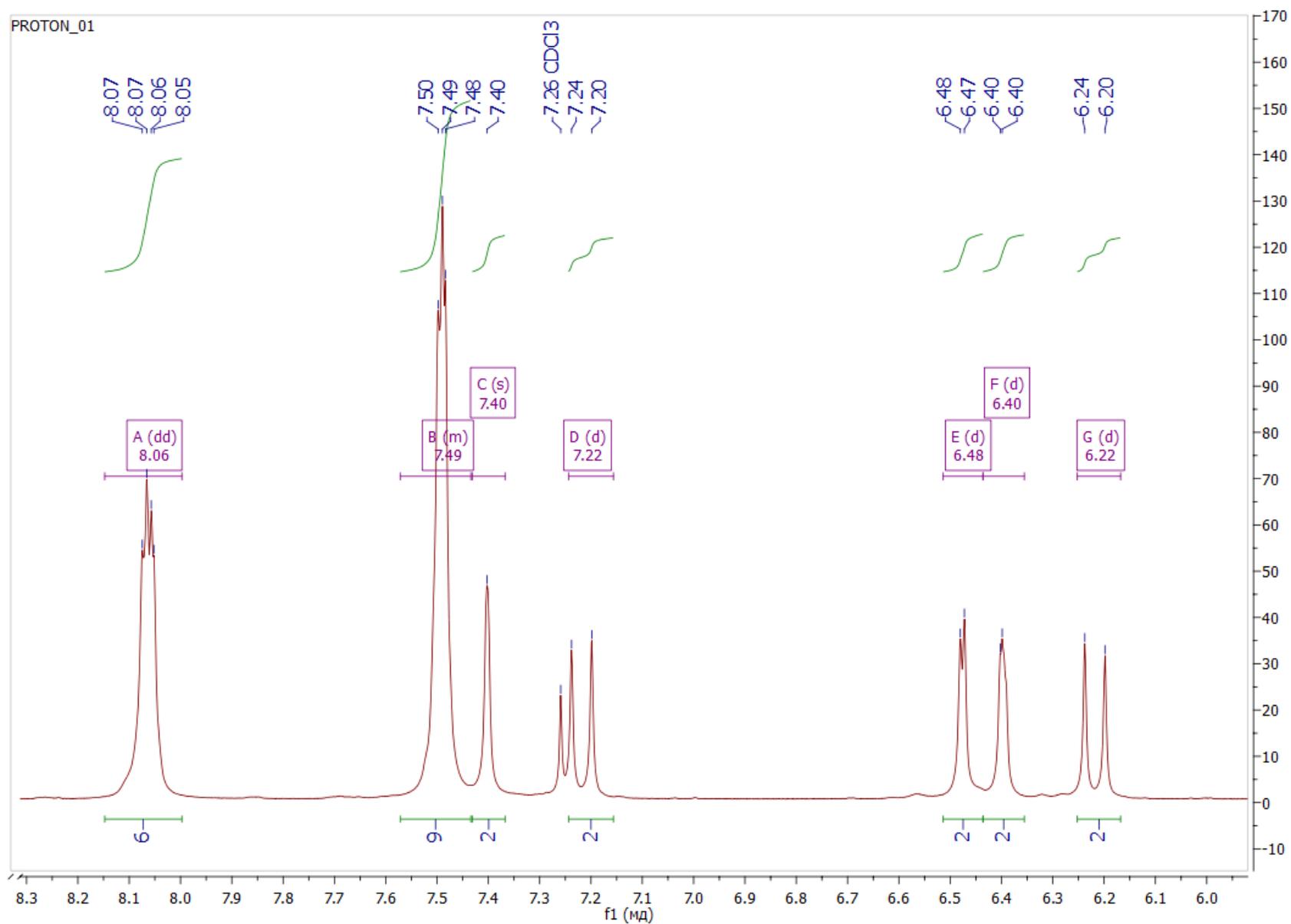
Приложение 4 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр дидиннамата трифенилсурьмы II



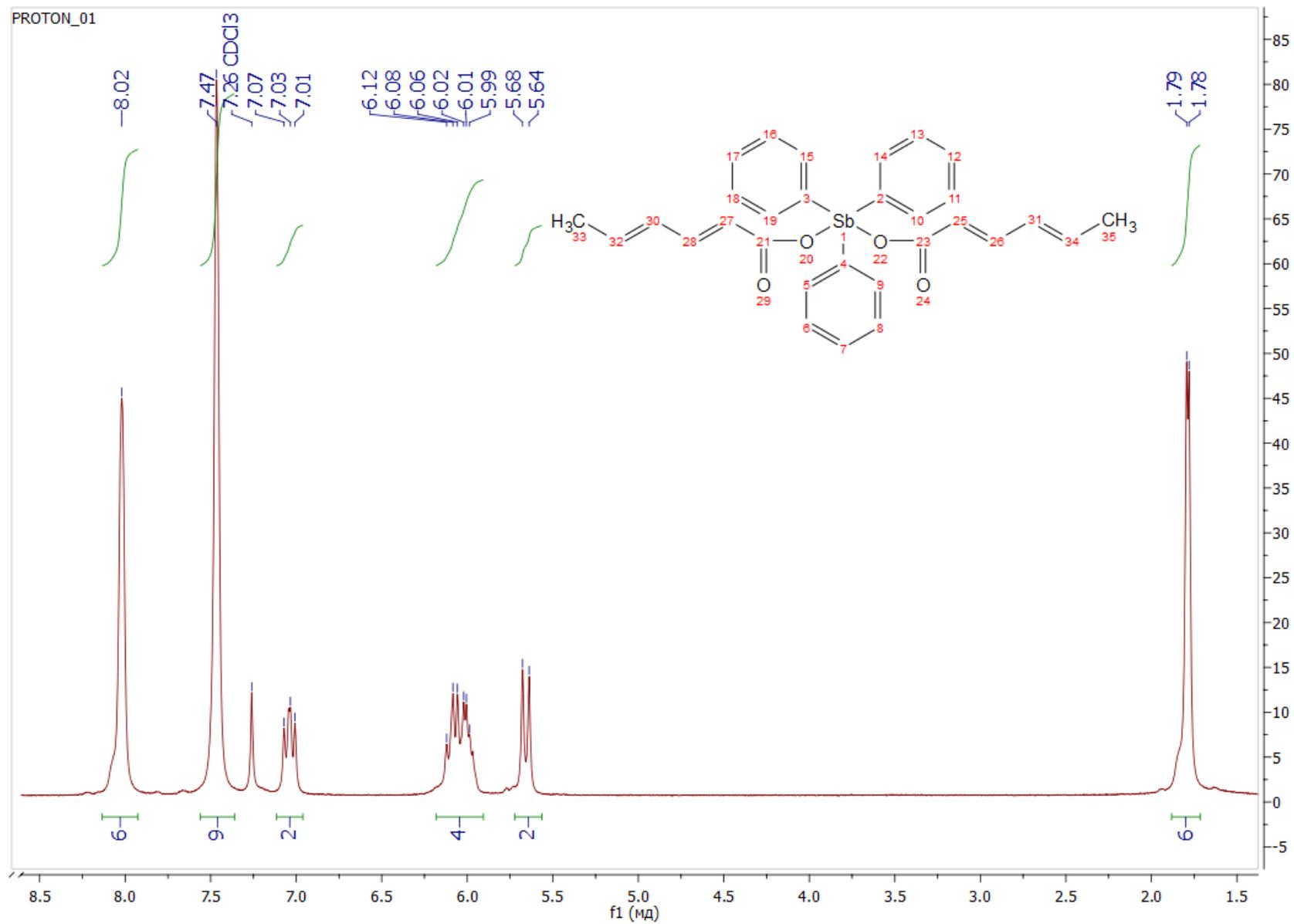
Приложение 5 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр ди-мета-нитроциннамата трифенилсурьмы III



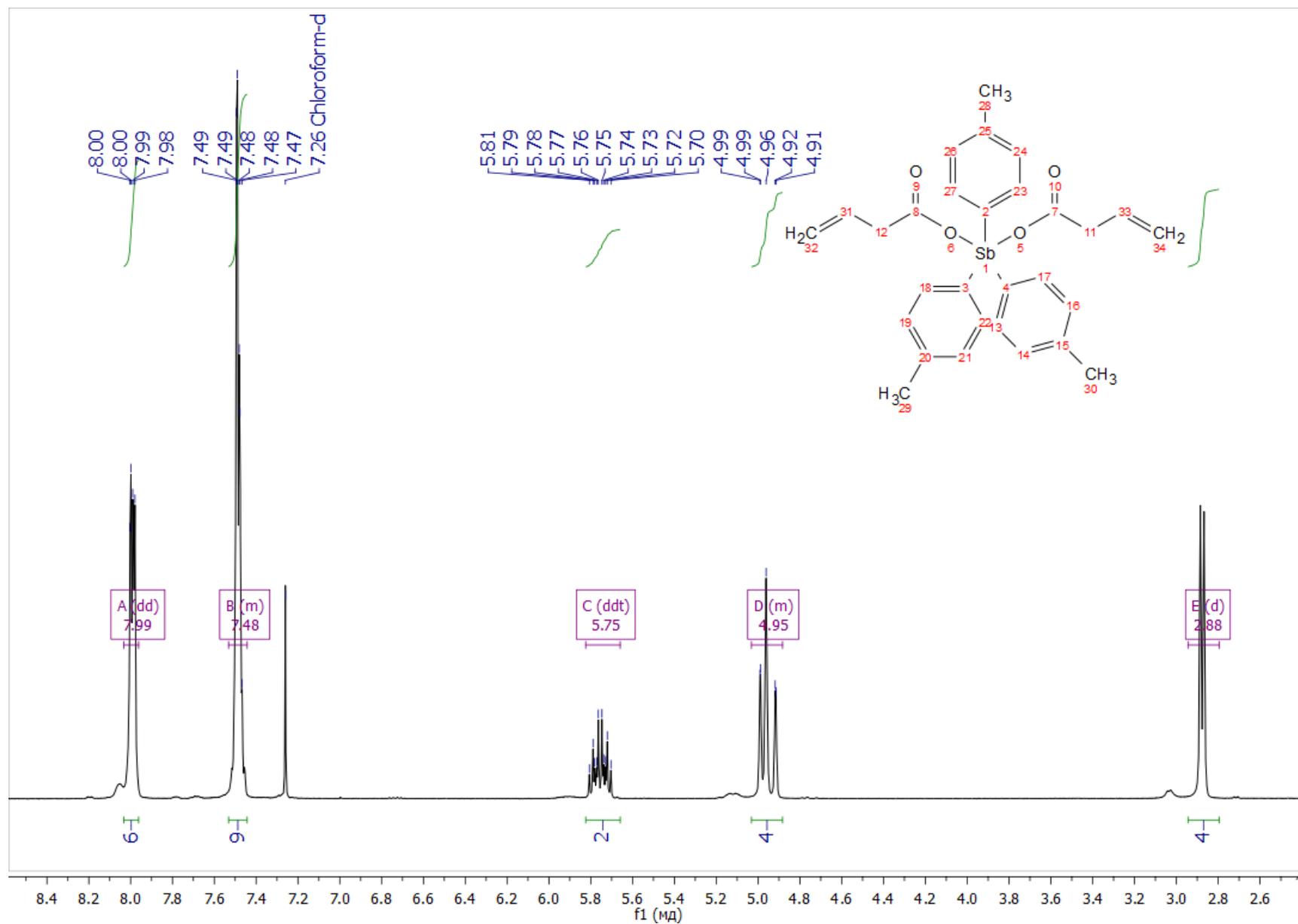
Приложение 6 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр ди-*para*-метоксициннамата трифенилсурьмы IV



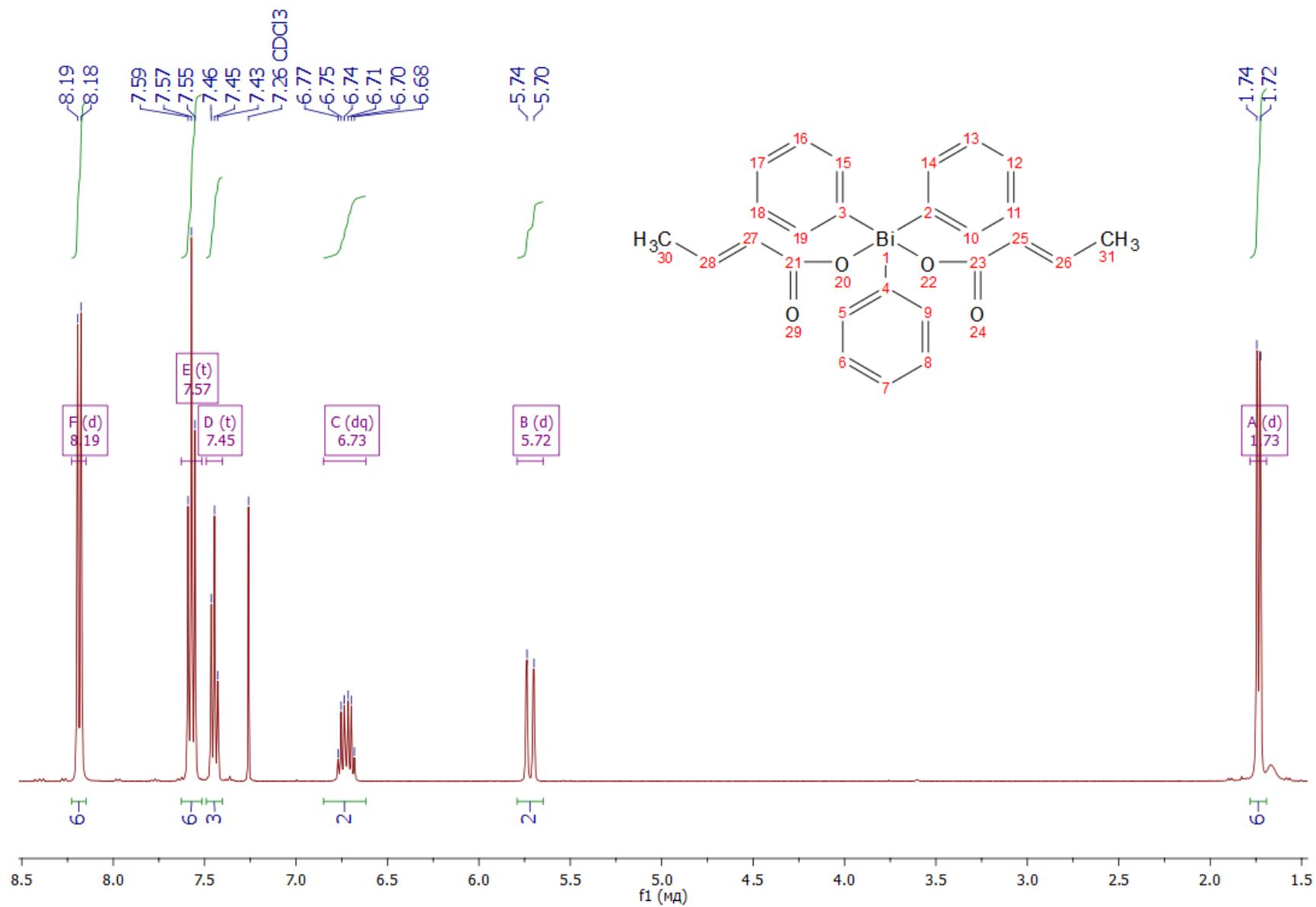
Приложение 7 <sup>1</sup>H ЯМР спектр бисфурилакрлата трифенилсурьмы V



Приложение 8 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр дисорбата трифенилсурьмы VI

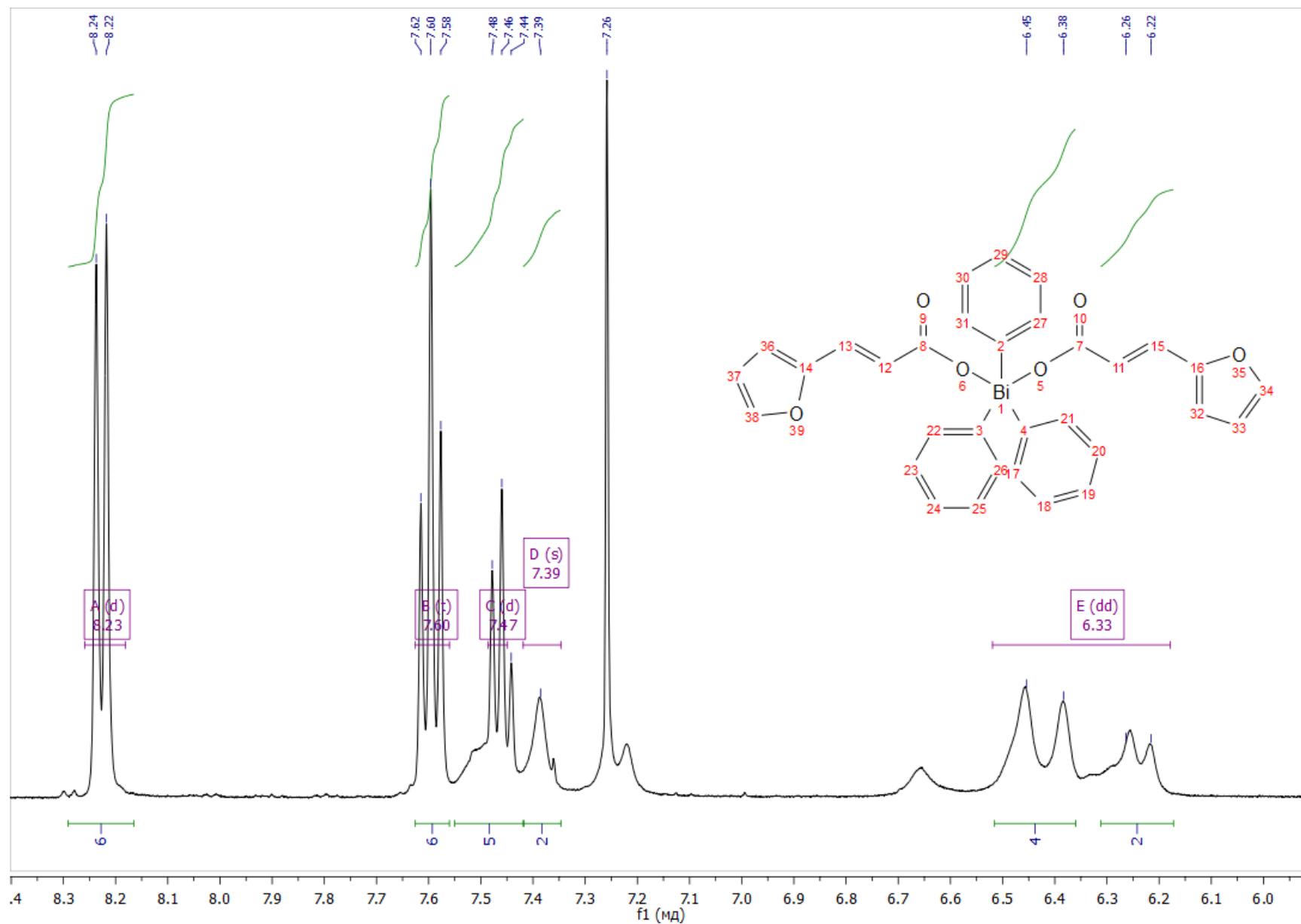


Приложение 9 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр дивинилацетата трифенилсурьмы VII

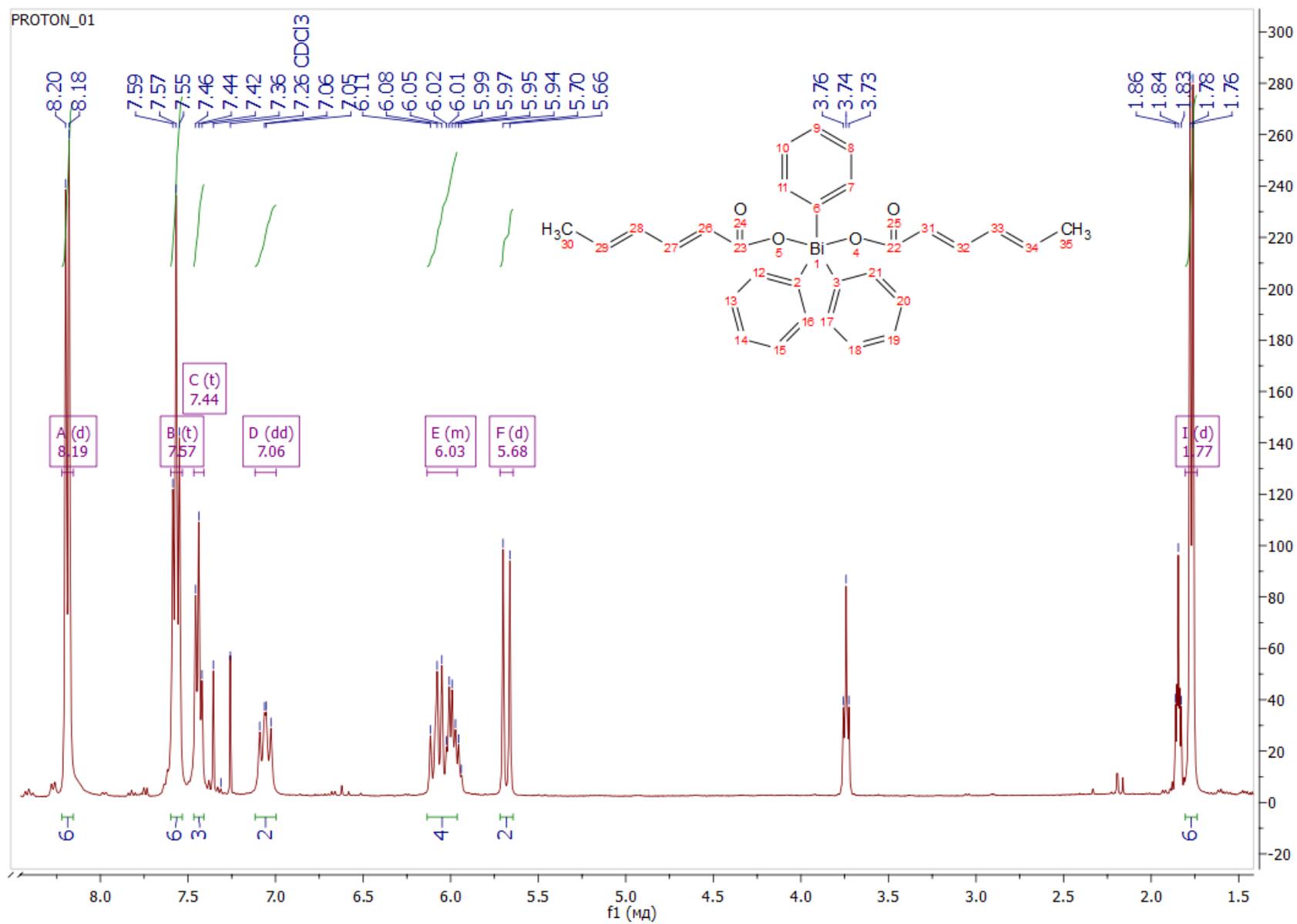


Приложение 10 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр дикротоната трифенилвисмута VIII

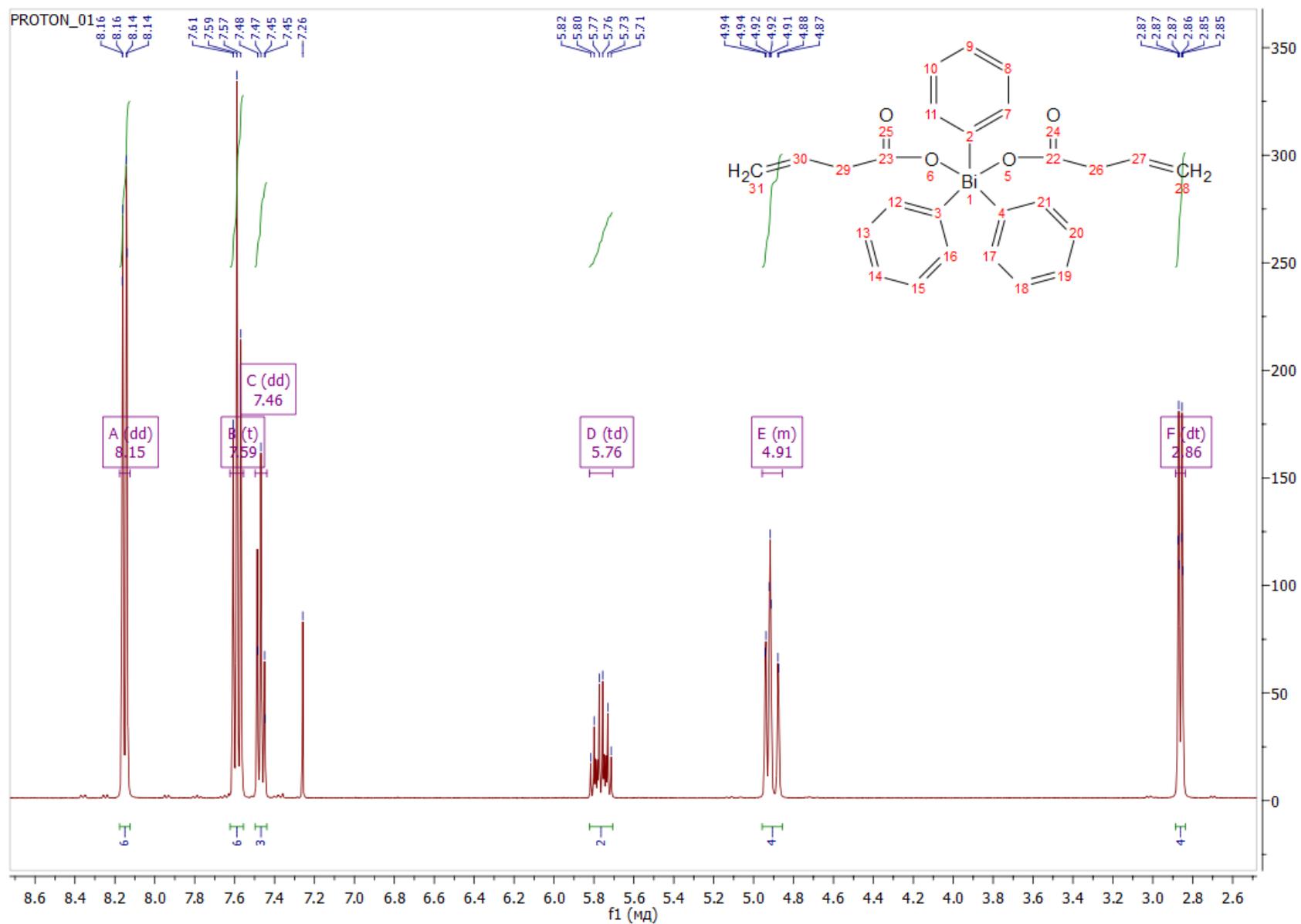




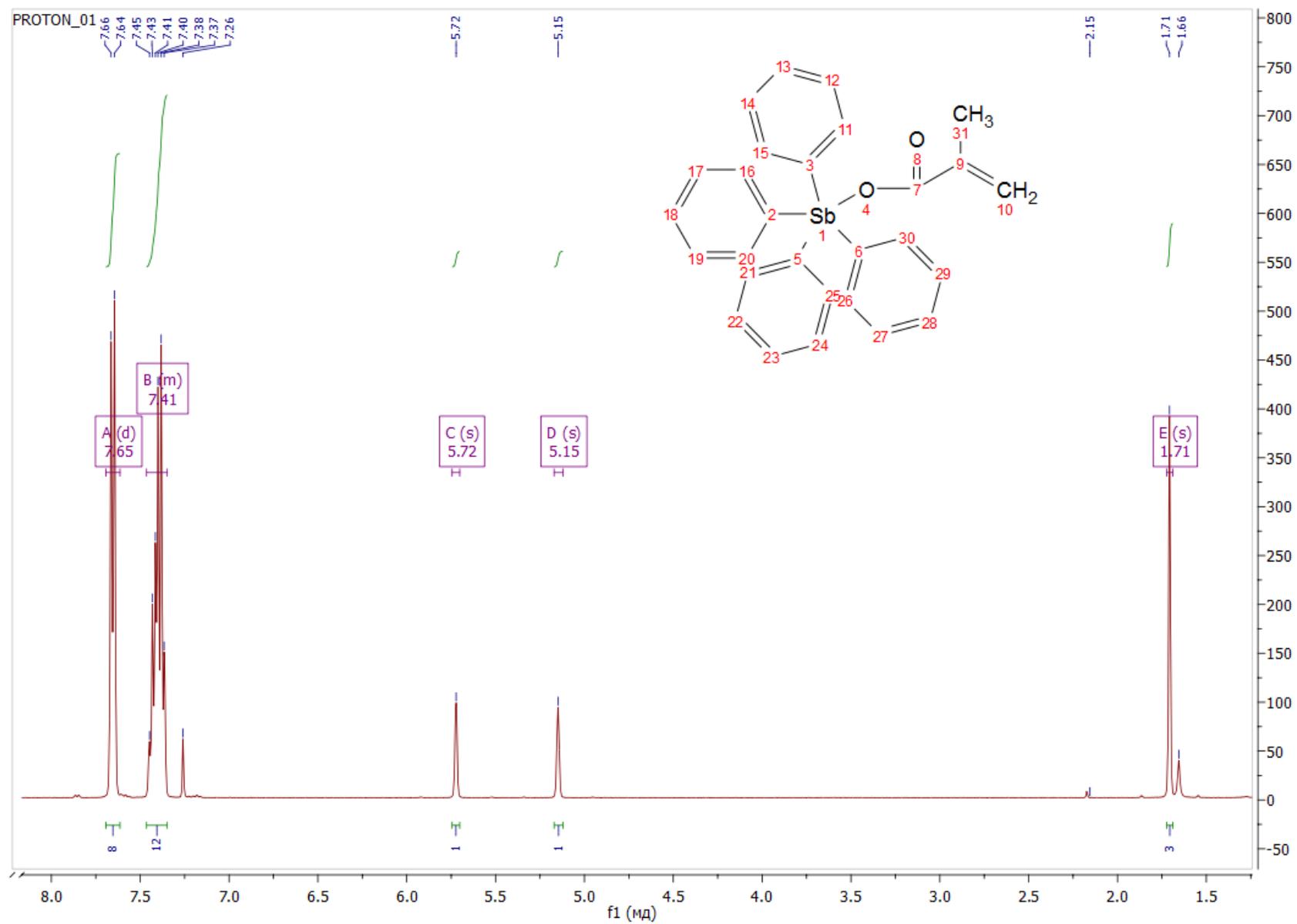
Приложение 12 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бисфурилакрилата трифенилвисмута XII



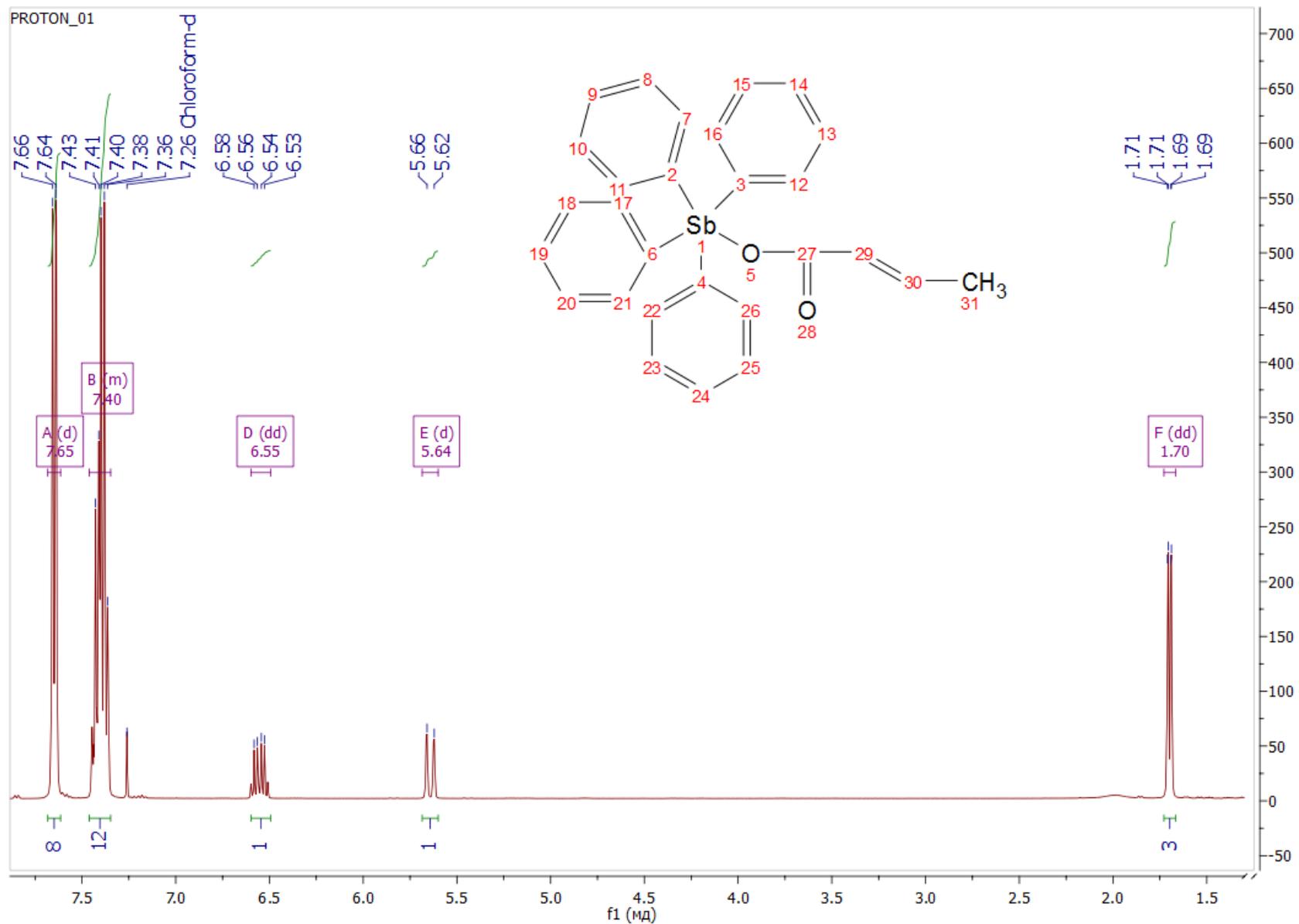
Приложение 13 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр дисорбата трифенилвисмута XIII



Приложение 14 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр дивинилацетата трифенилвисмута XIV



Приложение 15 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр метакрилата тетрафенилсурьмы XV



Приложение 16 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр кротоната тетрафенилсурьмы XVI