

**РЕАКЦИИ ДЕФЕНИЛИРОВАНИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ ДИКАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ**

Ю.О. Губанова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет),

Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080

E-mail: ulchik_7757@mail.ru

**THE REACTIONS OF DEPHENYLATION OF PENTAPHENYLANTIMONY BY DICARBOXYLIC
ACIDS**

Yu. O. Gubanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.K. Sharutina

South Ural State University (National research university),

Russia, Chelyabinsk, Lenin avenue, 76, 454080

E-mail: ulchik_7757@mail.ru

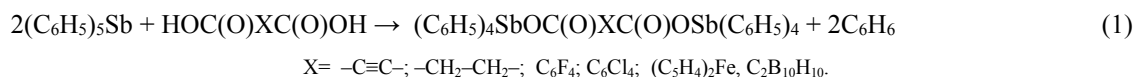
Abstract. *It has been founded that the interactions of pentaphenylantimony with tetrachlorophthalic, tetrafluorophthalic, ferrocenedicarboxylic acids in toluene lead to the formation of bis (tetraphenylantimony) carboxylates regardless of the mole ratio. The products of the reactions between pentaphenylantimony and succinic acid are tetraphenylantimony hydrogen succinate (mole ratio 1:1, dioxane) or bis(tetraphenylantimony) succinate (2:1, toluene). Bis(tetraphenylantimony) carboxylates was obtained by interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic and acetylenedicarboxylic acids. However by the mole ratio 1:1 on of the carboxyl groups is decarboxylated and tetraphenylantimony propiolate and carboranecarboxylate were obtained. The reaction of pentaphenylantimony with oxalic acid (2:1 mol, 2 h, 90 °C) in dioxane has led to the formation of bis(tetraphenylantimony) oxalate dioxane solvate. The structure of the synthesized compounds was determined by the X-ray analysis.*

Введение. Арильные соединения пентавалентной сурьмы представляют интерес в связи с их применением в различных областях науки и техники. Они применяются в органическом синтезе в качестве катализаторов химических реакций, таких как получение ангидридов карбоновых кислот, сложных эфиров, фенилированных алкенов. Также известно применение этих соединений в сельском хозяйстве как фунгицидов. В настоящее время изучается их биологическое влияние на живой организм, а в связи с этим возможность их применения в фармакологии. Практически полезные свойства арильных соединений сурьмы привлекли внимание многих исследователей. В настоящее время химиками синтезируется множество новых соединений и изучается их строение. Целью данной научной работы является изучение реакций дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбоновыми кислотами и установление строения продуктов.

В продолжение изучения сурьмаорганических производных дикарбоновых кислот нами были исследованы реакции пентафенилсурьмы с янтарной, ацетилендикарбоновой, тетрахлорфталевой, тетрафторфталевой ферроцендикарбоновой, карборанилдикарбоновой и шавелевой кислотами.

Материалы и методы. Реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в мольном соотношении 2:1 проводили в стеклянной запаянной ампуле, используя в качестве растворителя толуол. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Рентгеноструктурный анализ кристаллов проведен на автоматическом дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 23 (2) °C.

Результаты. Нами установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в растворе толуола при соотношении 2:1 атомы водорода замещались на фрагмент $(C_6H_5)_4Sb$ в двух карбоксильных группах. Реакции протекают по схеме 1:



Молекулы карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) являются биядерными. По данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле остаток кислоты выполняет мостиковую функцию, соединяя два фрагмента $(C_6H_5)_4Sb$. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатным лигандом и фенильной группой. Строение молекулы карборанилдикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) изображено на рисунке 1 [1]. Температуры плавления и выходы карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) указаны в таблице 1.

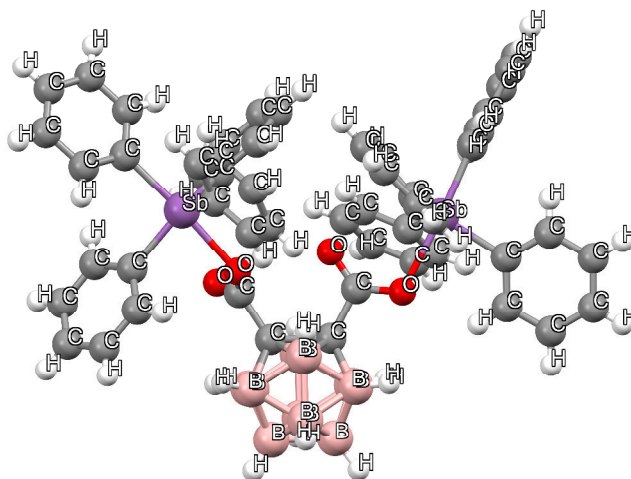
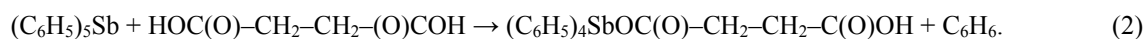


Рис. 1. Строение карборанилдикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы)

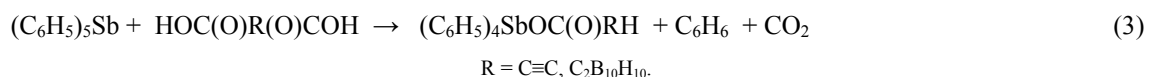
Таблица 1
Выходы и температуры плавления карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы)

| Соединение | $t_{пл}, ^\circ C$ | Выход, % |
|--|--------------------|----------|
| $(C_6H_5)_4SbO(O)CC\equiv CC(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 178 | 90 |
| $(C_6H_5)_4SbO(O)CCH_2CH_2C(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 194 | 92 |
| $(C_6H_5)_4SbO(O)CC_6F_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 214 | 85 |
| $(C_6H_5)_4SbO(O)CC_6Cl_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 228 | 88 |
| $(C_6H_5)_4SbO(O)CC_5H_4FeC_5H_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 236 | 89 |
| $(C_6H_5)_4SbO(O)C-CB_{10}H_{10}C-C(O)OSb(C_6H_5)_4$ | 168 | 87 |

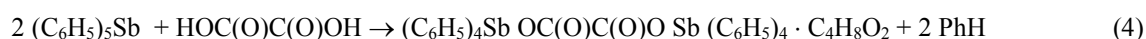
Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы с выходом 97 % был получен нами при комнатной температуре при замене толуола на диоксан (схема 2) [2]:



Реакции пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами (мольное соотношение 1:1) сопровождаются декарбоксилированием одной из карбоксильных групп кислоты и образованием припиолата и карборанилкарбоксилата тетрафенилсурьмы соответственно (схема 3) [1,3]:



Взаимодействием пентафенилсурьмы с щавелевой кислотой (2:1 мольн., 2 ч, 90 °С) в диоксане получен сольват оксалата бис(тетрафенилсурьмы) с диоксаном (схема 4) [4]:



Выводы. В данной работе исследованы реакции дефенилирования пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в различных условиях. Установлено, что:

– Взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой, янтарной, карборанилдикарбоновой, тетрахлорфталевой, тетрафторфталевой и ферроценилдикарбоновой кислотами в толуоле при нагревании протекает с замещением атома водорода на фрагмент (C₆H₅)₄Sb двух карбоксильных группах, вне зависимости от соотношения реагентов;

– Пентафенилсурьма реагирует с янтарной кислотой при соотношении 1:1 в диоксане с образованием кислого сукцината тетрафенилсурьмы;

– Взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой при нагревании и карборанилдикарбоновой кислотой без нагревания при соотношении 1:1 сопровождается отщеплением углекислого газа и образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы.

– При взаимодействии пентафенилсурьмы с щавелевой кислотой при соотношении 2:1 получен сольват оксалата *бис*(тетрафенилсурьмы) с диоксаном.

Строение синтезированных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, выявлены особенности их строения. Семь соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Interaction of pentaphenylantimony with acetylenedicarboxylic acid. Molecular structure of bis(tetraphenylantimony) acetylenedicarboxylate // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 4. – С. 17–22.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – №7. – С. 139–141.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – Vol. 798. – P 41–45.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Губанова Ю.О. Синтез и строение сольвата оксалата бис(тетрафенилсурьмы) с диоксаном // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47. – №9. – С. 17–19.