

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (ОБЗОР)

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Представлены результаты по методу синтеза органических соединений пятивалентной сурьмы окислением органических производных Sb(III). Основное внимание уделено реакциям окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы, пероксида водорода и кислоты.

Ключевые слова: окисление триорганилсурьмы.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке методов синтеза органических производных Sb(V) (Ar_3SbX_2 , $(Ar_3SbX)_2O$, Ar_3SbL и т. д.) и поиску эффективных окисляющих агентов, позволяющих получать соединения заданного строения в одну стадию.

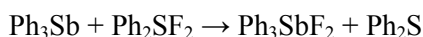
В основе важнейшего одностадийного способа синтеза органических соединений Sb(V) лежат реакции окислительного присоединения. В настоящем обзоре рассматриваются особенности и потенциальные возможности реакций окисления производных Sb(III) в присутствии различных окисляющих агентов.

Реакции триорганилсурьмы с галогенами

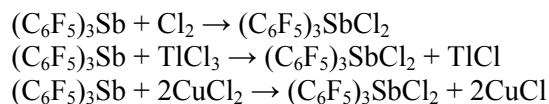
В большинстве случаев дигалогениды триорганилсурьмы синтезируют взаимодействием триорганилсурьмы с галогенами, которое протекает в растворах органических растворителей [1]. Однако в качестве галогенирующих реагентов можно применять и другие соединения.

Фторирование *трис*(пентафторфенил)сурьмы молекулярным фтором в растворе трихлорфторметана при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию соответствующего дифторида с выходом 98 % [2]. Практически количественные выходы дифторидов триорганилсурьмы получены фторированием триорганилсурьмы тетрафторборатом тетраэтиламмония в растворе ацетонитрила на платиновом аноде ($20\text{ }^\circ\text{C}$, аргон) [3]. Дифторид *трис*(пентафторфенил)сурьмы может быть получен с количественным выходом из *трис*(пентафторфенил)сурьмы и дифторида ксенона в растворе ацетонитрила при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Для фторирования трифенилсурьмы может быть использована дифтордифенилсера (дейтерированный хлороформ, $30\text{ }^\circ\text{C}$); выход целевого продукта близок к количественному [5]:



Хлорирование *трис*(пентафторфенил)сурьмы протекает не только при действии молекулярного хлора, но и хлоридов таллия (III) и меди (II) [6]:



Бромирование этого соединения требует охлаждения реакционной смеси, так как дибромид *трис*(пентафторфенил)сурьмы медленно разлагается при комнатной температуре с образованием свободного галогена. С иодом *трис*(пентафторфенил)сурьма не реагирует.

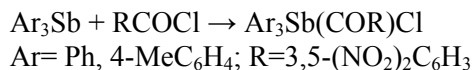
Попытки синтеза дихлорида трицимантренилсурьмы из триарилсурьмы и хлора при комнатной температуре не привели к успеху. Галогенирование осуществляли дихлоридом или дибромидом меди в растворе ацетона при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ [7]:



Аналогично был получен дихлорид *трис*(N,N-диметиламинофенил)сурьмы [8].

Возможно окисление триарилсурьмы дигалогенидами ртути [9] и трихлоридом железа [10].

Смешаннолигандное соединение – ацетилхлорид триарилсурьмы – синтезировано взаимодействием 3,5-динитробензоилхлорида с триарилсурьмой в растворе кипящего бензола или хлористого метилена [11]:

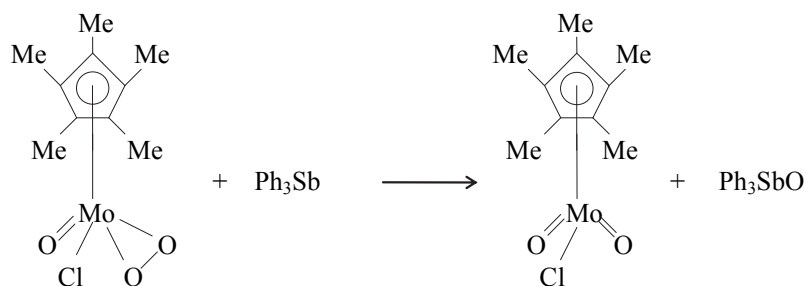


Бензоил-, ацетил-, хлорацетилхлориды не образуют с триарилсурьмой продуктов аналогичного строения.

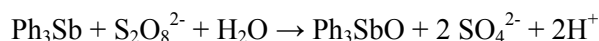
Реакции триорганилсурьмы с пероксидами и кислородом воздуха

Изучены реакции триарилсурьмы с окислителями, приводящие к образованию оксидов Sb(V) различного строения. Так, продуктом взаимодействия триарилсурьмы с диоксидом селена в растворе кипящего бензола или спирта являются аддукт Ar₃SbO · SeO₂ и элементарный селен. При проведении реакции в присутствии влаги образуется другой аддукт Ar₃SbO · H₂SeO₂ [12].

Окисление трифенилсурьмы π-комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу, протекает с образованием оксида трифенилсурьмы [13]:

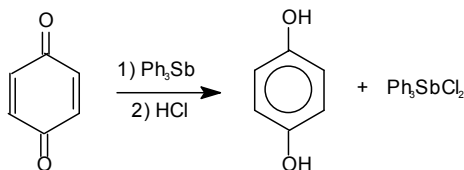


Трифенилсурьма окисляется пероксодисульфатом калия в водном растворе ацетонитрила до оксида с точкой плавления 280 °С, нерастворимого в органических растворителях, который, как предполагают авторы, имеет полимерное строение [14]:



Пероксид водорода окисляет триарилсурьму до оксида Ar₃SbO (Ar = Ph, *p*-Tol) или дигидроксида Ar₃Sb(OH)₂ (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) в зависимости от объема органического радикала у атома сурьмы [15, 16]. Трифенилсурьма окисляется стехиометрическим количеством *трет*-бутилгидропероксида с образованием оксида трифенилсурьмы, который олиго- и полимеризуется [17–19]. В присутствии избытка гидропероксида продуктами являются устойчивые дипероксиды трифенилсурьмы Ph₃Sb(OOBu-*t*)₂ и (Ph₃SbOOBu-*t*)₂O [20].

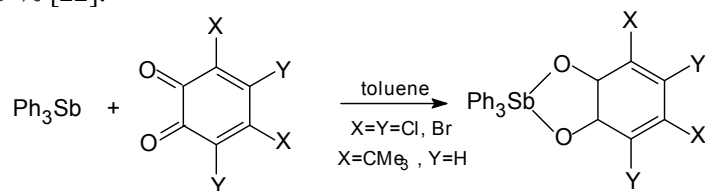
Как установлено рядом авторов, эффективными окислителями триарилсурьмы являются хиноны. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с 1,4-бензохиноном, *n*-толуолохиноном, 2,5-дифенил-1,4-бензохиноном и 1,4-нафтохиноном в растворе эфира с последующей обработкой реакционной смеси соляной кислотой приводит к образованию дихлорида трифенилсурьмы, соответствующего гидрохинона и небольшого количества 2-фенилгидрохинона [21]:



Органическая химия

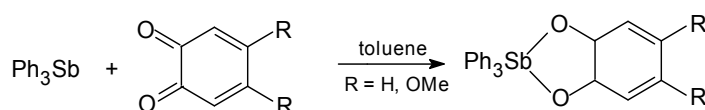
При повышении температуры до 80 °С и замене растворителя на бензол происходит увеличение выхода фенилированного гидрохинона. Следует отметить, что 2,5-дипретбутил-1,4-бензохинон не реагирует с трифенилсурьмой даже при кипячении в ксилоле.

Трифенилсурьма окисляется *орто*-бензохинонами с образованием катехолатов трифенилсурьмы с выходом 99 % [22]:



Реакция протекает уже при комнатной температуре с высокой скоростью.

Позже исследование реакций замещенных *орто*-хинонов и *орто*-аминофенолов с трифенилсурьмой было проведено в работах [23–25], например:

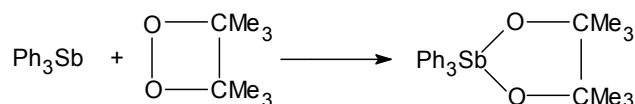


Установлено, что катехолаты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat}) \cdot \text{MeOH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat}) \cdot \text{MeCN}$), *о*-аминофеноляты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{-Pr})$), комплекс $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$ и др.) способны обратимо взаимодействовать с молекулярным кислородом в мягких условиях с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксантиболоновый цикл, например [26–35]:



Предложен механизм этого превращения, ключевой стадией которого является одноэлектронное окисление молекулярным кислородом дианионного лиганда (*о*-аминофенолятного, катехолятного, фенантрен-9,10-диолятного) в анион-радикальный. Для доказательства предлагаемого механизма привлечен метод ЭПР.

Взаимодействие трифенилсурьмы с тетраметил-1,2-диоксетаном в дейтерохлороформе при комнатной температуре приводит к образованию комплекса, в котором остаток диоксетана выступает как бидентатный лиганд [36]:



Выход продукта составляет 77 %. Часть диоксетана (23 %) в условиях опыта разлагалась до ацетона. Количественный выход может быть достигнут только при наличии большого избытка диоксетана. В дейтерированном бензоле выход целевого продукта достигает лишь 30 %, в то время как 70 % диоксетана подвергается разложению.

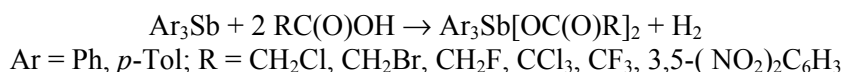
Из литературных данных следует, что дикарбоксилаты триарилсурьмы могут быть получены различными способами. Например, диацетат трифенилсурьмы образуется при взаимодействии эквимольных количеств трифенилсурьмы и азотной кислоты в растворе уксусного ангидрида при 0 °С [37]. Авторы считают, что вначале происходит окисление трифенилсурьмы до оксида, который затем при взаимодействии с ангидридом превращается в диацетат трифенилсурьмы. Чтобы подтвердить это предположение была проведена реакция оксида трифенилсурьмы с уксусным ангидридом, которая привела к образованию диацетата трифенилсурьмы. К диацетату трифенилсурьмы приводит взаимодействие трифенилсурьмы с тетраацетатом свинца [38].

Дибензоат трифенилсурьмы синтезирован по реакции дибензоилпероксида с трифенилсурьмой при 60–80 °С [1]:



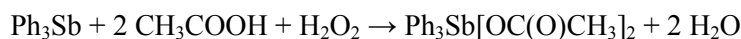
Реакции триарилсурьмы с кислотами

Как полагают авторы [39], при взаимодействии с триарилсурьмой карбоновые кислоты, содержащие один или более атомов галогена в α -положении, сами выступают в роли окислителей:



Реакция протекает при 100 °С в толуоле.

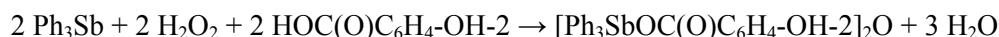
Оригинальный метод синтеза диацетата трифенилсурьмы с выходом 85 %, который заключается в нагревании раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода, был предложен Тепе с сотрудниками [40]:



Метод, предложенный авторами [40], получил развитие в работах В.А. Додонова и А.В. Гушина. По реакции окислительного присоединения были синтезированы другие дикарбоксилаты трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₃, C₂H₅, Ph, CH=CH₂) [41]. В качестве окислителей были использованы *трет*-бутилгидропероксид или пероксид водорода. Реакции протекали в диэтиловом эфире с высоким выходом продукта (76–90 %) даже при комнатной температуре.

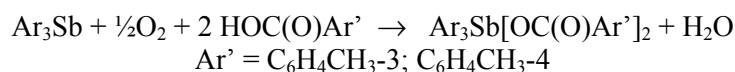
Исследование реакций триарилсурьмы с карбоновыми кислотами различного строения было продолжено другими авторами. Установлено, что взаимодействие трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы с кислотами, содержащими гетероатомы в органическом радикале [42], а также имеющие органические радикалы большого объема [43, 44], в присутствии водного раствора пероксида водорода протекает гладко в эфире и сопровождается образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы с практически количественными выходами. Подобным образом протекают реакции триарилсурьмы с производными бензойной кислоты, содержащими как электронодонорные метильные заместители, так и электроноакцепторные атомы фтора или хлора [45, 46].

Реакция трифенилсурьмы, пероксида водорода и салициловой кислоты протекает с количественным образованием μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы] [47]:



Образование соединения мостикового типа в данной реакции может быть предпочтительным, если принимать во внимание пространственные затруднения, которые создает заместитель в *орто*-положении бензольного кольца карбоновой кислоты: между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы образуется водородная связь.

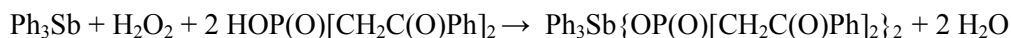
Установлено, что окислителем в реакциях триарилсурьмы с кислотами может выступать кислород воздуха. Так были получены *бис*(метилбензоаты) триарилсурьмы (толуол, 90 °С, 100 часов), однако вследствие медленной диффузии кислорода выход продуктов не превышал 40 % [48]:



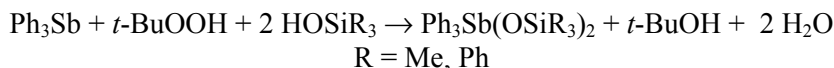
Вместо карбоновых кислот в реакциях окислительного присоединения триарилсурьмы могут быть использованы другие органические OH-кислоты.

Органическая химия

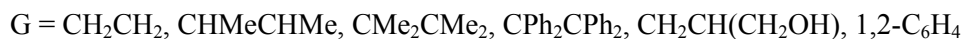
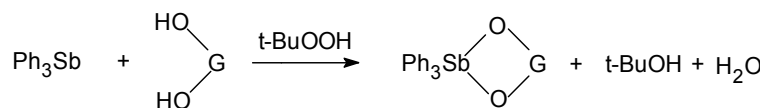
Исследована реакция трифенилсурьмы с представителем фосфиновых кислот (дифенацил-фосфиновой кислотой) в присутствии пероксида водорода (эфир, 20 °С, 12–18 часов), приводящая к образованию *бис*(дифенацилфосфината) трифенилсурьмы [49]:



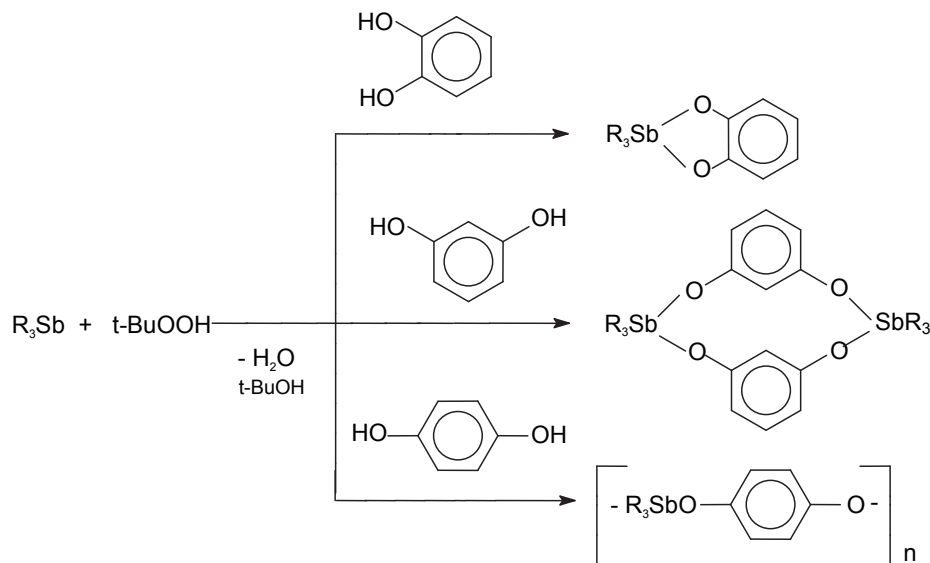
В работе [50] сообщается о синтезе производных сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ из трифенилсурьмы, соответствующих спиртов и гидропероксида третичного бутила в толуоле, например:



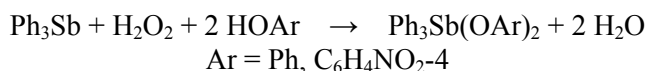
Трифенилсурьма реагирует с vicинальными диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила с образованием гетероциклических соединений сурьмы(V) с выходом 71–91% [51]:



Окислительный метод синтеза соединений Sb (V) позволяет получать сурьмаорганические производные диоксибензолов, строение которых определяется положением гидрокси-групп в ароматическом кольце [52]:

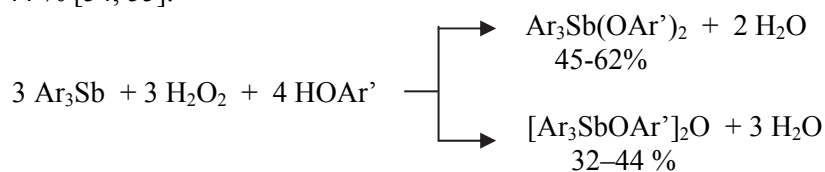


Как было установлено, строение продукта взаимодействия трифенилсурьмы с фенолами в присутствии пероксида водорода зависит от природы заместителей в нем. Так, реакции с фенолом или 4-нитрофенолом приводят к образованию соответствующего диароксида трифенилсурьмы с выходом до 96 % [53]:



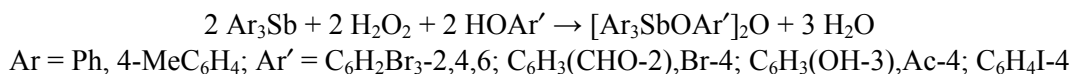
При взаимодействии триарилсурьмы, пероксида водорода и полифункциональных фенолов наряду с диароксидами триарилсурьмы из реакционной смеси выделяется μ -

оксобис[(ароксо)трифенилсурьма], выход которой, например, в случае 2,4,6-трибромфенола достигает 44 % [54, 55]:

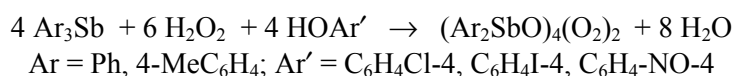


Диароксиды трифенилсурьмы, в отличие от μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы], более легкоплавки и обладают лучшей растворимостью в органических растворителях. Образование соединений сурьмы с мостиковым атомом кислорода авторы объясняют гидролизом образующихся диароксидов трифенилсурьмы.

В реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и фенола, содержащего электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях, при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1 единственным сурьмаорганическим продуктом является соединение ангидридного строения с выходом до 83 % [47]:

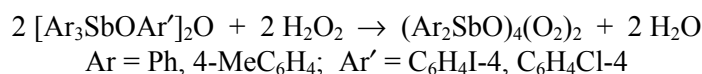


При избытке пероксида водорода продуктом реакции является тетраядерный сурьмаорганический пероксид $(\text{Ar}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, т.пл. 280°C; $\text{Ar} = \text{Tol-}p$, т.пл. 269 °C), в состав которого остатки фенолов не входят [56]:

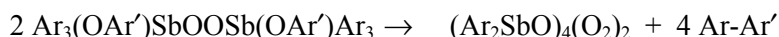


По данным рентгеноструктурного анализа, особенностью строения комплексов является присутствие двух пероксидных мостиков, соединяющих две пары атомов Sb. Четыре атома Sb, находящиеся практически в одной плоскости, имеют октаэдрическую координацию. Молекулы centrosymmetricны с центром симметрии на середине расстояний O-O.

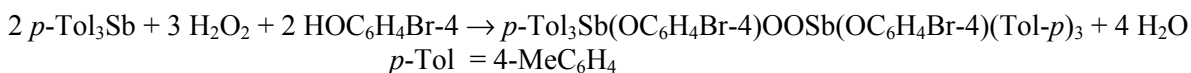
Образование тетраядерного сурьмаорганического пероксида может иметь место в результате деструкции и окисления μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] пероксидом водорода:



Можно также предположить, что образование тетраядерного пероксида протекает через стадию синтеза биядерного пероксида $\text{Ar}_3(\text{OAr}')\text{SbOOSb}(\text{OAr}')\text{Ar}_3$:



Действительно, биядерный пероксид – μ -пероксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьму] (т.пл. 132 °C) – удалось выделить из реакции три-*n*-толилсурьмы, 4-бромфенола и пероксида водорода [57]:

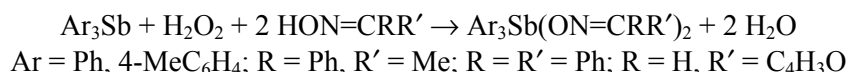


Органическая химия

Отметим, что тетраядерный пероксид $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{SbO}(\text{O}_2)_2$ был синтезирован ранее из тетра-*орто*-толилстибина [58, 59]:



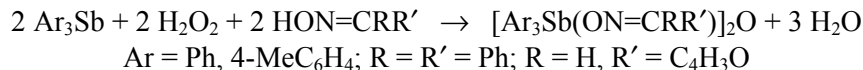
Одностадийный метод для синтеза диоксиматов триарилсурьмы был впервые применен авторами работ [60, 61]. Реакции протекают в растворе эфира при комнатной температуре в течение 12–24 часов, в качестве окисляющего агента использовался водный раствор пероксида водорода:



Реакции с 2-гидрокси-5-бромбензальоксимом и салицилальоксимом, содержащими две функциональные группы, в которых подвижность атомов водорода различна, приводят к синтезу соответствующих диоксиматов трифенилсурьмы [62, 63]. При использовании оксима бензофенона наряду с бис(бензофеноноксиматом) трифенилсурьмы (72 %) имеет место образование μ -оксобис[(бензофеноноксимато)трифенилсурьма] (26 %). Выход μ -оксобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы] значительно превышает выход бис(фурфуральоксимата) трифенилсурьмы.

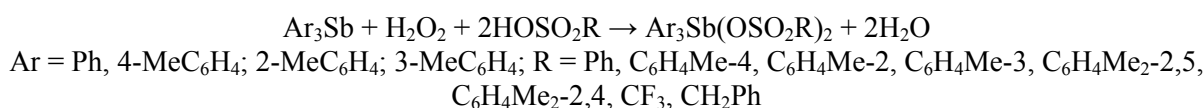
Следует отметить, что авторы работы [64], используя для синтеза диоксиматов трифенил- и триметилсурьмы в качестве окисляющего агента трет-бутилгидропероксид ($\text{R}_3\text{Sb} : \text{t-BuOOH} : \text{HON}=\text{CR}'\text{R}'' = 1:1:2$, гексан), получали целевой продукт с выходами 87–96 %.

При взаимодействии триарилсурьмы, пероксида водорода и оксима при соотношении исходных реагентов (1:1:1 мольн.) имеет место образование только одного сурьмаорганического продукта – μ -оксобис[(оксимато)триарилсурьмы] с выходом 60–87 % [65]:



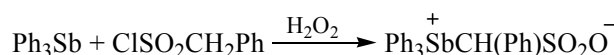
При прибавлении к μ -оксобис[(оксимато)трифенилсурьме] пероксида водорода не происходит дальнейшего окисления соединения.

Бис(аренсульфонаты) и *бис*(алкансульфонаты) триарилсурьмы по реакции окислительного присоединения были впервые синтезированы авторами [66–68]. Взаимодействие триарилсурьмы, пероксида водорода и сульфоновой кислоты (1:1:2 мольн.) проходит в диэтиловом эфире при комнатной температуре в течение нескольких часов:



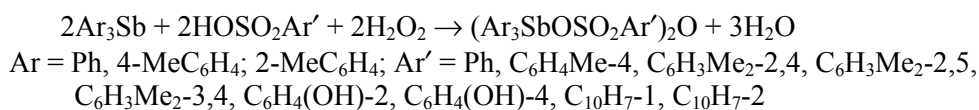
Выход *бис*(аренсульфонатов) и *бис*(алкансульфонатов) триарилсурьмы достигает 98 %. По аналогичной схеме реагируют с триарилсурьмой нафталинсульфоновые кислоты. Однако увеличение объема аренсульфонатной группы приводит к значительному понижению выхода продукта (до 25 %).

Примечательной является реакция трифенилсурьмы с хлорангидридом фенолметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода, протекающая с образованием сурьмаорганического цвиттер-иона, который после перекристаллизации из горячего толуола выделяли в виде бесцветных кристаллов (т. пл. 232 °С с разложением) с выходом 91 % [69]:



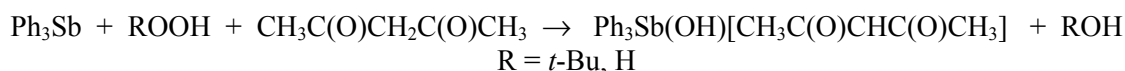
По данным рентгеноструктурного анализа, бетаин является кристаллосольватом с толуолом. Атом сурьмы в нем имеет искаженную тетраэдрическую координацию.

Взаимодействие триарилсурьмы с аренсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода при мольном соотношении 1:1:1 в диэтиловом эфире приводит к образованию μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] [47, 70]:



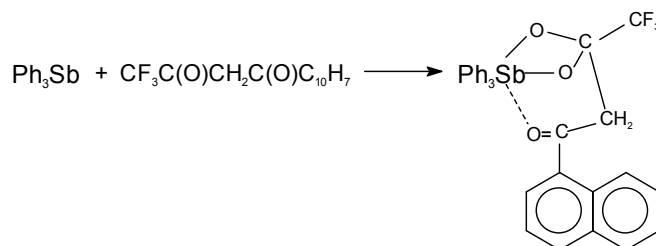
Увеличение объема арильного радикала сульфоновой кислоты сопровождается незначительным понижением выхода целевого продукта.

Продуктом реакции трифенилсурьмы с ацетилацетоном в присутствии пероксида водорода является гидроксиацетилацетонат трифенилсурьмы [71, 72]:



По аналогичной схеме протекают реакции триарилсурьмы с бензоилацетоном и дибензоилметаном [48].

Пивалоилтрифторацетон реагирует с трифенилсурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием диолатного комплекса с выходом 85 % [71], в присутствии пероксида водорода выход комплекса понижался до 59 % [48]. Основным продуктом взаимодействия трифенилсурьмы, нафтолоилтрифторацетона и пероксида водорода является также сурьмаорганический диолатный комплекс:



Заключение

Таким образом, из реакций окисления триорганилсурьмы наиболее перспективными с точки зрения синтеза являются реакции, позволяющие получать целевой продукт – соединение пентавалентной сурьмы – в одну стадию. На строение продукта оказывает влияние природа окислителя и его концентрация. Взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми, сульфоновыми кислотами и спиртами (HX) в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит преимущественно к образованию продукта Ar_3SbX_2 независимо от природы кислоты, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях X, а также функциональных групп; увеличение объема X сопровождается понижением выхода целевого продукта. При уменьшении концентрации кислоты HX в реакционной смеси (мольное соотношение 1:1:1) сурьмаорганический продукт имеет другое строение – $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. При избытке пероксида возможно образование би- и тетраядерных пероксидных соединений сурьмы.

На строение образующегося продукта в реакции окислительного присоединения может оказывать влияние также природа используемой кислоты (синтез сурьмаорганического цвиттер-иона, (гидрокси) β -дикетонатов триарилсурьмы, диолатных комплексов).

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. Kasemann, R. Low temperature liquid phase fluorination of pentafluorophenyl compounds. Preparation and properties of $(C_6F_5)_3AsF_2$, $(C_6F_5)_3SbF_2$, $(C_6F_5)_2SeF_2$, $(C_6F_5)SeO$, $C_6F_5TeF_3$, $Cs[(C_6F_5)_3EF_3]$ (E = As, Sb) / R. Kasemann, D. Naumann // *J. Fluorine Chem.* – 1988. – V. 41. – N. 3. – P. 321–334.
3. Электрохимическое фторирование третичных соединений сурьмы / Е.В. Никитин, А.А. Казакова, О.В. Паракин, Ю.М. Каргин // *Журн. общ. химии.* – 1982. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 2027–2029.
4. Turga, W. On pentavalent perfluoroorgano bithmuth compounds / W. Turga, D. Naumann // *Can. J. Chem.* – 1989. – V. 67. – N. 11. – P. 1949–1951.
5. Ruppert, I. Diorganylchalkogen (S, Se, Te) – difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide, Selenide und Telluride / I. Ruppert // *Chem. Ber.* – 1979. – Bd. 112. – N. 8. – S. 3023–3030.
6. Ray, P. The preparation of pentafluorophenyl antimony (III) and antimony (V) halides and mixed halides. / P. Ray, A.K. Aggarwal, A.K. Saxena // *J. Fluorine Chem.* – 1989. – V. 42. – N. 2. – P. 163–172.
7. Реакции трицимантренилсурьмы и трицимантренилвисмута с CuX_2 (X = Cl, Br) / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, Ю.Н. Сафьянов и др. // *Журн. общ. химии.* – 1985. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1652–1653.
8. Синтез и строение бис(4-метилбензоата) трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // *Журн. общ. химии.* – 2011. – Т. 81. – № 11. – С. 1789–1792.
9. Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18 A. – N. 6. – P. 515–516.
10. Metal derivatives of organoantimony compounds; reactions of anhydrous ferric chloride with arylantimony compounds / H.K. Sharma, S. Singh, S.N. Dubey, D.M. Puri // *Indian J. Chem. Sect. A.* – 1982. – V. 21 A. – P. 619–621.
11. Asthana, A. Acyl derivatives of main group metals: preparation of benzoyl derivatives of some group V and VI metals and metalloids / A. Asthana, R.C. Srivastava // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 366. – N. 3. – P. 281–285.
12. Reactions of triaryl derivatives of group 5 with selenium dioxide / S.I.A. El Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith, C.B. Waller // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – N. 7. – P. 641–644.
13. Faller, J.W. Reactions and properties of oxo-derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl) – molybdenum and tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 368. – N. 1. – P. 45–56.
14. Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1982. – V. 14. – N. 12. – P. 1315–1324.
15. Ruther, R. Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekul-Strukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – Bd. 539. – N. 8. – S. 110–126.
16. Westhoff, T. Synthesis of tris(2,4,6-trimethylphenyl) hydroxoantimony carboxylates. Crystal structure of tris(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxoantimony 1-adamantylcarboxylate / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // *J. Organometal. Chem.* – 1988. – V. 348. – N. 2. – P. 185–191.
17. Hiatt, R. The reaction of Hydroperoxides with Triphenylarsine and Triphenylstibine / R. Hiatt, C. McColeman, G.R. Howe // *Canad. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – N. 4. – P. 559–563.
18. Термохимия реакции трифенилфосфора, -мышьяка и -сурьмы с гидроперекисью третичного бутила / В.Г. Цветков, Ю.А. Александров, В.Н. Глушакова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1980. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 256–258.
19. Reactions of Organometallic Compounds with Organic Peroxides / G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov, T.G. Brilkina // In: *Organic Peroxides.* – N. Y.: J. Willey and Sons. – 1972. – V. 3. – P. 141–270.
20. Пероксидные соединения трифенилсурьмы, их синтез и строение / И.Е. Покровская, В.А. Додонов, З.А. Старикова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1247–1253.

21. Alberola, A. The reaction of *p*-quinones with triphenylstibine / A. Alberola, A.M. Gonzalez, F.J. Pulido // *Rev. Roum. Chim.* – 1984. – V. 29. – N. 5. – P. 441–446.
22. Tetraarylbutyldimethylantimony – a new Sb source for Low-temperature organometallic vapor phase epitaxial growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – N. 2. – P. 204–206.
23. 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. – N. 5. – P. 1273–1281.
24. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-*tert*-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand. Synthesis, NMR and X-ray study / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, Yu.A. Kurskii et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – N. 21-22. – P. 3451–3455.
25. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) bis-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone) / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, N.O. Druzhkov et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – N. 2. – P. 517–522.
26. Radical scavenging activity of sterically hindered catecholate and *o*-amidophenolate complexes of LSb^VPh₃ type / I.V. Smolyaninov, N.A. Antonova, A.I. Poddel'sky et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – N. 13. – P. 2611–2620.
27. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-transition-Metal Complex / G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, E.V. Grunova et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 2767–2771.
28. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы(V). Обратимое связывание молекулярного кислорода / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, Е.В. Грунова и др. // *Докл. АН.* – 2005. – Т. 405. – № 2. – С. 199–203.
29. Triphenylantimony(V) Catecholates and *o*-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – N. 14. – P. 3916–3927.
30. Новые инертные по отношению к молекулярному кислороду катехолатные комплексы трифенилсурьмы(V) на основе *o*-хинонов с электроноакцепторными группами / А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов, Ю.А. Курский и др. // *Изв. АН. Сер. «Химия».* – 2009. – № 3. – С. 520–525.
31. Triethylantimony(V) complexes with bidentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O'-coordinating *o*-iminoquinonato/*o*-quinonato ligands: Synthesis, Structure and some Properties / A.I. Poddel'sky, N.N. Vavilina, N.V. Somov et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 21. – P. 3462–3469.
32. New morpholine- and piperazine-functionalised triphenylantimony(V) catecholates: The spectroscopic and electrochemical studies / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, Yu.A. Kurskii et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – N. 8. – P. 1215–1224.
33. Электрохимические превращения катехолатных и *o*-амидофенолатных комплексов трифенилсурьмы(V) / И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова и др. // *Коорд. химия.* – 2010. – Т. 36. – N. 9. – С. 650–657.
34. The triphenylantimony(V) *o*-amidophenolates with unsymmetrical N-aryl group for a reversible dioxygen binding / A.I. Poddel'sky, Yu.A. Kurskii, A.V. Piskunov et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 25. – N. 3. – P. 180–189.
35. Experimental and Theoretical Investigation of Topological and Energetic Characteristics of Sb Complexes Reversibly Binding Molecular Oxygen / G.K. Fukin, E.V. Baranov, C. Jelsch et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – N. 29. – P. 8271–8281.
36. Baumstark, A.L. Insertion reaction of triphenylarsine and triphenylantimony with tetramethyl-1,2-dioxetane: preparation of 2,2-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-2,2,2-triphenyl-1,3,2-dioxarsolane and – dioxastibolane / A.L. Baumstark, M.E. Laandis, P.J. Brooks // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44. – N. 24. – P. 4251–4253.
37. Reactivity of triphenyl derivatives of group VA elements towards nitric acid / E. Maccarone, A. Passerini, R. Passerini, G. Tassone // *Gazz. Chim. Ital.* – 1989. – V. 119. – N. 10. – P. 545–548.
38. Лодочников, В.И. Изучение реакционной способности соединений AgPbX₃. Взаимодействие с (C₆H₅)₃Sb / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // *Журн. общ. химии.* – 1964. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 946–949.

39. Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylsarsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18A. – N. 6. – P. 515–516.
40. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonydiacetate and pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // *Ohio J. Sci.* – 1977. – V. 77. – N. 3. – P. 134–135.
41. Гущин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Гущин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
42. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, n-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29 – № 10. – С. 750–759.
43. Синтез и строение бис(1-адамтанкарбоксилато)-трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1335–1341.
44. Синтез бис(фенилкарборанилацетата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, В.И. Брегадзе, Г.Г. Жигарева // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80. – Вып. 6. – С. 1045.
45. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – № 5. – С. 356–363.
46. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29. – № 11. – С. 843–851.
47. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, $X = Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R, OAr$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – №11. – С. 13–22.
48. Пакурина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук / А.П. Пакурина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2006. – 323 с.
49. Синтез и строение дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 6. – С. 421–425.
50. One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives $Ph_3Sb(OSiR_3)_2, Ph_3Sb(OCH_2CH_2)_2NH$ and $Ph_3Sb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$: X-ray molecular structure of $Ph_3Sb(OSiMe_3)_2$ / E.Y.Ladilina, V.V.Semenov, G.K.Fukin et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – N. 26. – P. 5701–5708.
51. Реакции трифенилсурьмы с α -диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, С.Н. Забурдяева, Н.Н. Невкина // *Металлорг. хим.* – 1989. – Т. 2. – № 6. – С. 1296–1297.
52. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю. Федоров, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. «Химия».* – 1995. – № 4. – С. 748–751.
53. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 6. – С. 1045–1046.
54. Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – № 6. – С. 408–411.
55. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили и др. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73. – Вып. 4. – С. 573–577.
56. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 5. – С. 336–343.
57. Синтез и строение μ -пероксо-бис[бромфеноксо)-три-*p*-толилсурьмы] / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.В. Субачева и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29. – № 6. – С. 423–427.
58. Breunig, H.J. Ein μ_4 -Peroxo-komplex des Antimons: Synthese und Struktur von $(o-Tol_2SbO)_4(O_2)_2$ / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *Angew. Chem.* – 1997. – V. 109. – N. 6. – S. 654–655.

59. Breunig, H.J. Oxidation of tetraaryldistibanes: syntheses and crystal structures of diarylantimony oxides and peroxides, $(R_2Sb)_2O$, $(R_2Sb)_4O_6$ and $(R_2SbO)_4(O_2)_2$ ($R = Ph, oTol, p-Tol$) / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 648. – N. 2. – P. 209–213.
60. Синтез и строение бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28 – № 7. – С. 497–500.
61. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 8. – С. 1317–1321.
62. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы. / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2004. – Т. 74. – Вып. 10. – С. 1600–1607.
63. Шарутина О.К. Арильные соединения сурьмы(V). Синтез, строение, строения, реакционная способность: дис. ... д-ра хим. наук / О.К. Шарутина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2001. – 287 с.
64. Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Д.А. Горькаев и др. // *Изв. РАН. – Сер. хим.* – 2002. – № 6. – С. 965–971.
65. Синтез и строение μ -оксобис[трифенил(фурфуральоксимато)сурьмы (V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 9. – С. 1507–1510.
66. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 67. – Вып. 9. – С. 1531–1535.
67. Синтез и строение дитозилата три-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2002. – Т. 72. – Вып. 2. – С. 249–251.
68. Синтез и строение бис(аренсульфонатов)триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 380–384.
69. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 15–24.
70. Синтез и строение μ -оксобис[три-*n*-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)-сурьмы(V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1999. – № 12. – С. 2346–2349.
71. Goel, R.G. Organoantimony compounds. VIII. Cleavage of Sb-O-Sb bonds in μ -oxybis(triphenylchloroantimony) and triphenylantimony oxide by methanol and acetylacetone / R.G. Goel, D.R. Ridley // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 182. – P. 207–212.
72. Синтез гидроксид(дикетонатов) трифенилсурьмы окислительным методом. / А.В. Гуцин, В.А. Додонов, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1994. – № 7. – С. 1302–1304.

Поступила в редакцию 01 марта 2012 г.

FEATURES OF OXIDATIVE METHOD OF SYNTHESIS OF ORGANIC ANTIMONY COMPOUNDS (REVIEW)

This review presents the results of the method of synthesis of organic compounds by oxidation of organic derivatives of Sb(III). Much attention is paid to the oxidative addition reactions involving triorganylantimony, hydrogen peroxide and acid.

Keywords: oxidation, triorganylantimony.

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор кафедр органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sharutinao@mail.ru