

# Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья  
УДК 547.1'1  
DOI: 10.14529/chem240401

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЧЕЛЯБИНСКЕ

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** В обзоре приведены научные достижения Челябинской школы химиков-элементооргаников с 2011 года по настоящее время.

**Ключевые слова:** элементоорганические соединения, синтез, строение, реакционная способность

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Химия элементоорганических соединений в Челябинске // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 7–43. DOI: 10.14529/chem240401

Review article  
DOI: 10.14529/chem240401

## CHEMISTRY OF ORGANOELEMENT COMPOUNDS IN CHELYABINSK

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The review presents the scientific achievements of the Chelyabinsk School of Organoelement Chemists from 2011 to the present.

**Keywords:** organoelement compounds, synthesis, structure, reactivity

**For citation:** Sharutin V.V. Chemistry of organoelement compounds in Chelyabinsk. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):7–43. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240401

### Введение

Исследования в области химии элементоорганических соединений в Челябинске начались с момента появления в Южно-Уральском государственном университете (ЮУрГУ) докторов химических наук В.В. Шарутина, О.К. Шарутиной и кандидата химических наук В.С. Сенчурина, которые по приглашению ректора ЮУрГУ А.Л. Шестакова в 2011 году приехали из Благовещенска Амурской области. Отметим, что научная работа в этом направлении началась в Советском Союзе в г. Горьком (ныне Нижний Новгород) в 1971 году, поэтому я позволю себе кратко остановиться на периоде, который предшествовал переезду указанных химиков на Южный Урал более подробно. Воспоминания каждого человека о своей жизни, неудачах и достижениях, запоминающихся случаях мне всегда были интересны, поскольку эта информация позволяла представить масштаб его личности и дела, которому он посвятил свою жизнь. Моя жизнь тесно связана с химией, а истоки моей любознательности к химии проявились уже в третьем классе начальной школы, когда я узнал технологию приготовления черного пороха и устроил дома небольшой пожар. Интерес к химии сохранился, и в 1974 году я закончил химический факультет Горьковского университета (ныне Нижегородский университет). Во время учебы в университете занимался в научном кружке под руководством академика Г.А. Разуваева и доцента Н.А. Осановой, с которыми опубликовал свои первые

© Шарутин В.В., 2024.

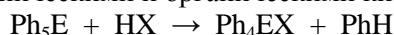


научные работы по химии органических соединений сурьмы и висмута в таких журналах как «J. Organometal. Chem.» и «Доклады АН СССР». С 1974 года работал в академическом институте химии АН СССР (сейчас носит название института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) в лаборатории д.х.н. Г.А. Домрачева в должности младшего научного сотрудника. В 1982 году защитил кандидатскую диссертацию «Ферроцильные и цимантренильные соединения металлов IV-V групп». Докторскую диссертацию «Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможности применения в органическом синтезе» защитил в Иркутском институте химии в 1995 году. С 2011 года работаю в Южно-Уральском государственном университете, в котором со своими учениками исследую вопросы синтеза, строения и реакционной способности элементоорганических соединений.

Исторически так сложилось, что первые исследования в области элементоорганических соединений я провел, занимаясь на кафедре органической химии в Горьковском университете. Именно в нем были исследованы реакции пентафенилфосфора и -сурьмы с гидроксилсодержащими соединениями и получены алкоксиды и ароксиды тетрафенилсурьмы, тетрафенилфосфора и исследован их термолиз. Показано, что взаимодействие пентафенильных соединений фосфора и сурьмы со спиртами и фенолом протекают по единой схеме с отщеплением одной фенильной группы от атома фосфора или сурьмы и образованием алкоксидов и феноксидов тетрафенильных соединений указанных элементов [1]. О возможности использования пентафенилвисмута в органическом синтезе сообщалось нами в следующей работе [2]. Позже Нобелевский лауреат по химии Дерек Бартон опубликовал первую свою статью из серии научных публикаций по использованию висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе [3].

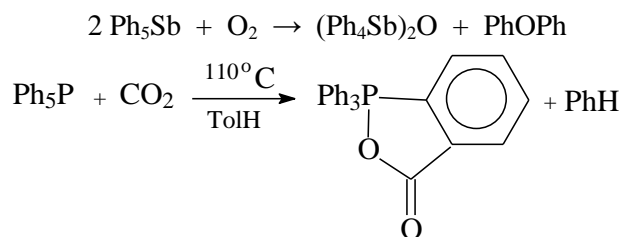
Параллельно мною проводились исследования в области ферроцильных и цимантренильных производных металлов IV и V групп [4–7], которые составили основу моей кандидатской диссертации [8].

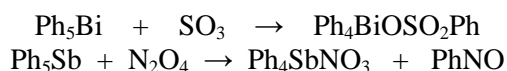
По завершении кандидатской диссертации я продолжил работу по пентафенильным производным элементов V группы. Известно, что пентаарилфосфор, -сурьма и -висмут, которые были получены в середине прошлого столетия [9–11], явились базовыми реагентами для синтеза новых производных общей формулы  $\text{Ph}_4\text{EX}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), которые получали дефенилированием пентафенильных соединений неорганическими и органическими кислотами  $\text{HX}$ .



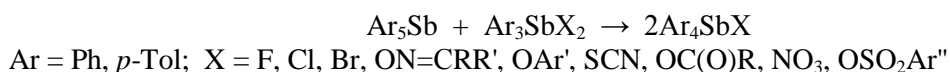
Наиболее полно реакции деарилирования изучены для производных сурьмы (деарилирование пентаарилсурьмы оксимами [12,13], фенолами [14],  $\beta$ -дикетонами [15], аренсульфоновыми кислотами [16]). В меньшей степени изучены подобные реакции пентафенилвисмута (деарилирование фенолами [17], аренсульфоновыми кислотами [18,19]). Реакция может не останавливаться на первой стадии, в некоторых случаях деарилирование протекает с отщеплением второй арильной группы, как, например, в случае пента-*n*-толилсурьмы и циклогексаноноксима, что приводит к синтезу бис(циклогексаноноксимата) три-*n*-толилсурьмы с выходом 86 % [20].

Весьма интересны реакции пентафенилфосфора, -сурьмы и -висмута с малыми молекулами, такими как  $\text{O}_2$  [21],  $\text{CO}_2$  [22],  $\text{SO}_3$  [23],  $\text{N}_2\text{O}_4$  [24], продуктами которых являются соединения различного строения:



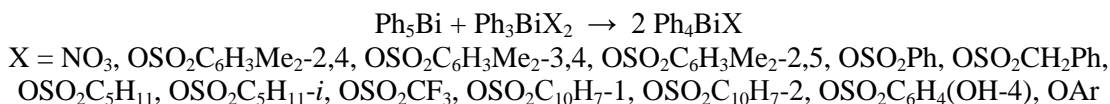


Эффективным способом синтеза производных сурьмы и висмута общей формулы  $\text{Ar}_4\text{EX}$  ( $\text{E} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{X}$  – электроотрицательный лиганд) является метод, основанный на реакции перераспределения лигандов, когда из пентаарилсурьмы или пентафенилвисмута и производных сурьмы и -висмута симметричного строения  $\text{Ar}_3\text{EX}_2$  получают целевой продукт. Показано, что при комнатной температуре в ароматическом углеводороде для полного завершения реакции требовалось около суток, а при нагревании на кипящей водяной бане полнота превращения достигалась за 1–2 часа. Подобное превращение осуществляется с диороданидами, динитратами, дикарбоксилатами, дисульфонатами, диоксиматами и диароксидами триарилсурьмы [25–28]:

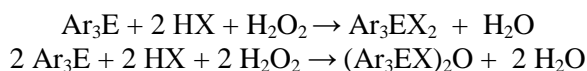


Преимуществом данного метода синтеза соединений  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  является высокий выход и легкость выделения целевого продукта, а также мягкие условия проведения реакции (комнатная температура или непродолжительное нагревание на водяной бане).

Пентафенилвисмут реагирует с производными общей формулы  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$  аналогично [29–31]:



Среди арильных соединений сурьмы и висмута наиболее изученными являются производные общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  и  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{X}$  – остаток неорганической, карбоновой, сульфоновой кислот, оксима или фенола). В основе эффективного метода их синтеза лежит реакция окислительного присоединения, когда целевой продукт получают из триарильных соединений сурьмы или висмута и кислот в присутствии окислителя (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, *трет*-бутилпероацетат и др.) [32]:



### Химия элементоорганических соединений в Челябинске (2011–2024 гг.)

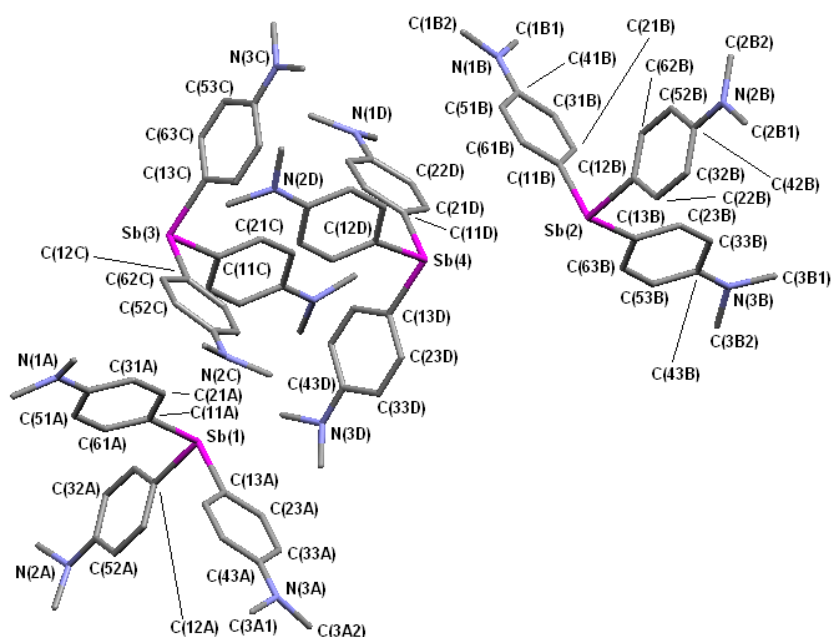
В Южно-Уральском государственном университете (ЮУрГУ) по этой теме химиками-элементоорганиками, приехавшими в Челябинск в 2011 году из Благовещенска (В.В.Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин), было опубликовано более 600 научных публикаций, среди которых следует в первую очередь выделить две монографии [32, 33], учебник [34] и обзорные статьи, посвященным органическим производным сурьмы [35, 36], висмута [37–39], олова [40], платины [41–43], золота [44, 45] и циркония [46]. Автором не ставилась задача включить в настоящий обзор все опубликованные коллективом лаборатории химии элементоорганической химии ЮУрГУ за последние 13 лет научные работы. Обзор составлен был исключительно для ознакомления с наиболее значимыми работами химиков-элементооргаников ЮУрГУ.

Первыми элементоорганическими соединениями, с которыми я начал работать в Нижегородском университете (1971 год), являлись трифенильные производные сурьмы и висмута, поэтому было естественным продолжить исследования по этой теме и в ЮУрГУ. Появившийся в лаборатории химии элементоорганических соединений монокристалльный дифрактометр фирмы «БРУКЕР» значительно облегчил химикам ЮУрГУ исследовательскую работу. За время работы школы химиков-элементооргаников ЮУрГУ под руководством профессоров В.В. Шарутина и О.К.Шарутиной к 2025 году было опубликовано более 600 статей в научных журналах, но приводить их в настоящем обзоре не представляется целесообразным. Научный материал для простоты восприятия был разбит на блоки, в первом из которых описываются вопросы синтеза, строения и реакционной способности триарильных соединений сурьмы и висмута.

### Синтез, строение и реакционная способность триарильных соединений сурьмы и висмута

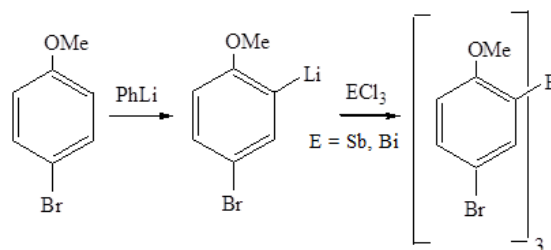
Наиболее изученными арильными производными трехвалентных сурьмы и висмута являются соединения с фенильными и, в меньшей степени, *n*-толильными лигандами. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов сурьмы и висмута позволяет им образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими потенциальные координирующие центры, что приводит к увеличению координационного числа центрального атома. Было найдено, что атомы висмута в молекулах *трис*(3-метилфенил)висмута имеют тетрагональную координацию с атомами углерода арильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра [47]. Длины связей Bi–C и величины углов CBiC равны 2,216(8), 2,222(8), 2,293(9) Å и 93,8(3)°, 95,3(3)°, 96,7(3)° соответственно. Проанализированы геометрические характеристики молекул триарильных соединения висмута, выявлены факторы, влияющие на значения длин связей Bi–C и валентных углов CBiC.

С целью дальнейшего исследования арильных соединений высококоординированных сурьмы (III) и висмута(III) впервые были получены *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма [48,49], *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут [50] и усовершенствована методика синтеза структурно неохарактеризованной *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [46]. *Трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьму получали взаимодействием 4-бром-*N,N*-диметиланилина с литием в диэтиловом эфире с последующим добавлением к эфирному раствору 4-*N,N*-диметиламинофениллития треххлористой сурьмы. Из раствора были выделены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования [51]. По данным РСА, в кристалле *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы присутствуют четыре типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых различаются незначительно. Молекулы имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с тремя атомами углерода трех арильных лигандов и неподеленной электронной пары в его вершинах:

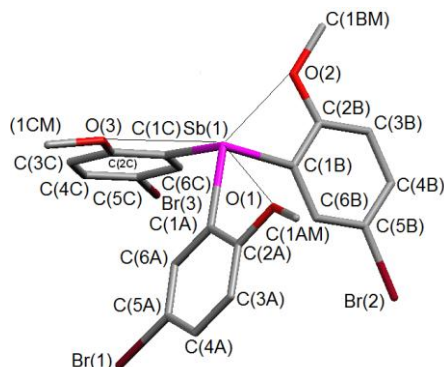


Введение потенциальных координирующих центров в *para*-положения ароматических колец в молекулах *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы не приводит к возникновению существенных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

После обработки трихлорида сурьмы или висмута 5-бром-2-метоксифениллитием образуются *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма или *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут соответственно [48–50]:

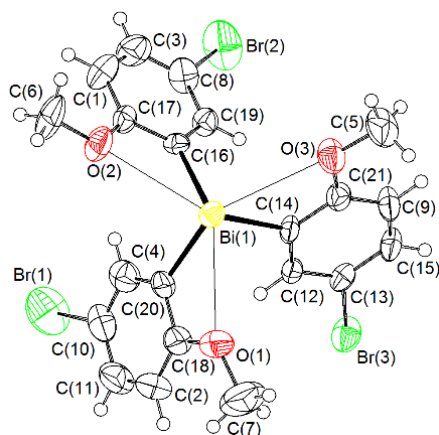


Полученные соединения представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества, устойчивые к действию кислорода и влаги воздуха. По данным РСА, молекула *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы имеет конфигурацию тригональной пирамиды [48, 49].



Помимо трех внутримолекулярных контактов  $\text{Sb} \cdots \text{O}$  в кристалле наблюдаются укороченные межмолекулярные контакты центрального атома с атомом брома одного из арильных лигандов соседней молекулы.

По данным РСА, молекула *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута также имеет конфигурацию тригональной пирамиды [50]:



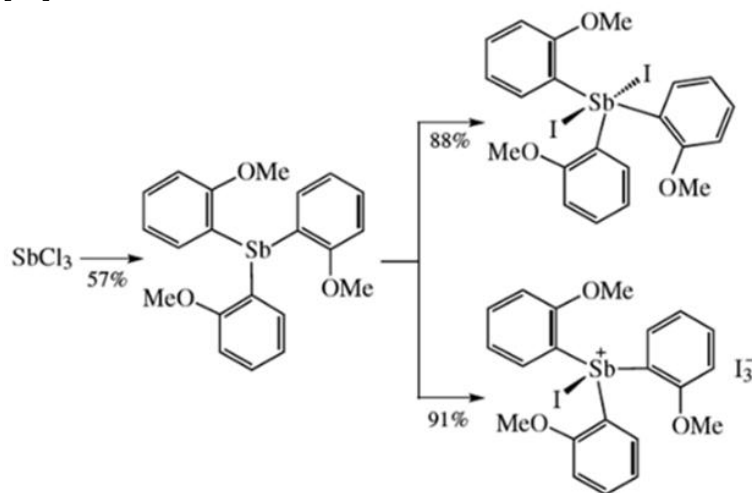
Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  равны 2,252(4), 2,256(4) и 2,272(4) Å. Валентные углы  $\text{SBiC}$  составляют 90,59(13); 93,33(13) и 93,06(13)° (среднее значение 92,32°), что меньше значения тетраэдрического угла и объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме висмута. Атомы кислорода метокси-групп координированы на атом висмута (внутримолекулярные расстояния  $\text{Bi} \cdots \text{O}$  равны 3,020(4), 3,092(4), 3,081(4) Å).

Взаимодействием 2-метокси-5-хлорфениллития  $(2\text{-MeO})(\text{Cl-5})\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$  с  $\text{SbCl}_3$  (3:1) в диэтиловом эфире синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, кристаллизующаяся из бензола в виде сольвата [52]. По данным РСА в кристалле соединения атомы сурьмы в первом приближении имеют тригональное окружение лигандов и неподеленную электронную пару. Соединение изоструктурно *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьме (сольват с бензолом) [44]. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,167(2); 2,174(2) и 2,166(2) Å, а валентные углы  $\text{CSbC}$  составляют 92,30(7); 94,70(8); 94,63(8)°. С учетом координации атомов кислорода метоксигрупп к атому металла [внутримолекулярные расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$  3,053(1); 3,054(1) и 3,011(1) Å] его координационное число воз-

растает до 6. По аналогичной схеме был получен изоструктурный *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмут [53]. С учетом координации атомов кислорода MeO-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{OMe}$  3,014(6); 3,088(6) и 3,168(6) Å) координационное число центрального атома составляет 6 (3 + 3).

Окисление триарильных соединений сурьмы и висмута дигалогенидами меди и галогенами приводит к образованию дигалогенидов триарилсурьмы и триарилвисмута. Так, реакции *трис*(4-фторфенил)сурьмы с дибромидом меди в ацетоне дает дибромид с выходом 92 % [54]. Аналогичные реакции *трис*(4-этилфенил)сурьмы с дихлоридом или дибромидом меди (1:2 мольн.) в ацетоне, а также прямым галогенированием *трис*(4-этилфенил)сурьмы хлором или бромом в хлороформе синтезированы дихлорид и дибромид *трис*(4-этилфенил)сурьмы соответственно [55]. Взаимодействием *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с дихлоридом и дибромидом меди в ацетоне получены дихлорид и дибромид *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с выходами 85 и 92 % соответственно [56]. Окисление триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием бис(2,5-дифторбензоата) трис(4-трифторметилфенил)сурьмы с выходом 81 %. Обработкой треххлористой сурьмы 2-метокси-5-хлорфениллитием (1:3 мольн.) в диэтиловом эфире синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, кристаллизующаяся из бензола в виде сольвата. Обработка сольвата бромом в хлороформе приводит к образованию дибромиды трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, выделенного из бензола в форме сольвата с бензолом [57]. Продукт аналогичной реакции с хлором – дихлорид *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы – получен также окислением *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы дихлоридом меди в ацетоне. При взаимодействии *трис*(3-фторфенил)сурьмы с хлором, бромом и иодом в бензоле получены дихлорид, дибромид и диiodид *трис*(3-фторфенил)сурьмы. Дихлорид и дибромид были также получены в реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с дигалогенидами меди в ацетоне [58]. Дифторид *трис*(3-фторфенил)сурьмы получен в реакции обмена из дихлорида *трис*(3-фторфенил)сурьмы и фтористого натрия. По данным рентгеноструктурного анализа, centrosymmetric молекулы дихлорида, дибромиды и четыре типа кристаллографически независимых молекул диiodида имеют конфигурацию тригональной пирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Методом РСА определено строение ряда триарильных соединений сурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4$ , атом металла в которых имеет координацию тетрагональной пирамиды [59–62]. Отметим, что триарильные соединения сурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4$ , в основном, окисляются иодом до соответствующих диiodидов, кроме последних трех, для которых характерно образование нетривиальных триiodидов иодтриарилсурьмы, например [62]:

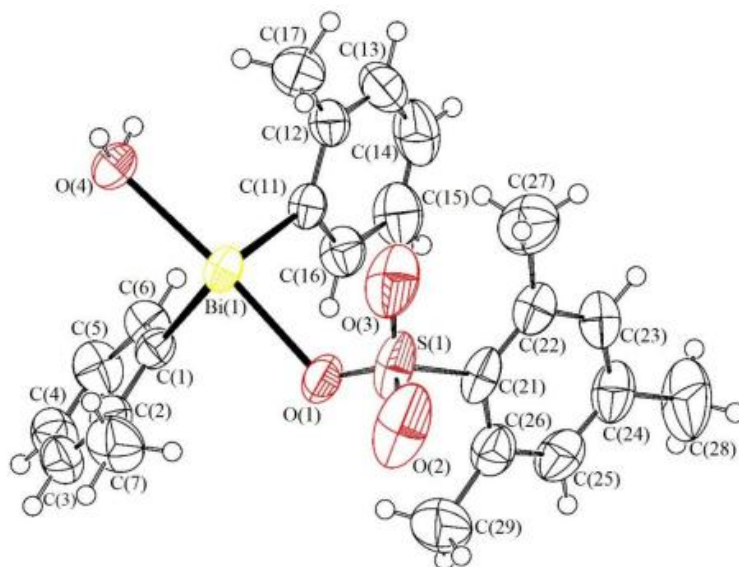


Взаимодействие дибромиды триарилсурьмы с нитратом, роданидом и фторидом натрия в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре приводит к образованию биядерных мостиковых соединений сурьмы  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbONO}_2]_2\text{O}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{SbNCS})_2\text{O}$ ,  $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$ ,  $[(4\text{-$

$\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$  и моноядерных производных  $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb(NCS)}_2$  и  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$  [63]. Атомы металла в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными атомами в аксиальных положениях.

Менее изученными являются арильные производные трехвалентного висмута  $\text{Ar}_2\text{BiX}$  (X – электроотрицательный лиганд), которые привлекают внимание многих исследователей. Для получения указанных производных висмута несимметричного строения используют преимущественно реакции деарилрования триарилвисмута кислотами  $\text{HX}$  [37, 38]. Полнота деарилрования триарилвисмута определяется соотношением исходных реагентов, природой кислоты и условиями проведения реакций. В связи с этим представлялось интересным расширить ряд подобных аренсульфонатов диарилвисмута и сравнить структурные особенности представителей этого ряда соединений на большем числе примеров.

Взаимодействием три(*орто*-толил)висмута с дигидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил) висмута [64]. В кристалле гидрата его молекулы содержат координационносвязанную воду, причем расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$  составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи  $\text{Bi}-\text{O}$  (2,388(4) Å) в группировке  $\text{Bi}-\text{OSO}_2\text{Mez}$  и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å).



Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  (2,235(5) и 2,237(5) Å) несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и углерода (2,36 Å), а угол  $\text{SBiC}$  составляет  $97,77(19)^\circ$ . Поэтому можно считать, что координационный полиэдр атома висмута представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода в аксиальных положениях и двумя арильными лигандами с неподеленной электронной парой – в экваториальных позициях. Расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$  составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи  $\text{Bi}-\text{O}$  (2,388(4) Å) в группировке  $\text{Bi}-\text{OSO}_2\text{Mez}$  и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å).

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.) в толуоле синтезирован и структурно охарактеризован бис(2,5-диметилбензолсульфонат) фенилвисмута, представляющий собой координационный полимер, в котором атомы висмута имеют искаженную квадратнопирамидальную координацию с атомом углерода в аксиальном положении ( $\text{Bi}-\text{C}$  2,247(5) Å) и атомами кислорода в основании ( $\text{Bi}-\text{O}$  2,390(9)–2,403(10) Å) [65]. Пентафенилвисмут и пентафенилсурьма фенилируют дисульфонат фенилвисмута (2:1 мольн.) до трифенилвисмута.

Взаимодействием трифенилвисмута и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты (1:1 мольн.) в бензоле получен с выходом 91 % 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута [66]. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт является сольватом с бензолом и имеет полимерное строение. В кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (а и б), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы висмута имеют бисфе-

ноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода карбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара. Аксиальные углы  $\text{O}(\text{Bi})$  составляют  $159,62(12)$  и  $159,95(12)^\circ$ . Экваториальные углы  $\text{CSbC}$  имеют значения  $103,4(2)$  и  $103,0(2)^\circ$  в молекулах а и б соответственно. Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  составляют  $2,232(6)$ ,  $2,303(7)$  Å (а) и  $2,240(5)$ ,  $2,300(7)$  Å (б) и сравнимы с аналогичными расстояниями для ранее структурно охарактеризованных карбоксилатов диарилвисмута. Посредством взаимодействий атомов висмута с атомами кислорода молекулы одного слоя в кристалле образуют полимерные цепи  $[\cdots\text{Bi}(\text{Ph})_2-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{O}\cdots]_n$  вдоль кристаллографической оси а.

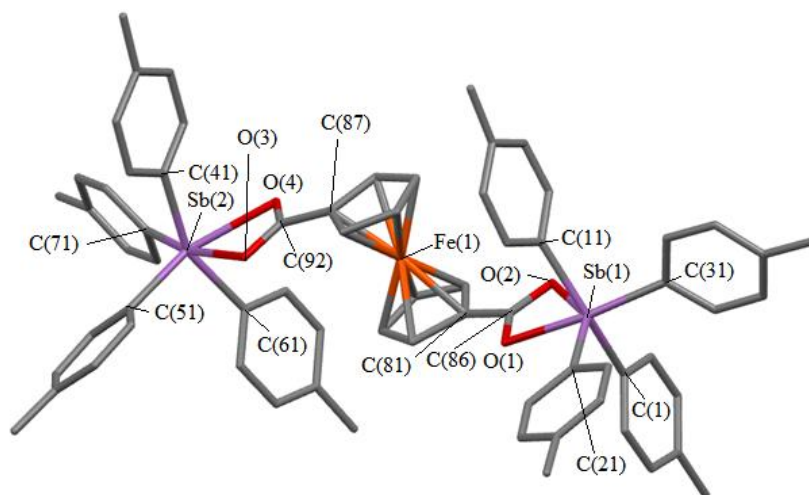
Как правило, триарильные соединения сурьмы являются прекурсорами для получения производных пентавалентной сурьмы, которые используются в различных областях химии [67].

Второй блок научных исследований, проведенный в ЮУрГУ химиками-элементоорганиками, касался реакций замещения в ряду арильных соединений сурьмы(V) и висмута(V), причем особое внимание уделялось реакциям деарилирования пентаарильных соединений фосфора, сурьмы и висмута органическими соединениями, содержащими активный атом водорода.

### Реакции замещения в ряду арильных соединений сурьмы(V) и висмута(V)

Для арильных производных сурьмы(V) и висмута(V) характерны обычные реакции замещения. Так, взаимодействием дибромид три(*мета*-толил)сурьмы с *мета*-толилмагнибромидом получен бромид тетра(*мета*-толил)сурьмы [68]. По данным РСА, в его кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых тригонально-бипирамидальных молекул с атомом брома в аксиальном положении. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$ ,  $\text{Sb}-\text{Br}$ , экваториальные углы  $\text{CSbC}$  и аксиальные углы  $\text{BrSbC}$  равны  $2,117(5)$ – $2,165(5)$ ;  $2,8803(8)$ ,  $2,9390(8)$  Å;  $118,3(2)$ – $119,6(2)^\circ$  и  $174,9(1)^\circ$ ,  $171,9(2)^\circ$ . В Для пентаарильных производных элементов 15 группы наблюдаются и реакции внедрения, когда, например, из пентафенилфосфора и оксида серы  $\text{SO}_2$  (стеклянная ампула,  $24^\circ\text{C}$ , 1 ч, перекристаллизация из воды) образуется тиобензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PhSO}_2\text{S}]^-$  [69].

Известно, что молекулы пентаарильных соединений фосфора, сурьмы и висмута имеют преимущественно строение тригональной бипирамиды, в которых менее прочно связаны с центральным атомом металла арильные лиганды, находящиеся в апикальных положениях [70]. Для указанных производных широко изучены реакции замены арильного лиганда на электроотрицательную группу X, когда конечным продуктом реакции, как правило, является ионное соединение  $[\text{Ar}_4\text{E}]^+[\text{X}]^-$ . Именно по этой схеме были получены оксиматы, карбоксилаты тетраарилсурьмы [71], причем присутствие двух карбоксильных групп в кислоте не мешает полному протеканию реакций, например [72, 73]. При взаимодействии пентафенил- и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбоновой кислотой (мольные соотношения 1:1 и 2:1) в толуоле ( $20^\circ\text{C}$  24 ч) имеет место замещение водорода в одной или двух карбоксилатных группах и образование ферроценкарбоксилатов тетраарилсурьмы  $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ ,  $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$  и *p*- $\text{Tol}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$  с выходом до 83 %:





Установлено, что в реакциях с пентафенилсурьмой 2,3-дигидроксibenзойная и 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислоты проявляют себя как бифункциональные соединения и образуют биядерные продукты  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}, \text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH-3})^-]$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4$ -4 соответственно [74]. Реакция с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой протекает с участием только гидроксигрупп, а с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой – с участием гидрокси- и карбокси-групп. 2,6-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с пента(*para*-толил)сурьмой только по карбоксильной группе, давая 2,6-дигидроксibenзоат тетра(*para*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3[(\text{OH})_{2-2,6}]$ .

Опубликовано несколько статей [75–77], в которых обсуждаются реакции дефенилирования пентафенилфосфора 2-метоксibenзойной, 2-нитробензойной, малеиновой и тетрафторфталево́й кислотами в бензоле [75]. Показано, что целевые продукты выделены после перекристаллизации из воды в виде гидратов, в которых кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и однозарядных или двухзарядных карбоксилатных анионов. Взаимодействием сольвата пентафенилфосфора ( $\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ) с 2,4-динитробензолсульфоно́вой кислотой в растворе бензола синтезирован термически устойчивый (температура плавления 185 °С) и устойчивый к действию воды и кислорода воздуха 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^-$ , хорошо растворимый в воде, ацетоне, спирте, диоксане, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле, ксилоле и нерастворимый в алифатических углеводородах [76]. По той же схеме из пентафенилфосфора, пентафенилсурьмы и 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получены с выходом до 90 % (2-карбокси)бензолсульфонаты тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  и тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  [77].

Взаимодействием пента(*para*-толил)сурьмы с бензойной кислотой в толуоле получен бензоат тетра(*para*-толил)сурьмы, в котором координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях, а также присутствуют внутримолекулярные контакты между карбонильными атомами кислорода и центральным атомом [78]. Аналогично получены 2,3,4,5-тетрафторбензоат тетрафенилсурьмы [79], фенилпропионат тетрафенилсурьмы [80], фенилацетат тетрафенилсурьмы [81] и ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы [82].

Показано, что пентаарильные соединения фосфора, сурьмы и висмута реагируют с кислотами  $\text{HX}$  по единой схеме с отщеплением арена и образованием  $\text{Ar}_4\text{EX}$ , независимо от природы и строения кислоты, стерических затруднений лиганда  $\text{X}$  и условий проведения реакций [83–104].

Отметим анти-лейшманиозную активность фторированных карбоксилатов сурьмы, более всего проявляющаяся для производных с четырьмя толильными лигандами при атоме сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}^{\text{F}}$  [105], по сравнению с соединениями  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{F}}]_2$  [106].

Кристаллизацией бензолсульфоната тетра(*para*-толил)сурьмы из толуола или воды получены два структурных изомера (I и II) [107]. В первом атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,097(11) (экв.), 2,103(10) (экв.), 2,111(10) (экв.), 2,139(10) (акс.),  $\text{Sb}-\text{O}$  2,400(7) Å;  $\text{OSbC}$  176,9(3)°,  $\text{C}_{\text{экв}}\text{SbC}_{\text{экв}}$  115,3(4)°, 118,7(4)°, 119,1(4)°). Второй кристалл состоит из тетраэдрических катионов тетра(*para*-толил)стибония ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,097(2), 2,097(2), 2,105(2), 2,106(3) Å;  $\text{CSbC}$  104,68(9)°–117,25(9)°) и бензолсульфонатных анионов ( $\text{S}-\text{O}$  1,439(2), 1,451(2), 1,454(2) Å;  $\text{OSO}$  112,82(15)°–113,70(16)°;  $\text{OSC}$  104,74(13)°–105,78(12)°).

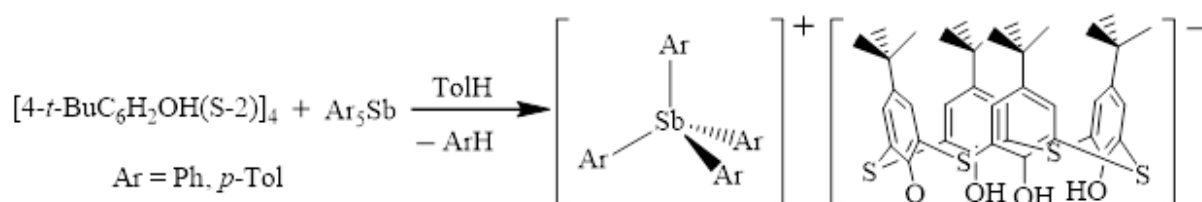
В некоторых случаях реакции пентаарилсурьмы с кислотами сопровождаются образованием соединений трехкоординированного углерода. Так, при кристаллизации продуктов реакций пентафенилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоно́вой кислотой и пента(*para*-толил)сурьмы с бромоводородной кислотой из смеси бензол–октан на воздухе наряду с целевыми продуктами – 2,4-динитробензолсульфонатом тетрафенилсурьмы и бромидом тетра(*para*-толил)сурьмы – выделены новые ионные комплексы сурьмы с трехкоординированным атомом углерода в катионе  $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^- \cdot 3\text{PhH}$  (32 %) и  $[(p\text{-Tol}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+\text{Br}^-$  (следовое количество) [108]. Катионы имеют практически плоские центральные фрагменты  $\text{CO}_3\text{Sb}_3$ . Углы  $\text{OCO}$  и  $\text{COSb}$  близки к 120°, связи  $\text{C}-\text{O}$  изменяются в интервале 1,277(4)–1,290(3) Å, расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  (2,266(2)–2,299(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Экспериментально установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия целевых

продуктов указанных реакций с карбонатами *bis*(тетраарилсурьмы), которые также образуются в условиях реакций из пентаарилсурьмы и углекислого газа воздуха.

Пентафенилсурьма реагирует с 1,2-дифенилэтандиондиоксимом и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимом в толуоле, при этом образуются сольват 1,2-дифенилэтандиондиоксимата *bis*(тетрафенилсурьмы) с толуолом  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{NOSbPh}_4 \cdot 2 \text{PhCH}_3$  и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$  [109]. В первом случае молекула соединения centrosymmetricна с центром инверсии посередине связи С–С этанового фрагмента. Во втором кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул А и В. Атомы сурьмы в I и II имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение: экваториальные углы CSbC и аксиальные CSbO равны  $114,95(10)$ – $126,82(11)^\circ$  и  $173,24(9)^\circ$  (I);  $117,2(2)^\circ$ – $122,9(2)^\circ$ ,  $178,15(18)^\circ$  (IIa);  $112,3(2)^\circ$ – $127,7(2)^\circ$ ,  $175,09(18)^\circ$  (IIb). Длины связей Sb–C и Sb–O составляют соответственно  $2,106(3)$ – $2,182(3)$  и  $2,1344(17)$  Å (I);  $2,118(5)$ – $2,199(5)$ ;  $2,153(4)$  Å (IIa);  $2,106(5)$ – $2,200(5)$ ,  $2,120(4)$  Å (IIb).

По сходной схеме реагирует пентафенилсурьма с 4-нитрофенолом [110], 4-циклогексадиенилфенолом, 2,6-дибром-4-трет-бутилфенолом, 2,6-дибром-4-нитрофенолом, 2,4-динитрофенолом [111], 2,4-дифторфенолом, 2,5-дифторфенолом [112], пента(*para*-толил)сурьма с 2,6-дихлорфенолом, 2,4-динитрофенолом и 2,4,6-тринитрофенолом [113], 2,4,6-трихлофенолом и 3,4,5-трифторфенолом [114].

Весьма интересны реакции пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы с каликсареном  $[4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{S}-2)]_4$  (CArH), которые протекают с отщеплением арена и образованием ионных продуктов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{CAr}]^- \cdot \text{ToIH}$  и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{CAr}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  с выходом до 96 % [115]. Соединения идентифицированы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, полученные производные представляют собой ионные комплексы с сольватными молекулами толуола и воды соответственно. В катионах атомы сурьмы имеют тетраэдрическую координацию с арильными лигандами в вершинах полиэдра, анионы представлены депротонированной формой *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионах соединений искажена в незначительной степени. Углы CSbC отклоняются от теоретического значения и варьируются в пределах  $106,0(4)$ – $117,7(4)^\circ$  и  $105,75(15)$ – $112,84(15)^\circ$ , среднее значение длин связей Sb–C составляет  $2,101(3)$  и  $2,106(4)$  Å соответственно. Анион  $[\text{CAr}]^-$  находится в конформации конуса, верхний обод которого представлен трет-бутильными группами в *para*-положении, а нижний – гидроксигруппами, одна из которых депротонирована. Длины связи  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}^-$  ( $1,318(4)$  и  $1,326(4)$  Å) меньше среднего значения длин связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--OH}$  ( $1,338(4)$  и  $1,343(4)$  Å), что свидетельствует о повышении ее кратности и локализации отрицательного заряда именно на этом атоме кислорода.



В некоторых случаях реакции пентаарилсурьмы с фенолами протекают не тривиально, как, например, при взаимодействии пента(*para*-толил)сурьмы с 2,6-ди(трет-бутил)фенолом в толуоле, когда имеет место образование три(*para*-толил)сурьмы и продукта окисления исходного фенола – 2,6,2',6'-тетра-третбутилдифенохинона [116]. Минорным продуктом реакции является оксид три-(*para*-толил)сурьмы, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом.

### Реакции пентаарилсурьмы с β-дикетонами

Поскольку β-дикетоны являются сравнительно сильными С–Н кислотами,  $pK_a$  которых приближается к значениям  $pK_a$  некоторых фенолов, можно предположить, что β-дикетоны будут взаимодействовать с пентаарилсурьмой с образованием β-дикетонатов тетраарилсурьмы. Действительно, реакции пентаарилсурьмы с β-дикетонами протекают при комнатной температуре в

растворе ароматического углеводорода с образованием арена и  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы, выход которых достигает 99 % [117].



Продолжая исследование по указанной теме в ЮУрГУ был синтезирован ряд  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы. Одним из них являлся дибензоилметанат тетра(*para*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{OCPh})_2$ , в котором атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (аксиальные углы  $\text{CSbC}$  и  $\text{CSbO}$  составляют  $159,9(2)^\circ$  и  $165,24(14)\text{--}169,51(15)^\circ$ ) [118]. Длины связей  $\text{Sb--C}$  изменяются в интервале  $2,148(6)\text{--}2,165(5) \text{ \AA}$ , в гетероциклах ( $\text{SbO}_2\text{C}_3$ ) расстояния  $\text{Sb--O}$  и  $\text{O--C}$  равны  $2,240(6)\text{--}2,313(6)$  и  $1,267(6)\text{--}1,281(6) \text{ \AA}$  соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в толуоле синтезирован биядерный хелатный комплекс  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{O})(\text{O})\text{CCH}(\text{Me})\text{CO}]_2\text{SbPh}_4$  [119]. В комплексе атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, *транс*-углы  $\text{CSbC}$  и  $\text{CSbO}$  изменяются в интервале  $158,3(8)\text{--}169,1(9)^\circ$ , длины связей  $\text{Sb--C}$   $2,06(2)\text{--}2,25(2) \text{ \AA}$ . В двух шестичленных металлоциклах  $[\text{SbO}_2\text{C}_3]$  расстояния  $\text{Sb--O}$   $2,25(1)\text{--}2,29(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{O--C}$   $1,20(2)\text{--}1,32(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{C--C}$   $1,32(3)\text{--}1,53(3) \text{ \AA}$ . Подобная реакция пента(*para*-толил)сурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в толуоле приводит к образованию аналогичного продукта [120].

Реакции пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы с  $\beta$ -дикетонами в бензоле ( $100^\circ\text{C}$ , 1 ч) приводят к образованию  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$ ,  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}]$  и  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPh}]$ , охарактеризованных ИК-спектрами и рентгеноструктурным анализом [121].

$\beta$ -Дикетонаты тетраарилсурьмы можно синтезировать и из галогенида тетраарилсурьмы и натриевых солей октантетраоном-2,4,5,7, 3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола и 2,2,9,9-тетраметил-3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола в тетрагидрофуране [122]. Показано, что координация атомов сурьмы в комплексах – искаженная октаэдрическая.

Исследованы реакции бромида тетрафенилсурьмы с натриевыми солями 3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола и 2,2,9,9-тетраметил-3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола при различном мольном соотношении реагентов [123]. Вне зависимости от мольного соотношения образуются биядерные хелатные комплексы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{O})(\text{O})\text{CCH}(\text{R})\text{CO}]_2\text{SbPh}_4$ . Строение полученных комплексов установлено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Следует отметить строение четырех биядерных дикетонатных комплекса дифторида бора [124]. Полученные комплексы содержат следующие пары лигандов, связанных через атом серы с их центральными атомами углерода: ацетилацетонацетилацетон, ацетилацетон-ацетоуксусный эфир, ацетилацетон-дибензоилметан, ацетилацетон-бензоилацетон. Их структура подобна структуре ароматических сульфидов. Обсуждается влияние  $\gamma$ -заместителей на структуру хелатного цикла и на заместители рядом с  $\beta$ -атомами углерода.

### Реакции перераспределения лигандов

В 1996 году была открыта реакция перераспределения лигандов, когда из пентаарилсурьмы и производных  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  в растворе арена были синтезированы с высоким выходом галогениды, роданиды, нитраты, нитриты, сульфонаты, карбоксилаты, феноляты, алкоголяты, оксиматы и N,N-диалкилдитиокарбаматы тетраарилсурьмы [32, 37, 38, 125, 126]. Позднее были открыты аналогичные реакции для производных висмута [29–32]. Естественным представлялось продолжение исследований в этом направлении и в Челябинске.

Показано, что взаимодействие *бис*(4-иодфеноксигри)фенилсурьмы с пентафенилсурьмой приводит к синтезу 4-иодфенокситетрафенилсурьме, строение которой доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА [127].

Показано, что подобные реакции пентафенилсурьмы с *бис*(бензилоксигри)фенилсурьмой и *бис*(трифенилсилоксигри)фенилсурьмой также имеют место [128], как и реакция пента(*para*-толил)сурьмы с дибромидом три(*para*-толил)сурьмой, когда из реакционной среды с выходом 97 % был выделен бромид тетра(*para*-толил)сурьмы [129].

Указанным методом были синтезированы оксиматы тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbON}=\text{CHR}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2$  [130], 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетрафенилсурьма, 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетрафенилсурьма, 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетра(*para*-толил)сурьма

и 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетра(*para*-толил)сурьма [131], 2,4,6-тринитрофенокситетрафенилсурьма [132], 2,4,6-трихлорфенокситетрафенилсурьма [133].

Реакция перераспределения лигандов между пентафенилвисмутом и 2,4-диметилбензолсульфонатом дифенилсурьмы приводит к образованию 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута [134]. Атом Вi в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей Вi–С равны 2,198(3)–2,208(3) Å, расстояние Вi–О и величина аксиального угла СВiО составляют 2,658(3) Å и 174,24(12)° соответственно.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 % [135].

Подобное перераспределение лигандов имеет место и в реакции пентафенилвисмута с бис(2,5-динитрофенокси)трифенилвисмутом [136].

Показано, что при эквимольном соотношении исходных реагентов конечным продуктом данной реакции являются производные несимметричного строения. Так, взаимодействием бис(2-оксибензальдоксимата) трифенилсурьмы с дихлоридом трифенилсурьмы (толуол, 1 ч, 100 °С) синтезирован хлоро(2-оксибензальдоксимат) трифенилсурьмы, который фенилируется пентафенилсурьмой до 2-оксибензальдоксимата тетрафенилсурьмы и хлорида тетрафенилсурьмы [137]. По данным РСА, атом сурьмы в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях (OSbCl 179,84(8)°, CSbC 115,05(13)°, 122,06(12)°, 122,84(13)°; Sb–C 2,106(3); 2,111(3); 2,117(3) Å, Sb–Cl 2,5012(18) Å, Sb–O 2,076(2) Å).

Взаимодействием бис(4-нитрофеноксо)трифенилсурьмы и дихлорида трифенилсурьмы получена хлоро(4-нитрофеноксо)трифенилсурьма Ph<sub>3</sub>Sb(Cl)[OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4)] [138]. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексе имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, геометрические параметры комплекса (аксиальный угол OSbCl 179,56(6)°, экваториальный угол 113,33(11)°–126,99(11)°, длины экваториальных связей Sb–C 2,118(3)–2,129(3) Å, аксиальные связи Sb–Cl 2,4606(9) Å, расстояние Sb–O 2,075(2) Å) приближаются к наблюдаемым в предыдущем соединении характеристикам, как и в хлоро(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьме Ph<sub>3</sub>SbCl(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,6) [139].

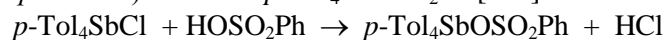
Аналогичным образом из бис(бензолсульфоната) три(*meta*-толил)сурьмы и дихлорида три(*meta*-толил)сурьмы (толуол, 0,5 ч, 100 °С) синтезирован хлоро(бензолсульфонат) три(*meta*-толил)сурьмы [140]. По данным РСА, атом сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах (а и б) имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях.

Аналогичное перераспределение лигандов наблюдалось в реакциях дихлорида трифенилсурьмы с бис(пентафторфенокси)трифенилсурьмой и бис(пентахлорфенокси)трифенилсурьмой [141].

В случае изменения мольного соотношения исходных реагентов реакция может наблюдаться образование аддуктов, как например, при взаимодействии дихлорида три(*para*-толил)сурьмы с бис(4-нитрофенокси)три(*para*-толил)сурьмой (3:1 мольн.) в толуоле, когда целевым продуктом является аддукт *p*-Tol<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub>·*p*-Tol<sub>3</sub>Sb(Cl)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) [142].

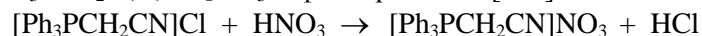
### Реакции солей тетраорганилстибония и тетраорганилфосфония с сильными кислотами

Другой открытой в ЮУрГУ реакцией являлось взаимодействие солей тетраорганилстибония и тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами. Показано, что хлорид тетра(*para*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbCl реагирует с бензолсульфоновой кислотой в воде с образованием бензолсульфоната тетра(*para*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>Ph [143].



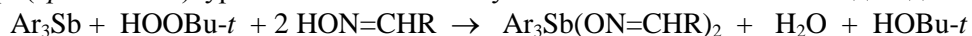
По аналогичной схеме реагируют галогениды тетрафенилфосфора, сурьмы и висмута с мезитиленсульфоновой кислотой [144]. Этим способом был синтезирован ряд аренсульфонатов тетра(*para*-толил)сурьмы [145] и аренсульфонатов тетраорганилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR<sup>1</sup>][OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>] [146–157].

Вытеснение хлористого водорода из хлоридов цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония действием азотной кислотой с количественным образованием комплексов фосфора  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  зафиксировано в [158].



### Реакции окислительного присоединения

Важнейшим способом синтеза соединений общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  являются реакции окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы и различных окисляющих агентов. Эффективным методом можно считать взаимодействие триарилсурьмы с гидропероксидами в присутствии кислоты  $\text{HX}$ . Этот перспективный метод был предложен в 1976 году Тепе с сотр. [159] и детально разработан на кафедре органической химии Нижегородского государственного университета В.А. Додоновым, А.В. Гуциным для получения диацилатов и дигалогенидов триорганилсурьмы. Они также показали, что в качестве кислот могут выступать диолы, диоксibenзолы и  $\beta$ -дикетоны. Роль окислителей в реакциях выполняют органические пероксиды, которые иногда можно заменить более доступным и дешевым пероксидом водорода. Указанный метод обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с другими способами: протекает в одну стадию при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов. Одновременно с химиками Нижегородского университета ряд производных пятивалентной сурьмы общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  был синтезирован и структурно охарактеризован в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ, как, например, для получения диоксиматов трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ON}=\text{CHR})_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -2,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -3,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -2,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -3,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{ONO}_2$ -5) [160]. Ряд диоксиматов три(*орто*-толил)сурьмы были также получены этим способом с выходом до 99 % [161].



По этой же схеме взаимодействием *трис*(*пара*-толил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2-окси-, 2-нитро- и 2-бромбензальдоксимом в диэтиловом эфире в присутствии трет-бутилгидропероксида были синтезированы *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с оксиматными лигандами в аксиальных положениях [162].

Взаимодействием 4-нитрофенола с три(*пара*-толил)сурьмой в присутствии гидропероксида третичного бутила с выходом 86 % синтезирована *бис*(4-нитрофеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, в молекуле которой атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbO и суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны  $177,8(1)^\circ$  и  $360^\circ$ . Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,091(3) и 2,091(7); 2,111(4); 2,115(5) Å [163]. Подобным образом были синтезированы сурьмаорганические производные 2,4-дибромфенола и 2,4,6-трибромфенола с выходом до 94 % [164], сольваты диароксидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом:  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OAr})_2 \cdot 1/2\text{PhH}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -4,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4 [165], *бис*(4-бромфеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, *бис*(4-нитрофеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, *бис*(4-нитрофеноксо)три(4-фторфенил)сурьма, *бис*(2,3,4,5,6-пентафторфеноксо)три(4-фторфенил)сурьма, *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксо)три(4-фторфенил)сурьма [166], *бис*(2,4-дибромфеноксид)три(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(пентахлорфеноксид)три(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(2-нитробензоат)три(3-фторфенил)сурьмы [167].

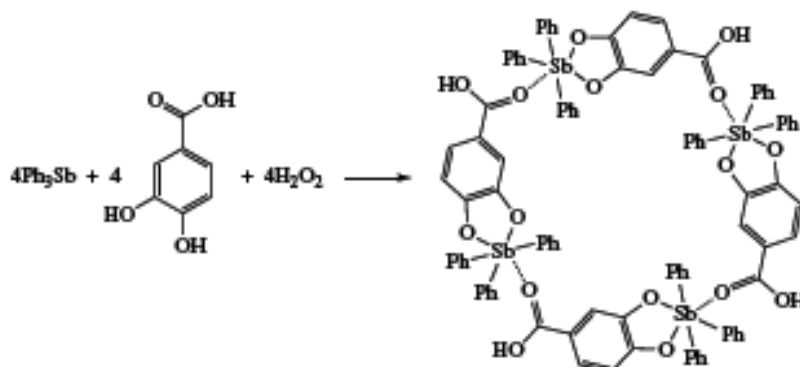
Взаимодействием трифенилсурьмы или трифенилвисмута с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой и пероксидом водорода получены *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилато)трифенилсурьма и *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилато)трифенилвисмут соответственно [168]. По данным РСА, атомы металлов в молекулах дикарбоксилатов имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (длины связей Sb–O и Bi–O равны 2,127(2) и 2,273(3), 2,301(3) Å соответственно). Лиганды проявляют бидентатные свойства (расстояния Sb...O и Bi...O составляют 3,129(2) и 3,097(5), 2,956(5) Å). Карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов СМС, карбонильные группы С=О имеют относительно аксиальных связей *цис*-ориентацию. Показано, что некоторые дикарбоксилаты триарилсурьмы, имеющие атомы фтора в

карбокислых лигандах, обладают ярко-выраженной противолейшманиозной активностью [169]. Окисление *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксibenзойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы,  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксibenзоато)дисурьмы] и  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] соответственно [170]. Реакции трифенилсурьмы с 3-метил-, 4-метилбензойной и 2,4-диметилбензолсульфоновыми кислотами в присутствии кислорода воздуха получены дикарбоксилаты (до 23 %) и дисульфонат трифенилсурьмы с выходом 33 % [171]. Взаимодействием эквимольных количеств сольвата пентафенилсурьмы ( $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5\text{PhH}$ ) с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле в присутствии кислорода воздуха получена и структурно охарактеризована бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$  [172]. Окисление *трис*(3-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты приводит к образованию бис(2-метилкарборанилкарбоксилато)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы [173]. Бис[3,4-дифторбензоат] *трис*(2-метоксифенил)сурьмы и бис[бензолсульфонат] *трис*(2-метоксифенил)сурьмы получены по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и 3,4-дифторбензойной/бензолсульфоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире [174, 175]. Взаимодействием трифенилсурьмы с *орто*-фталевой кислотой в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) синтезирован гидрат дифталата трифенилсурьмы [176]. По данным РСА, атом сурьмы в симметричной молекуле I имеет тригональнобипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbO и углы CSbC в экваториальной плоскости равны  $179,83(12)^\circ$  и  $106,04(9)^\circ$ ,  $147,93(18)^\circ$  соответственно. Длины связей: Sb–O 2,153(2) Å, Sb–C 2,110(4) и 2,120(3) Å. В кристалле имеют место внутримолекулярные контакты Sb...O=C (2,802(3) Å).

Взаимодействием трифенилсурьмы с 4-оксibenзойной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире получен сольват  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-4)]_2 \cdot 1/2\text{Et}_2\text{O}$  [177]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах сольвата имеют тригонально-бипирамидальную координацию. Реакции трифенил- и три-*м*-толилсурьмы в эфире с 9,12-уноктадиеновой (линолевой) кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) приводят к синтезу дилинолеатов трифенил- и три-*м*-толилсурьмы, строение которых установлено методом ЯМР-спектроскопии [178]. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наблюдаются сигналы протонов метиленовых и метильных групп, а также атомов углеродов по количеству и значениям химических сдвигов, характерные предложенным структурам. По этой схеме также синтезирован ряд дикарбоксилатов три(*мета*-толил)сурьмы [179] и три(*пара*-толил)сурьмы [180].

Полифункциональные карбоновые кислоты гладко реагируют с триарилсурьмой в присутствии пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила до образования дикарбоксилатов триарилсурьмы с высоким выходом [181]. Отметим, что наличие нескольких функциональных групп в карбоновой кислоте не препятствует протеканию реакций окислительного присоединения по обычной схеме [182], как и природа окислителя [183] и присутствие заместителей в арильных кольцах при атомах сурьмы [184–205].

В некоторых случаях в реакциях окислительного присоединения наблюдаются весьма неожиданные результаты, как, например, при взаимодействии трифенилсурьмы с 3,4-диоксibenзойной кислотой в присутствии пероксида водорода [206].

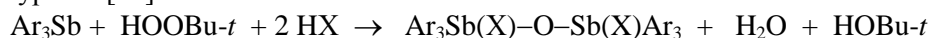


При перекристаллизации из бензола или толуола продуктов взаимодействия триарилсурьмы или -висмута с карбоновыми кислотами, фенолом или оксимом в присутствии гидропероксида третичного бутила (мольное соотношение 1:2:1, диэтиловый эфир, 24 °С, 24 ч), кроме основных продуктов, были выделены еще и минорные продукты – аддукты арильных соединений сурьмы или висмута типа  $Ar_3MX_2$  с карбоновыми кислотами, фенолом и оксимом [207].

При сравнении условий проведения реакций окислительного присоединения можно отметить, что выход целевых продуктов в ряду производных висмута несколько ниже [208–218], чем для соответствующих аналогичных соединений сурьмы. Атомы висмута в дикарбоксилатах трифенилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Наличие внутримолекулярных контактов  $Bi \cdots O(=C)$  обуславливает увеличение одного валентного угла  $Sb1C$  вплоть до  $151,07(15)^\circ$  за счет уменьшения двух других.

Несколько меньше изучены реакции окислительного присоединения для производных трехвалентных сурьмы и висмута с участием сульфоновых кислот. Показано, что проведение указанных реакций в среде эфира при комнатной температуре в присутствии пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила протекает гладко с высокими выходами целевых продуктов, независимо от присутствия гетероатомов в арильных лигандах при атомах металла, как, например, в реакциях синтеза *бис*(аренсульфонатов) три(*орто*-толил)сурьмы [219], три(фторфенил)сурьмы [220], *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута [221, 222], три(*мета*-толил)висмута [223, 224], три(2-метокси,5-бромфенил)висмута [225]. Следует отметить, что увеличение числа заместителей в арильных лигандах способствует более легкому окислению атома металла пероксидом водорода, при этом выход дисульфоната триарилвисмута наибольший. В случае, когда окислителем является гидропероксид третичного бутила выход целевого продукта минимален [225].

Известно, что при эквимолярном соотношении исходных реагентов в реакциях окислительного присоединения с участием триарилсурьмы конечными продуктами являются биядерные соединения сурьмы [35]:



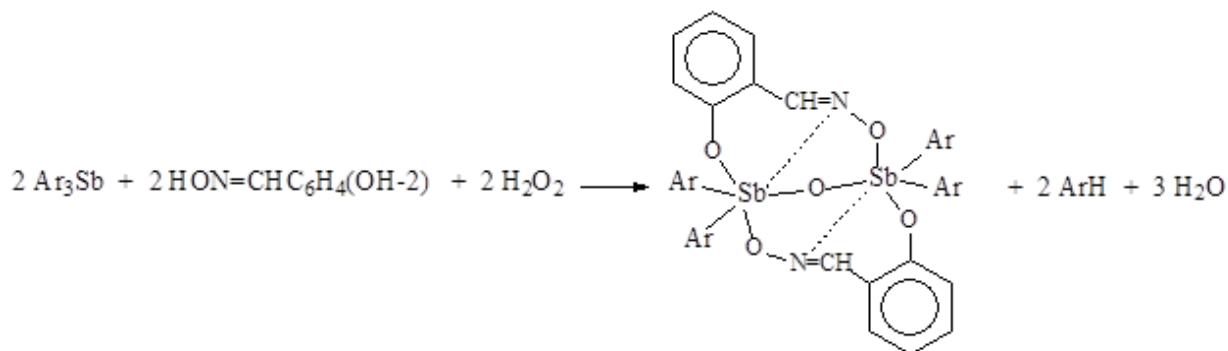
Так, взаимодействием трифенилсурьмы с 2,6-дихлорфенолом и 2,6-дибром-4-нитрофенолом в присутствии пероксида водорода в водно-эфирном растворе получены с выходом до 92 %  $\mu$ -*оксо-бис*[трифенил(2,6-дихлорфеноксо)сурьма] и  $\mu$ -*оксо-бис*[трифенил(2,6-дибром-4-нитрофеноксо)сурьма] [226]. В комплексах углы  $SbOSb$  составляют  $142,7(6)$  и  $147,6(6)^\circ$  соответственно. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Связи атома сурьмы с мостиковым атомом кислорода короче, чем с атомами кислорода ароксигрупп. Окислением триарилсурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-динитрофенола получены ароксиды сурьмы  $[Ph_3SbOC_6H_3(NO_2)_2-2,5]_2O$  и  $[(4-MeC_6H_4)_3SbOC_6H_3(NO_2)_2-2,5]_2O$ . Фрагменты  $SbOSb$  в соединениях изогнуты (соответствующие углы составляют  $139,70(10)^\circ$  и  $142,32(12)^\circ$ ) [227]. Длины связей  $Sb-O_{мост}$  (1,973(3); 1,980(3) Å и 1,975(2); 1,977(2) Å) существенно короче, чем  $Sb-O_{терм}$  (2,211(3); 2,213(3) и 2,191(2); 2,191(2) Å). В полученных по аналогичной схеме  $\mu$ -*оксо-бис*[(трет-бутилпероксо)трифенилсурьме] и  $\mu$ -*оксо-бис*[(4-нитрофеноксо)трифенилсурьме] углы  $Sb-O-Sb$  составляют  $170,17(6)^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно, а расстояния  $Sb-C$  (2,085(6)–2,108(5) Å) и  $Sb-O_{мост}$  (1,979(3); 1,982(3) Å) значительно отличаются [228]. Взаимодействием эквимолярных количеств *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы, трифторуксусной кислоты и пероксида водорода с выходом 92 % синтезирована  $\mu$ -*оксо*[*трис*(2-метокси,5-бромфенил)трифторацетатосурьма], в которой атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях [229]. Длины связей  $Sb-C$ ,  $SbO_{мост}$ ,  $Sb-O_{терм}$  и величина угла  $SbOSb$  равны 2,106(10)–2,139(11); 1,919(10); 1,932(10); 2,135(12)–2,334(12) Å и  $168,05(8)^\circ$  соответственно.

Описаны особенности строения других подобных комплексов [229–234]. Попытки объяснить геометрию линейных и угловых молекул и найти какую-либо корреляцию, связанную с величиной угла  $SbOSb$  не удалось.

Взаимодействием *трис*(3-метилфенил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой и трифенилсурьмы с 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение исходных реагентов 3:2:3) получены *нона*(3-метилфенил)тристибоксан-1,5-диил-*бис*(трифторметансульфонат), выделенный после пере-

кристаллизации из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Sb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{PhH}$ , и при эквимольном соотношении исходных реагентов – гексафенилдистибоксан-1,3-диил-*бис*(3,4-диметилбензолсульфонат), выделенный после перекристаллизации из толуола в виде сольвата с толуолом  $\text{3,4-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OSO}_2\text{SbPh}_3\text{OSbPh}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4} \cdot \text{ToIH}$ . Аналогичные реакции *трис*(5-бром,2-метоксифенил)сурьмы и *трис*(4-метилфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой соответственно в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1:2:1) приводят к образованию *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы, в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях [235].

Показано, что реакции 2-гидроксibenзальдоксима с три(*орто*-толил)сурьмой, три(*мета*-толил)сурьмой, *трис*(*пара*-толил)сурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы в присутствии пероксида водорода (молярное соотношение исходных реагентов 1:1:1 соответственно) в эфире приводят к образованию единственного сурьмаорганического продукта, при этом 2-гидроксibenзальдоксим проявляет себя как бифункциональное соединение с участием гидроксильной группы, т. е. наряду с увеличением степени окисления металла происходит отщепление одного из арильных лигандов и образование биядерных комплексов шестикординированной сурьмы, в которых реализуются амполидентатные свойства 2-гидроксibenзальдоксиматных лигандов [236, 237].



### Комплексы сурьмы и висмута

Особенности синтеза и строения комплексных соединений сурьмы и висмута в последнее время начинают привлекать к себе внимание, поскольку именно в этом направлении скрывается большой потенциал возможности применения указанных комплексов. Так, взаимодействием триарилсурьмы с этиленгликолем или пирокатехином в присутствии окислителя и диметилсульфоксида получены комплексы  $\text{Ph}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$ ,  $(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$  и  $(\text{4-MeC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$ , в которых атомы Sb имеют, по данным PCA, координацию искаженного октаэдра с хелатным циклом ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) и двумя арильными группами в экваториальной плоскости, в аксиальных положениях находятся третья арильная группа и молекула диметилсульфоксида [238]. Аксиальные углы  $\text{CSbO}$  близки к  $180^\circ$ , а расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SMe}_2$  (2,346(2)–2,407(2) Å) значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов.

Взаимодействием сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с иодом в бензоле получен сольват трииодида [ $(\mu_4\text{-сукцинато})\text{гексадекафенилтетрасурьмы}$ ] с бензолом  $[(\text{Ph}_4\text{Sb})_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{Ph}_4\text{Sb})_2][\text{I}_3]_2 \cdot 4\text{PhH}$  [239]. Симметрично неэквивалентные атомы Sb(1) и Sb(2) в centrosymmetric катионе имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}(1,2)\text{-O}$  2,347(4), 2,525(4) Å;  $\text{Sb}(1,2)\text{-C}_{\text{экр}}$  2,109(7)–2,120(7) Å; 2,082(5)–2,106(7) Å,  $\text{Sb}(1,2)\text{-C}_{\text{акс}}$  2,158(7), 2,121(9) Å; углы  $\text{OSb}(1,2)\text{C}$   $178,8(2)^\circ$ ,  $174,5(3)^\circ$ ). Геометрия анионов  $[\text{I}_3]^-$  – близка к линейной (угол  $\text{I-I-I}$   $179,41(4)^\circ$ , расстояния  $\text{I-I}$  2,880(1), 2,921(1) Å).

Из иодидов висмута и иодидов тетрабутил- и тетрафенилфосфония, тетра-*пара*-толилфосфония и -стибония в тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, ацетоне и этилцеллозольве синтезированы комплексы  $[p\text{-Tol}_4\text{P}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{P}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Bu}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$  [240]. Методом PCA



определены кристаллические структуры полученных комплексов, содержащих би- и полиядерные анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию.

Взаимодействием иодида сурьмы с иодидами *n*-пентилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в ацетоне и тетрафенилфосфония (3:2 мольн.) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (этилцеллозольве) получены ионные комплексы  $[n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{PPh}_3]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{acetone})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]\cdot\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  [241].

Определены структура и оптические свойства ((2,9-дибромдibenзо[C,PQR]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(триизопропилсилана) [242], однако большее структурное разнообразие наблюдаются в комплексах переходных металлов, содержащих еще и атомы фосфора, сурьмы и висмута.

### Комплексы переходных металлов

Начало исследования комплексов переходных металлов, полученных в лаборатории химии ЭОС, берет свое начало с реакции пентафенилсурьмы с гексахлороплатиноводородной кислотой, изученной еще в 2008 году [243]. В Челябинске были изучены вопросы синтеза, строения и практической значимости комплексов циркония, гафния, рутения, осмия, иридия, палладия, платины, никеля, родия, серебра, золота, вольфрама, марганца и железа.

Так, в работах [244–246] описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения галогенидных комплексов циркония и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Рассмотрены реакции образования комплексных соединений циркония. Приведены сведения о биологической и каталитической активности некоторых производных циркония. Например, галогенидные комплексы циркония  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ) получены из тетрахлорида циркония и хлоридов трифенилорганилфосфония в ацетонитриле [245]. Атомы фосфора в катионах трифенилорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CPC}$   $106,91(8)^\circ$ – $112,83(9)^\circ$ , длины связей  $\text{P-C}$   $1,784(2)$ – $1,824(2)$ . В центросимметричных октаэдрических анионах  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  комплексов расстояния  $\text{Zr-Cl}$  составляют  $2,4625(11)$ – $2,4634(11)$  Å. Гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония был синтезирован из (4-фторбензил)трифенилфосфонийхлорида и четыреххлористого циркония в растворе ацетонитрила [246]. Структура соединения была охарактеризована методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции.

Аналогично были получены из тетрахлорида гафния и хлоридов тетраорганилфосфония в ацетонитриле подобные комплексы гафния  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{HfCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ ) [247].

Взаимодействием гексахлорорутената(IV) калия с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в смеси диметилсульфоксида и этанола в присутствии соляной кислоты синтезирован комплекс рутения  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{RuCl}_4(\text{DMCO})_2]^-$  [248]. Из хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония и гидрата хлорида рутения(III) в присутствии соляной кислоты в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{RuCl}_6]$  [249]. В отсутствие соляной кислоты образуется комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$ . Строение комплексов изучено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и РСА. Аналогично были получены и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$  (2) [250]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах первого имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию ( $\text{P-C}$   $1,756(16)$ – $1,794(19)$  Å,  $\text{CPC}$   $105,4(7)^\circ$ – $111,8(5)^\circ$ ), атомы сурьмы в катионах второго – искаженную тригонально-бипирамидальную с атомом кислорода диметилсульфоксида в аксиальном положении ( $\text{Sb-O}$   $2,633(15)$  Å,  $\text{Sb-C}$   $2,094(15)$ – $2,146(15)$  Å,  $\text{CSbO}$   $178,54(16)^\circ$ ). В октаэдрических анионах комплексов диметилсульфоксидные лиганды координируются на атом металла атомом серы ( $\text{Ru-S}$   $2,349(3)$ ,  $\text{Ru-Cl}$   $2,353(5)$ ;  $2,355(3)$  Å и  $2,332(3)$ ;  $2,344(6)$ ;  $2,336(4)$ – $2,353(3)$  Å соответственно), углы  $\text{SRuS}$  и *транс*- $\text{ClRuCl}$  составляют  $180^\circ$ . В другой аналогичной работе [251] описаны особенности строения комплексов  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{RuCl}_4(\text{DmsO})_2]^{2-}$  и  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{RuCl}_4(\text{DmsO})_2]^-$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), мало отличающихся от структур предыдущих соединений рутения.

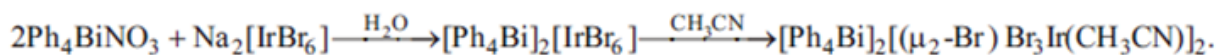
Подобные комплексы рутения  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{RuCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) были синтезированы и из гидрата хлорида рутения(III) и хлоридов трифенилорганилфосфония в диметилсульфоксиде в присутствии соляной кислоты [252]. Смещение солянокисло-

го раствора гидрата хлорида рутения(III) с водным раствором дихлорида 2-бутилен-1,4-бис(трифенилфосфония) с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида сопровождается образованием комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}_2 [(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . По данным РСА, атомы фосфора в моно- и биядерном катионах имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию. В малоискаженных октаэдрических анионах  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  комплексов длины связей Ru–Cl изменяются в интервале 2,3222(6)–2,340(2) Å; углы *цис*-ClRuCl и *транс*-ClRuCl составляют 89,133(18)°–90,867(18)° и 179,53(13)°–180° соответственно. В биядерном анионе  $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-}$  фрагменты  $\text{RuCl}_5$  связаны мостиковым атомом кислорода.

Что касается реакций дигидрата гексахлороосмата(IV) натрия с хлоридами или бромиды алкилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде, то конечными их продуктами являются комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{OsCl}_6]^{2-}$  [253, 254]. В случае реакций гексабромосмата натрия с бромиды тетрафенил- или тетра-*пара*-толилстибония в диметилсульфоксиде синтезированы ионные комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]_2[\text{OsBr}_6]$  и  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}][\text{para-Tol}_4\text{Sb}][\text{OsBr}_6]$  [255]. По данным РСА, атомы сурьмы в катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]^+$  и  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]^+$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, псевдоаксиальные CSbO и псевдоэкваториальные углы CSbC равны 173,7(2); 172,8(3) и 111,3(2)–121,8(2)°, 107,4(3)–120,3(3)° соответственно. В тетраэдрическом катионе  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb}]^+$  углы CSbC равны 106,1(4)–111,3(4)°. В октаэдрических анионах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  длины связей Os–Br – 2,4765(6)–2,4981(6) Å и 2,4795(11)–2,5063(11) Å; углы транс-BrOsBr составляют 180,00(2)° и 178,83(4)–179,34(4)°.

Подобные реакции гексахлориридата натрия с хлоридами алкилтрифенилфосфония и гексабромиридата натрия с бромидом тетра(*пара*-толил)сурьмы в диметилсульфоксиде приводили к образованию ионных комплексов иридия  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{IrCl}_4(\text{DMCO})_2\text{-транс}]$  (R =  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ ) [256]. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+$  имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию. В октаэдрических анионах  $[\text{IrCl}_4(\text{DMCO})_2\text{-транс}]$  – диметилсульфоксидный лиганд координирован к металлу атомами серы. Взаимодействием бромида тетра(*пара*-толил)стибония с гексабромиридатом(IV) натрия в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_6]^{2-}$ , который в растворе превращается в  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]^-$  [257]. Атомы сурьмы в катионе  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+$  имеют искаженно-тетраэдрическую координацию: углы CSbC составляют 106,5(3)–111,1(3)°, связи Sb–C изменяются в интервале 2,083(7)–2,097(7) Å. В катионах  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+$  координация атомов сурьмы – искаженная тригонально-бипирамидальная с атомами кислорода и углерода в аксиальных положениях. Аксиальный угол OSbC и экваториальные углы CSbC равны 177,2(9)° и 113,7(9), 116,9(9); 117,8(9)°. В октаэдрических анионах  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]$  *транс*-углы BrIrBr изменяются в интервалах 178,79(3)–179,49(3)° и 176,6(4)–178,79(15)° соответственно. Расстояния Ir–Br составляют 2,4686(9)–2,4925(9) и 2,463(5)–2,500(4) Å, а Ir–S 2,291(7); 2,340(5) Å соответственно.

Описано строение комплекса иридия  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_3\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ , полученного взаимодействием нитрата тетрафенилвисмута с гексабромиридатом(IV) натрия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила [258].



Комплекс состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилвисмутония и биядерных центросимметричных анионов, в которых два атома иридия, имеющие октаэдрическое окружение, соединены двумя мостиковыми атомами брома, компланарными с четырьмя терминальными атомами брома. Два аксиальных положения при атоме иридия занимают атом брома и атом азота молекулы ацетонитрила.

Весьма многочисленны комплексы палладия, содержащие катионы тетраорганилфосфония или стибония. Так, взаимодействием дихлорида *бис*(1,2-трифенилфосфинэтилена) с хлоридом палладия(II) (1:2 мольн.), гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде, а также золотохлористоводородной кислотой (1:2 мольн.) в ацетоне и диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-_2$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4\text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-_2$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^-_2$  соответственно [259]. Атомы фосфора

катионов комплексов имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию. В плоскоквадратных анионах первого комплекса (углы  $\text{SPdCl}$  87,16(2), 92,554(19)°,  $\text{ClPdCl}$  89,45(2), 90,95(2)°) координационная связь между атомом палладия и диметилсульфоксидным лигандом осуществляется через атом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2508(6) Å), длины связей  $\text{Pd-Cl}$  изменяются в интервалах 2,3019(5)–2,3218(6) Å.

Примером других соединений такого типа являются комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DmsO})]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{PBu}]^+[\text{PdCl}_3(\text{DmsO})]^-$ , которые синтезировали из тетрабромопалладийводородной кислоты (тетрахлоропалладийводородной кислоты) и галогенидов алкилтрифенилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией продуктов из диметилсульфоксида. Аналогичной реакцией тетрахлоропалладийводородной кислоты с дихлоридом бутилен-2-бис(трифенилфосфония) и перекристаллизацией продукта из  $\text{N,N}'$ -диметилформамида получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot \text{Dmfa}$  [260]. По данным РСА длины связей  $\text{P-C}$  и углы  $\text{CPC}$  в катионах соответствуют тетраэдрической координации, а в анионах молекулы диметилсульфоксида  $\text{S}$ -координированы, причем связи  $\text{Pd-S}$  составляют 2,2478(14) и 2,2466(6) Å, а *транс*-углы  $\text{ClPdCl}$  – 180°.

Взаимодействием дибромида палладия с бромистоводородной кислотой и бромидом трифенилциклопропилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила или диметилформамида синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$  и  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ , перекристаллизация которых из диметилсульфоксида приводит к образованию  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  [261]. По данным РСА, в тетраэдрических катионах трифенилциклопропилфосфония комплексов длины связей  $\text{P-C}$  равны 1,767(5)–1,802(5) Å; углы  $\text{CPC}$  составляют 107,2(2)°–111,2(2)°. В квадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длины связей  $\text{Pd-Br}$  изменяются в интервале 2,4333(5)–2,4459(5) Å. В плоских центросимметричных биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  расстояния  $\text{Pd-Br}_{\text{мост}}$  и  $\text{Pd-Br}_{\text{терм}}$  составляют 2,4559(7); 2,4600(7) и 2,3952(7); 2,4045(8) Å, углы  $\text{PdBrPd}$  и  $\text{Br}_{\text{терм}}\text{PdBr}_{\text{терм}}$  равны 92,57(2)° и 91,98(3)° соответственно. В квадратных анионах  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  молекула диметилсульфоксида координирует атом палладия атомом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2633(13) Å).

В других работах этой серии описаны другие комплексы палладия с тетраорганилфосфониевыми катионами и моно- и биядерными анионами [262–265].

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетрафенилстибония с хлоридом палладия в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  [266]. По данным РСА в катионе  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+$  атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,567(2) Å) в аксиальном положении. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах тетракоординированы, расстояния  $\text{Pd-Cl}$  равны 2,2986(9)–2,3073(9) Å. Диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом  $\text{Pd}$  атомом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2410(9) Å). Аналогично синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]$  [267],  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtBr}_4]$ , который после перекристаллизации из ДМСО превращался в  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})][\text{PtBr}_3(\text{dmsO})]$  [268],  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^{2+}[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ , перекристаллизация которого из диметилсульфоксида приводила к комплексу  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^{2+}[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  [269]. Особенности строения подобных комплексов палладия с тетраарилстибониевыми катионами приведены в публикациях [266–269].

Комплексы платины, содержащие в своем составе тетрафенилвисмутониевые катионы практически не изучены. Сообщалось, что продуктом реакции хлорида тетрафенилвисмута, синтезированного дефенилированием пентафенилвисмута соляной кислотой, с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является  $\text{S}$ -диметилсульфоксидотрибромоплатинат  $\text{O}$ -диметилсульфоксидотетрафенилвисмута  $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{dmsO-O})][\text{PtBr}_3(\text{dmsO-S})]$  [270]. Координационный полиэдр атомов висмута в комплексах – искаженная тригональная бипирамида с гетероатомами в аксиальных положениях, аксиальные углы  $\text{SBiCl}$  и  $\text{SBiO}$  составляют 175,8(1)° и 177,4(3)°, 177,3(4)°; расстояния  $\text{Bi-Cl}$  равны 2,912(2) Å,  $\text{Bi-O}$  – 2,78(1) и 2,76(1) Å. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из  $\text{Ph}_4\text{BiCl}$  и гексахлороплатината калия, дает гексахлороплатинат тетрафенилвисмута  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$ . Катионы в комплексах имеют конфигурацию искаженного тетраэдра, связи  $\text{Bi-S}$  изменяются в интервале 2,199(4)–2,231(4) Å, а углы  $\text{SBiC}$  – в интервале 102,6(2)°–126,5(2)°. Атомы платины в в двух типах анионов  $[\text{PtBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$  тетракоординированы, *транс*-углы  $\text{BrPtBr}$  и  $\text{SPtBr}$  варьируются в

диапазоне  $176,51(11)^\circ$ – $177,62(6)^\circ$ ; связи Pt–Br составляют  $2,402(3)$ – $2,424(3)$  Å, расстояния Pt–S равны  $2,200(4)$  и  $2,182(4)$  Å. В centrosимметричных октаэдрических анионах  $[\text{PtBr}_6]^-$  *транс*-углы ClPtCl составляют  $180^\circ$ , *цис*-ClPtCl –  $88,71(6)^\circ$ – $91,29(6)^\circ$ ; связи Pt–Cl –  $2,329(2)$ – $2,3350(18)$  Å.

Реакция гексахлороплатиновой кислоты с хлоридом 2-бутенил**бис**(трифенилфосфония) в присутствии диэтилсульфоксида в ацетонитриле сопровождается восстановлением платины и приводит к образованию *цис*-[дихлоро(трифенилфосфин)(диэтилсульфоксид)платины(II)] *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{SOEt}_2)(\text{PPh}_3)]$ , выход которой после перекристаллизации из триэтиламина составил 75 % [271]. По данным РСА атомы хлора занимают две *цис*-позиции, находясь в *транс*-положении по отношению к фосфиновому и сульфоксидному лигандам. Расстояние Pt–Cl  $2,315(5)$ – $2,367(7)$  Å длинее, чем Pt–PPh<sub>3</sub>  $2,295(5)$  и Pt–S  $2,230(4)$  Å. *Цис*-углы Cl(1)PtCl(2)  $88,6(3)^\circ$ , S(1)Pt(1)Cl(2)  $88,1(3)^\circ$ , S(1)Pt(1)P(1)  $92,13(17)^\circ$  Cl(1)Pt(1)P(1)  $91,07(18)^\circ$ , *транс*-углы S(1)PtCl(1)  $175,3(2)^\circ$ , Cl(2)Pt(1)P(1)  $177,8(3)^\circ$ .

Комплекс платины  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_4(\text{DMSO})]^-$  удобно получать из хлорида тетрафенилфосфония и тетрахлороплатината калия в растворе диметилсульфоксида. В случае подобной реакции хлорида тетрафенилфосфония с гексахлороплатиновой кислотой имело место образование комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{DMSO})]^-$  [272]. О синтезе соединения двухвалентной платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$  сообщалось в работе [273].

Взаимодействием тетрахлороплатината калия и хлорида ацетонилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ , в котором тетраэдрическая конфигурация катиона практически не искажена: валентные углы CPC изменяются в интервале  $105,75(13)$ – $112,99(15)^\circ$ , длины связей P–C мало отличаются друг от друга (P–CPh  $1,788(3)$ – $1,797(3)$  Å, P–Calk  $1,805(3)$  Å) [274]. В плоско-квадратном анионе молекула диметилсульфоксида координируется на центральный атом серой (Pt–S  $2,2083(8)$  Å). *Транс*-углы SPtCl ( $178,63(3)^\circ$ ) и ClPtCl ( $177,20(3)^\circ$ ) близки к  $180^\circ$ .

Подобные реакции хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлороплатинатом калия (2:1) в диметилсульфоксиде приводят к образованию комплексов платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$ . Реакция дихлорида бут-2-енил**бис**(трифенилфосфония) с гексахлороплатинатом калия или гексахлороплатиноводородной кислотой приводит к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})_2]$  [275]. Атомы фосфора в катионах полученных комплексов имеют тетраэдрическое окружение, анионы  $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$  – квадратные. Аналогичным образом синтезирован другой аналог комплекса платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$  [276].

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и гексахлороплатиноводородной кислоты в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]$ . Замена растворителя на ацетон приводит к синтезу  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PtCl}_6]$  [277]. Аналогично получали фосфониевые производные  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]$  [278] и производные тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]^-$  [279].

С целью расширения знаний об ионных гексабромсодержащих комплексах платины(IV), перспективных в качестве катализаторов химических реакций и биологически активных веществ, синтезирован следующий ряд соединений:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2[\text{PtBr}_6]$  [280],  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]$  [281],  $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO-S})]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}\cdot\text{Et}_2\text{SO-O}]_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$  [282]. Комплексы представляют собой кристаллы красного цвета, полученные из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле или диалкилсульфоксидов с выходом 90–94 %.

Взаимодействием гексакис(изоцианато)платината(IV) калия с хлоридом тетраэтиламмония в водном растворе ацетонитрила синтезирован и структурно охарактеризован гексакис(изоцианато)платинат(IV) калийтетраэтиламмония  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{K}][\text{Pt}(\text{CNS})_6]$  [283]. Медленное испарение растворителя привело к образованию крупных красно-коричневых кристаллов. Тетраэдрическая конфигурация тетраэтиламмонийного катиона несколько искажена (углы CNC  $105,5(5)$ – $111,8(4)^\circ$ , длины связей N–C  $1,503(5)$ – $1,519(5)$  Å). Ионы платины в анионах имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы SPtS составляют  $180^\circ$ ), величины *цис*-углов при атоме платины SPtS приближаются к значению  $90^\circ$  ( $88,47(4)$ – $91,53(4)^\circ$ ). Длины связей Pt–S в группах  $\text{Pt}(\text{CNS})_6$  близки между собой и составляют  $2,373(2)$ – $2,37(2)$  Å. Centrosимметричные октаэдри-

ческие гексакис(изоцианато)платинатные анионы связаны в единое целое посредством мостиковых изоцианатных лигандов и катионов калия, который гексакоординирован шестью атомами азота изоцианатных групп (N–К 2,828(4)–2,896(4) Å), однако *транс*-углы NKN (128,44(15)–146,9(2)°) далеки от идеальных значений для октаэдра. Мостиковые тиоцианатные лиганды связывают катионы платины и калия. Амбидентатные тиоцианатные лиганды одновременно координируются с катионами K<sup>+</sup> атомами азота. С помощью мостиковых тиоцианатных лигандов образуется трехмерный координационный полимер. Полученная структура представляет собой трехмерную сетку, в ячейках которой расположены катионы тетраэтиламония [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>.

Взаимодействием иодидов тетраорганилфосфония Ph<sub>3</sub>RPI (R = Et, Pr, n-Am, i-Am, Ph, CH<sub>2</sub>Ph), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I] с гексаиодоплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезируются комплексы [Ph<sub>3</sub>RP]<sup>+</sup>[I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> [284]. По данным РСА в линейных анионах [I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> угол I–I–I изменяется в интервалах 176,2(7)–179,7(2)°, длины связей I–I равны 2,830–2,944 Å, как и в триоиде [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> [285].

Изучена антимикробная активность комплексов платины [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] и [Me<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] [286, 287], Ph<sub>3</sub>PCH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] [288] в отношении *Escherichia coli* штамма M-17.

Ионный комплекс родия [Ph<sub>3</sub>MeP][RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>-trans] был получен по реакции гексабромородиата натрия с галогенидами тетраорганилфосфония в диметилсульфоксиде. В октаэдрическом комплексном анионе диметилсульфоксидные лиганды координированы атомами серы (Rh–S 2,344(1); 2,336(1); Rh–Br 2,4839(7)–2,4934(7) Å; углы SRhS 179,56(7)°, *транс*-BrRhBr 179,30(3); 179,56(7)°) [289]. Другие комплексы родия синтезированы по той же схеме: [Bu<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> [290], [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb(dmsO-O)] [*транс*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> [*цис*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, в октаэдрических анионах которого диметилсульфоксидные лиганды координированы на металл атомами серы, а расстояния Rh–S в *транс*-изомере (2,333(2); 2,339(2) Å) длиннее, чем в *цис*-изомере (2,303(3); 2,318(4) Å) [291].

Взаимодействием гексабромородиата натрия с 18-краун-6 в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован комплекс родия *транс*-бис(диметилсульфоксидо)тетрабромородиат 18-краун-6-*транс*-бис(диметилсульфоксидо)натрия [292]. Атомы натрия в двух кристаллографически независимых катионах [*транс*-Na·18-crown-6·(dmsO-O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> имеют практически неискаженную координацию тригонального додекаэдра с шестью атомами кислорода 18-краун-6 в экваториальной плоскости и двумя аксиально расположенными атомами кислорода диметилсульфоксидных лигандов (углы ONaO 59,27(15)–61,03(15)°, 179,998(1)°, 180,000(1)°, связи Na–O<sub>кв</sub> 2,718(5)–2,869(7) Å, Na–O<sub>акс</sub> 2,255(7)–2,247(7) Å). В октаэдрическом анионе [*транс*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> расстояния Rh–S 2,3332(14); 2,3242(14) Å; Rh–Br 2,4680(8)–2,4955(9) Å; углы SRhS 179,11(6)°, *транс*-BrRhBr 177,22(3); 178,80(3)°).

Наибольшее разнообразие строения галогенидных анионов наблюдается в ионных комплексах серебра. Так, взаимодействием бромида и хлорида серебра с соответствующими галогенидами 3-бромпропилтрифенилфосфония и гидроксиметилтрифенилфосфония синтезированы комплексы [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br][AgBr<sub>2</sub>] и [Ph<sub>3</sub>PAgCl]<sub>4</sub> [293], в то же время продуктами реакций бромида трифенилциклопропилфосфония с бромидом серебра (мольное соотношение 2:1 или 1:2) являются комплексы [Ph<sub>3</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-цикло][AgBr<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> и [Ph<sub>3</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-цикло][Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]. По данным РСА комплексы состоят из тетраэдрических катионов трифенилциклопропилфосфония и мономерных [AgBr<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> или полимерных [Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>–</sup><sub>n</sub> [294], однако преобладающим числом обладают комплексы серебра с биядерными анионами [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> [295], [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> [296].

Несколько иное строение имеют комплексы серебра [Ph<sub>3</sub>PR][Ag(CN)<sub>2</sub>], полученные из дицианоаргентата калия и галогенидов органилтрифенилфосфония [297]. Содержащие в своем составе трифенилстибиновые лиганды и остатки карбоновых кислот комплексы, получают из нитрата *трис*(трифенилстибин)серебра и карбоновых кислот [298]. Образующиеся бесцветные комплексы [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)CH<sub>2</sub>Cl] и [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] имеют высокие температуры плавления, мало растворимые в органических растворителях.

В работе [299] описаны синтез и строение цианоаргентатных комплексов органофосфония [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>[Br]<sup>–</sup> и [Ph<sub>3</sub>PR]<sup>+</sup>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4).

Производные золота, содержащие тетраорганилфосфониевые или тетраорганилстибониевые катионы, получают, как правило из кислот  $\text{HAuHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) или их солей и ониевых галогенидов. Так, взаимодействием гидрата золотобромистоводородной кислоты с бромидом бутилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+ [\text{AuBr}_4]^-$  [300]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионами  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+$  и плоскоквадратных центрально-симметричных анионов  $[\text{AuBr}_4]^-$  (углы  $\text{BrAuBr}$  88,91(4)–91,09(4)° и 177,64(5)–180°), длины связей  $\text{Au-Br}$  составляют 2,4104(10)–2,4246(11) Å.

Взаимодействием гексагидрата тетрахлорозолотоводородной кислоты с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$  [301]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из четырех кристаллографически независимых тетраэдрических катионов  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+$  (длины связей  $\text{P-CPh}$  и  $\text{P-CAlk}$  1,787(6)–1,801(5) и 1,793(6)–1,803(6) Å соответственно, углы  $\text{CPC}$  106,9(4)–112,7(3)°) и четырех кристаллографически независимых плоско-квадратных анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  (углы  $\text{ClAuCl}$  88,24(10)–91,66(9)° и 177,97(9)–179,56(8)°), длины связей  $\text{Au-Cl}$  составляют 2,252(2)–2,281(2) Å.

Из гидрата тетрабромозолотоводородной кислоты и бромида тетрабутилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Bu}_4\text{P}]^+ [\text{AuBr}_4]^-$  [302]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионов  $[\text{Bu}_4\text{P}]^+$  (длины связей  $\text{P-C}$  1,75(3)–1,83(3) Å, углы  $\text{CPC}$  108,7(16)–114,8(14)°) и несколько искаженными плоскоквадратными анионами  $[\text{AuBr}_4]^-$  (*цис*-углы  $\text{BrAuBr}$  89,52(7)–90,40(6)°, *транс*-углы  $\text{BrAuBr}$  179,60(7), 179,84(10)°), длины связей  $\text{Au-Br}$  2,391(2)–2,413(2) Å.

Взаимодействием дицианоаурата и дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  [303].

Дицианоидгалогенаураты (4-фторбензил)трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]$  ( $\text{Hg} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) синтезированы из хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония и дицианоидгалогенаурата калия в воде [304]. Строение соединений охарактеризовано методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии и РСА. Кристаллы полученных комплексов состоят из тетраэдрических катионов (4-фторбензил)трифенилфосфония и квадратных центрально-симметричных анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]^-$ .

Выдерживанием в воде в течение нескольких суток осадков, полученных по реакциям ди-хлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила в качестве минорных продуктов были выделены соответствующие дицианоаураты тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  [305]. Аналогично синтезировали дицианоидиодоаураты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$ ) [306] и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot (\text{dmsO-O})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{COOMe})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$  [307].

Показано, что из дицианоидиодоаурата калия и галогенидов тетра(*пара*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония в водном растворе с высоким выходом получают кристаллические комплексы золота красного цвета  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ , строение которых установлено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА [308]. Катионы тетра(*пара*-толил)стибония и алкилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Дицианоидиодоауратные анионы имеют плоское строение с квадратной координацией атома золота. Аналогично получали  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  [309].

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение четырех минорных продуктов реакций диидодицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$  в ацетонитриле или воде [310].

Взаимодействием тетрахлорозолотоводородной кислоты с дихлоридом 2-бутен-1,4-*бис*(трифенилфосфония) (2:1 мольн.) и с хлоридом 2-карбокситетилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$  [311]. В кристаллах катионы связаны с анионами водородными

связями  $H\cdots Cl$  2,72–2,79 Å и 2,77–2,85 Å соответственно. В кристалле второго катионы за счет прочных связей  $H\cdots O$  (1,85 Å) между карбоксильными группами образуют димеры.

Из хлоридов тетрафенилфосфония, тетра(*para*-толил)стибония и дицианоаурата калия синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота  $[Ph_4P][Au(CN)_2]$  и  $[p-Tol_4Sb][Au(CN)_2] \cdot H_2O$  соответственно [312]. По данным РСА, кристаллы состоят из тетраэдрических катионов и centrosymmetric линейных дицианоауратных анионов, причем кристалл второго содержит четыре типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов тетра-*para*-толилстибония ( $CSbC$  102,2(16)°–120,2(15)°,  $Sb-C$  2,03(4)–2,28(5) Å) и четыре типа кристаллографически независимых практически линейных дицианоауратных анионов ( $CAuC$  177(2)–178,3(19)°,  $Au-C$  1,94(7)–2,00(6) Å).

Приведены описание синтеза и строение других комплексов золота:  $[Ph_3PR][Au(CN)_2Cl_2]$  ( $R = CH_2CH=CHMe, CH_2CN$ ) и  $Ph_3PC(H)(CN)Au(CN)_2Cl$  [313],  $[Ph_3PMe][Au(CN)_2Br_2]$  [314],  $[Ph_3PAlk][Au(CN)_2Br_2]$  ( $Alk = CH_2C_6H_4(OH)-2, CH_2C_6H_{11}-cyclo, CH_2Ph, CH_2C_6H_4CN-4$ ) [315].

Взаимодействием бромиды тетрафенилфосфония с додекавольфрамофосфорной гетерополи-кислотой в воде синтезирована и структурно охарактеризована соль состава  $[(C_6H_5)_4P]_3[PW_{12}O_{40}]$  [316]. Атомы фосфора в двух типах кристаллографически независимых катионов  $[Ph_4P]^+$  имеют искаженную тетрагональную координацию (расстояния  $P-C$  1,74(4)–1,83(3) Å; углы  $SPC$  107,2(15)–110,9(15)°). В centrosymmetric анионах  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (центр инверсии – атом фосфора) связи  $W-O_{конц}$ ,  $W-O(\mu_2)$  и  $W-O(\mu_4)$  равны 1,63(4)–1,71(4); 1,87(4)–1,98(4) и 2,48(3)–2,50(3) Å.

Описаны синтез и строение некоторых комплексов никеля [317] и марганца [318–322]. Соединения сурьмы с цимантренильными заместителями представлены в литературе единичными примерами [318,319].

Показано, что взаимодействие дихлорида дицимантренилолова или хлорида олова с цимантрениллитием в растворе тетрагидрофурана при  $-78^\circ C$  образуется хлорид трицимантренилолова  $[(CO)_3MnC_5H_4]_3SnCl$  с выходом 92 и 96 % соответственно [322]. Строение полученного соединения исследовано методами ИК спектроскопии и РСА. В ИК-спектре комплекса наблюдаются характерные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп при 1920 и 2016  $cm^{-1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова в комплексе имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $CSnC$  104,68(10)–106,79(10)°, связи  $Sn-C$  изменяются в интервале 2,108(3)–2,116(4) Å, расстояние  $Sn-Cl$  составляет 2,3503(16) Å. Структурная организация кристалла комплекса обусловлена межмолекулярными связями  $H\cdots O$  (2,57; 2,59 Å),  $C\cdots O$  (3,157 Å) и  $Sn(1)\cdots O(9)$  (3,193 Å).

Взаимодействием хлорида трицимантренилолова с гидроксидом натрия в растворе ацетон-вода синтезирован оксид трицимантренилолова  $\{[(CO)_3MnC_5H_4]_3Sn\}_2O$  (1) с выходом 72 % [323]. Строение полученного соединения исследовано методами ИК-спектроскопии и РСА. В ИК-спектре комплекса наблюдаются характерные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп при 1921 и 2019  $cm^{-1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова в глущенном производном имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $CSnC$  102,3(2)–120,1(2)°, связи  $Sn-C$  изменяются в интервале 2,107(6)–2,119(7) Å, а расстояния  $Sn-O$  составляют 1,945(4) и 1,959(4) Å.

К моменту появления химиков из Благовещенска в ЮУрГУ уже работала группа химиков-органиков под руководством профессора Д.Г.Кима, занимающаяся изучением реакций галогенициклизации. Для качественного изучения научных объектов требовались данные их рентгеноструктурного анализа, поэтому мною были определены структуры кристаллов, полученных в лаборатории кафедры органической химии и опубликованы совместные научные результаты [324–337].

Кроме того, для большого числа соединений, полученных в лаборатории элементоорганических соединений, определено их строение на монокристалльном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, при этом совместные научные результаты были опубликованы в [338–340].

Термохимические исследования, проведенные с соединениями, синтезированными и структурно охарактеризованными в лаборатории элементоорганических соединений опубликованы вместе с термохимиками Нижегородского университета [341–347].

Совместные исследования в области органической и неорганической химии, проводимые совместно с исследователями Уральского федерального университета, института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральского государственного медицинского университета, института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Кубанского государственного университета, Дальневосточного федерального университета, институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ЮУрГУ опубликованы в [348–354].

#### Список источников

1. *Razuvaev G.A., Osanjva N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V.* // J. Organometal. Chem. 1975. V. 99. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
2. *Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В.* // Доклады АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581. EDN: JNAMMK
3. *Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 705. DOI: <https://doi.org/10.1039/C39790000705>
4. *Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 141. P. 313. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90854-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90854-4)
5. *Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N.* // Crust. Struct. Comm. 1979. No. 8. P. 439. EDN: YSKIAE
6. *Разуваев Г.А., Домрачев Г.А., Шарутин В.В., Суворова О.К.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 4. С. 852. EDN: JNAMMK
7. *Захаров Л.Н., Стручков Ю.Т., Шарутин В.В., Суворова О.К.* // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 5. С. 805.
8. *Шарутин В.В.* Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп. Дисс. канд. хим. наук. 1982. 112 с.
9. *Wittig G., Geissler G.* // Ann. 1953. Bd. 580. S. 44. DOI: 10.1002/jlac.19535800107
10. *Wittig G., Clauß K.* // Ann. 1952. Bd. 577. S. 26. DOI: 10.1002/jlac.19525770104
11. *Wittig G., Clauß K.* // Ann. 1952. Bd. 578. S. 136. DOI: 10.1002/jlac.19525780116
12. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
13. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990.
14. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518.
15. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
16. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1311. EDN: RIMYCG
17. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 343. EDN: PBCSBH
18. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакулина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 1.
19. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К., Павлушкина И.И.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 12. С. 2060. EDN: WXQSKQ
20. *Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600. EDN: PCRYAV
21. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 9. С. 710. EDN: VPYQNC
22. *Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325. EDN: WXQSKQ
23. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 162. EDN: WXQSKQ
24. *Шарутин В.В., Бычков В.Т.* // Металлорг. химия. 1991. Т. 4, № 5. С. 1191. EDN: ZXKAZS
25. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531. EDN: WXQSKQ



26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979. EDN: WXQSKQ
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е., Субачева О.В. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 6. С. 1045.
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В., Панова Л.П. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 2. С. 345. EDN: WXQSKQ
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 9. С. 1470.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2350. EDN: ТМАФРХ
32. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
33. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V). Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. 395 с.
34. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Основы химии элементоорганических соединений. Часть 1. Органические соединения непереходных элементов. Челябинск, 2023.
35. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
36. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16. № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
37. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
38. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
39. Poddel'sky A.I., Sharutin V.V. // J. Organometal. Chem. 2022. Т. 957. С. 122152. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122152
40. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16. № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem240301
41. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem230201
42. Шарутин В.В., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 45. DOI: 10.14529/chem230302
43. Шарутин В.В., Зыкова А.Р. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem230301
44. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 9. DOI: 10.14529/chem230401
45. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem240202
46. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem230102
47. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 111. EDN: RURAHX
48. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 10. С. 1649. EDN: OIVUQP
49. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1640. EDN: OFRLJN
50. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 43. EDN: NJRIHT
51. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57, № 8. С. 1149. EDN: OZLDRJ
52. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10, С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133

53. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9, С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
54. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1360. DOI: 10.1134/S1070363216080193
55. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem170307
56. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem230304
57. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
58. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 752. DOI: 10.31857/S0044460X21050127
59. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
60. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 361. DOI: 10.1134/S0036023621030153
61. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Novikov A.S., Adonin S.A. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 14339. DOI: 10.1039/D0NJ02774J
62. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Comm. 2022. V. 32. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035
63. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сопшина Д.М. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1438. DOI: 10.31857/S0044460X21090158
64. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
65. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1356. DOI: 10.7868/S0044457X14100183
66. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem200101
67. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. № 13. С. 10. EDN: OXQGDH
68. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 144. EDN: TAMHIN
69. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403
70. Шарутин В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem220201
71. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105
72. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68. DOI: 10.14529/chem240207
73. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem230303
74. Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 46. DOI: 10.14529/chem240204
75. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
76. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
77. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
78. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 3. С. 5.
79. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2020. T. 234. C. 109517. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230

80. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
81. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 9. С. 1200. DOI: 10.7868/S0044457X15060148
82. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 156. DOI: 10.14529/chem230215
83. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
84. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 109. DOI: 10.14529/chem230402
85. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Красносельская В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
86. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
87. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37. DOI: 10.14529/chem240203
88. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 340. DOI: 10.7868/S0044457X15030174
89. Шарутин В.В., Семенова А.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 44. DOI: 10.14529/chem230203
90. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organometal. Chem. 2015. Т. 798. С. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002
91. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 192. DOI: 10.7868/S0044457X16020197
92. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224
93. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 8. С. 1151. DOI: 10.31857/S0044457X22080244
94. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170
95. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409
96. Gubanova Yu.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90, No. 12. P. 2328. DOI: 10.1134/S1070363220120166
97. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 12. С. 1927. DOI: 10.31857/S0044460X20120161
98. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Петрова К.Ю. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
99. Pupkova Y.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Mend. Commun. 2022. Т. 32, № 3. С. 377. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.028
100. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 2. С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184
101. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 139. EDN: TOLOYR
102. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 9. С. 559. DOI: 10.7868/S0132344X14090072
103. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
104. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC\_id55423
105. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Munuganti S., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2022. Т. 234. С. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
106. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Munuganti S., Andrews P.C. // Polyhedron. 2022. Т. 213. С. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627

107. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.7868/S0044457X13110196
108. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158
109. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 460. DOI: 10.7868/S0044457X13040181
110. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 95. EDN: SCJQTF
111. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 290. DOI: 10.7868/S0044457X17030151
112. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
113. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 7. С. 412. DOI: 10.7868/S0132344X16060074
114. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структурной химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682
115. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105
116. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 140. EDN: TAMHID
117. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задача О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 5. С. 746. EDN: YZWYGC
118. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 132. EDN: TAMHNI
119. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Муковоз П.П. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 5. С. 678. DOI: 10.7868/S0044457X14050171
120. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 136. EDN: TAMHNT
121. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
122. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Муковоз П.П. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 122. EDN: TAMHGF
123. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 12. С. 2094. EDN: ZVGESP
124. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Puzyrkov Z.N., Sharutin V.V. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230
125. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. С. 1755. EDN: VLATEE
126. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. С. 513.
127. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Изв. АН. Серия химическая. 2016. № 3. С. 751. EDN: ECTWFR
128. Шарутин В.В., Пакушина А.П. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 31. EDN: PAETVP
129. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 457.
130. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 4. С. 244. DOI: 10.7868/S0132344X17040065
131. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330. DOI: 10.7868/S0044457X17100075
132. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 4. С. 14.
133. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Щелоков А.О. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. 1. С. 92.

134. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 154. EDN: RPPQDD
135. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Штоль Е.Е., Крошина В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
136. Сенчуриин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125
137. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 203. DOI: 10.7868/S0044457X15020130
138. Сенчуриин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Щелоков А.О. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 10. С. 1320. DOI: 10.7868/S0044457X15100177
139. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 1. С. 34. DOI: 10.7868/S0132344X15120075
140. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 744. DOI: 10.7868/S0044457X16060167
141. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. Т. 216. С. 7. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005
142. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 57. DOI: 10.14529/chem170107
143. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
144. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
145. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
146. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
147. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 45. DOI: 10.14529/chem220404
148. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, № 3. С. 18. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6724
149. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
150. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86. DOI: 10.14529/chem240209
151. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106
152. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108. DOI: 10.14529/chem240212
153. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А., Захарченкова В.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
154. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 12. С. 1957. DOI: 10.31857/S0044460X22120174
155. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532
156. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
157. Сахаутдинова М.Э., Байгильдина Д.Р., Морозецких М.О. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 64. DOI: 10.14529/chem240206
158. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62. DOI: 10.14529/chem220307
159. There T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77, No. 3. P. 134.
160. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Габитова Д.М., Шайхвалеева С.Я. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 1. С. 61. DOI: 10.7868/S0044457X17010172

161. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макурова М.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 12. С. 2039. EDN: YFSTAD
162. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 8. С. 496. DOI: 10.7868/S0132344X17080072
163. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Антипанов Н.А. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 147. EDN: ТАМНІХ
164. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 876. EDN: VWVRKD
165. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 712. DOI: 10.7868/S0132344X16110098
166. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 9. С. 521. DOI: 10.7868/S0132344X17090092
167. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
168. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
169. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Патент на изобретение RU 2816109 C1, 26.03.2024. Заявка от 25.05.2023. EDN: KUNKBK
170. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem220101
171. Шарутин В.В., Казаков М.В., Пакулина А.П., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 33. EDN: PAETVZ
172. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202
173. Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem230104
174. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
175. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116
176. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1178. DOI: 10.7868/S0044457X14090177
177. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
178. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ельцов О.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 52. DOI: 10.14529/chem170408
179. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 57. DOI: 10.31857/S0132344X22010042
180. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
181. Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Фоминых А.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059
182. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Фоминых А.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 1. С. 136. DOI: 10.31857/S0044460X20010175
183. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. № 33. С. 47. EDN: OJSELX
184. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 142. EDN: TOLOZB
185. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 1. С. 46. DOI: 10.7868/S0044457X16010232
186. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1366. EDN: WHFKHN
187. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ядрышников А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 127. EDN: TOLOXN

188. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC\_id88696
189. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410
190. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172
191. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1352. DOI: 10.7868/S0044457X14100171
192. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
193. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Изв. АН. Серия химическая. 2017, № 4. С. 707. EDN: YNBWNB
194. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 4. С. 1. DOI: 10.7868/S0044457X14040217
195. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 90. EDN: SCJQSV
196. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 5. С. 333. DOI: 10.1134/S0132344X18050109
197. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
198. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031
199. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
200. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, Вып. 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
201. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
202. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 151. EDN: TOLPAF
203. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Решетникова Р.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1457. DOI: 10.7868/S0044457X17110058
204. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 7. С. 907. DOI: 10.31857/S0044457X20070193
205. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKCTUP
206. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. et al. // Mend. Comm. 2020. Т. 30, № 1. С. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01
207. Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117. DOI: 10.14529/chem230403
208. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 18. EDN: PAETUV
209. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 6. С. 734. DOI: 10.7868/S0044457X14060208
210. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
211. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
212. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 29. EDN: SBMZLH
213. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 42. DOI: 10.7868/S0044457X14010164
214. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 157. EDN: TOLPAZ

215. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 161. EDN: TOLPBT
216. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А., Смагина Я.Р. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 8. С. 1049. DOI: 10.7868/S0044457X17080050
217. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC\_id84811
218. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9. С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
219. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Карцева М.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
220. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
221. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 334. DOI: 10.7868/S0044457X16030211
222. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem240103
223. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306
224. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 811. DOI: 10.1134/S1070363216050157
225. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1023. DOI: 10.7868/S0044457X16080158
226. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Шепелева О.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 52. EDN: RURAEB
227. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 1. С. 45. DOI: 10.31857/S0132344X19120065
228. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
229. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. EDN: RAVMKT
230. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
231. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 3. С. 327. DOI: 10.7868/S0044457X18030091
232. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOZL
233. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
234. Artemeva E.V., Makerova M.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 50. DOI: 10.14529/chem170207
235. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0044457X18070188
236. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макерова М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 2. С. 5.
237. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 11. С. 1507. DOI: 10.7868/S0044457X14110221
238. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шалабанова Н.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 402. DOI: 10.1134/S0132344X18060130
239. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 7. С. 444. DOI: 10.7868/S0132344X17060093
240. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хисамов Р.М., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 782. DOI: 10.7868/S0044457X17060204
241. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Бежин В.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem230106



242. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 3. С. 399. DOI: 10.31857/S0023476122030274
243. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А., Пакулина А.П., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, №5. С. 373. EDN: IJUXPJ
244. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem230102
245. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 12. С. 1549. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X
246. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Ельцов О.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 90. DOI: 10.14529/chem220210
247. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 6. С. 804. DOI: 10.31857/S0044457X20060203
248. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 5. С. 842. EDN: TRUVLB
249. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Кодесс М.И. // Изв. АН. Серия химическая. 2017. № 6. С. 946. EDN: ZAYSBV
250. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem170208
251. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Собалев С.А. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 54. DOI: 10.7868/S0044457X18010075
252. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 9. С. 1153. DOI: 10.1134/S0044457X18090180
253. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 12. С. 2072. EDN: UYADAH
254. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 2. С. 103. DOI: 10.7868/S0132344X17020074
255. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Пельков П.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 195. DOI: 10.7868/S0044457X16020203
256. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 3. С. 472. EDN: TOEQKL
257. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146
258. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC\_id80788
259. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Вестн. ЮУрГУ. 2011. № 33, С. 37. EDN: OJSELN
260. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 6. С. 712. DOI: 10.7868/S0044457X18060089
261. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ильченко И.А. // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 7. С. 430. DOI: 10.7868/S0132344X15070087
262. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 9. С. 566. DOI: 10.31857/S0132344X22090055
263. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 7. С. 1152. DOI: 10.31857/S0044460X22070204
264. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 1. С. 128. EDN: YIXRNJ
265. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 41. EDN: PCFIWH
266. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 5. С. 616. DOI: 10.7868/S0044457X13050206
267. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 52. DOI: 10.14529/chem220206
268. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 26. EDN: PAETVF

269. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 50. EDN: PCFIWR
270. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173
271. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem180307
272. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 36. DOI: 10.7868/S0044457X13010194
273. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 370. DOI: 10.31857/S0132344X22060081
274. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 65. DOI: 10.14529/chem170209
275. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Ткачева А.Р. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X
276. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // ChemChemTech. 2020. Т. 63. № 5. С. 33. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115
277. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 20. С. 35. EDN: OWFPNZ
278. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem170410
279. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
280. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 63. DOI: 10.31857/S0044457X21010141
281. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1536. EDN: WKAZTN
282. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 8. С. 1283. DOI: 10.31857/S0044460X20080168
283. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tkacheva A.R. // ChemChemTech. 2018. Т. 61, № 12. С. 63. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5826
284. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 5. С. 81. EDN: PCFIRR
285. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 5, С. 165. EDN: ТАМНКV
286. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 4. С. 599. DOI: 10.31857/S0044460X20040150
287. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С., Галагудин И.В., Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Российский иммунологический журнал. 2019. Т. 13, № 2-2 (22). С. 1063. EDN: UDIMQM
288. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С., Колбина Е.В., Пешикова М.В., Каменева А.С., Логинова Ю.В., Зыкова А.Р., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2022. Т. 99, № 3. С. 336. DOI: 10.31857/S102872210006465-6
289. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сомов Н.В. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 11. С. 683. DOI: 10.7868/S0132344X14110073
290. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1579. EDN: WKAZXT
291. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сомов Н.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 12. С. 758. DOI: 10.7868/S0132344X16120069
292. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сонникова Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem170108
293. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Назаров И.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem220408

294. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110. DOI: 10.7868/S0132344X16020079
295. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 61, № 4. С. 472. DOI: 10.7868/S0044457X16040176
296. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177. EDN: WHFJVZ
297. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А., Жеребцов Д.А. // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28, № 1. С. 68. DOI: 10.17122/bcj-2021-1-68-73
298. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
299. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A., Danilina E.I. // ChemChemTech. 2020. Т. 63, № 4. С. 17. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6132
300. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 52. EDN: PYLMFH
301. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 151. EDN: ТАМНН
302. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 155. EDN: ТАМНН
303. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110. DOI: 10.14529/chem210409
304. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ельцов О.С. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 11. С. 1716. DOI: 10.31857/S0044460X21110081
305. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
306. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Изв. РАН. Серия химическая. 2020. № 10. С. 1892. EDN: QOVSSF
307. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
308. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 9. С. 554. DOI: 10.31857/S0132344X20090030
309. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77. DOI: 10.14529/chem240105
310. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
311. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
312. Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 55. DOI: 10.14529/chem180107
313. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
314. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. // ChemChemTech. 2020. Т. 63, № 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097
315. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 2. С. 171. DOI: 10.31857/S0044457X20020154
316. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 12. С. 1601. DOI: 10.7868/S0044457X13120210
317. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Полозов М.А. и др. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 11. С. 102097. DOI: 10.26902/JSC\_id102097
318. Сафьянов Ю.Н., Кузьмин Е.А., Шарутин В.В. // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 5. С. 928. EDN: UWZICO
319. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Сафьянов Ю.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55, № 7. С. 1652. EDN: WXQSKQ
320. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Андреев П.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 5. С. 866. EDN: UOVQAB

321. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem200405
322. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
323. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
324. Калинта Е.В., Ким Д.Г., Крынина Е.М., Шарутин В.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2022. Т. 58, № 4. С. 227. EDN: ZTHPHU
325. Yushina I., Tarasova N., Kim D., Sharutin V., Bartashevich E. // Crystals. 2019. V. 9, № 10. P. 506. DOI: 10.3390/cryst9100506
326. Фролова Т.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 6. С. 958. EDN: VZWJWF
327. Ким Д.Г., Калинта Е.В., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 12. С. 1979. DOI: 10.1134/S0044460X18120077
328. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Шарутин В.В. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 54, № 4. С. 599. EDN: YXIFTE
329. Ким Д.Г., Бахтеева Е.И., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 11. С. 1686. DOI: 10.31857/S0044460X20110086
330. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В., Захарова Д.М. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 1. С. 41. DOI: 10.31857/S051474922001005X
331. Бахтеева Е.И., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 9. С. 1321. DOI: 10.31857/S0514749220090013
332. Kim D.G., Vershinina E.A., Sharutin V.V. // J. Sulf. Chem. 2020. Т. 41, № 1. С. 71. DOI: 10.1080/17415993.2019.1677660
333. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem200111
334. Тарасова Н.М., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 82. DOI: 10.14529/chem220309
335. Тарасова Н.М., Юшина И.Д., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93, № 1. С. 58. DOI: 10.31857/S0044460X23010079
336. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В., Слепухин П.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem230110
337. Ильиных Е.С., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 108. DOI: 10.14529/chem240108
338. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
339. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
340. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
341. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92, № 9. С. 1384. DOI: 10.1134/S0044453718090170
342. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Фомин В.М., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 6. DOI: 10.31857/S0044453720010215
343. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 9. С. 1333. DOI: 10.31857/S0044453720090162
344. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 2. С. 192. DOI: 10.31857/S0044453721020187
345. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. Гуцин А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 11. С. 1651. DOI: 10.31857/S0044453721110145
346. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96, № 2. С. 155. DOI: 10.31857/S0044453722020169

347. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Thermochim. Acta*. 2020. Т. 690. С. 178654. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178654
348. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A., Santra S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Sharutin V.V., Ranu B.C. // *Green Chem.* 2022. Т. 24, № 6. С. 2429. DOI: 10.1039/x0xx00000x
349. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A., Valieva M.I., Nikonov I.L., Taniya O.S., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Potapova A.P., Novikov A.S., Sharutin V.V., Chupakhin O.N. // *Molecules*. 2022. Т. 27, № 24. С. 8867. DOI: 10.3390/molecules27248867
350. Раджакумар К., Шарутин В.В., Адонин С.А. и др. // *Журн. структ. химии*. 2022. Т. 63, № 4. С. 504. DOI: 10.26902/JSC\_id90869
351. Раммохан А., Штайц Я.К., Ладин Е.Д., Криночкин А.П., Слепухин П.А., Шарутин В.В. и др. // *Журн. общ. химии*. 2023. Т. 93, № 2. С. 200. DOI: 10.31857/S0044460X23020051
352. Штайц Я.К., Ладин Е.Д., Шарутин В.В. и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2023. Т. 15, № 2. С. 82. DOI: 10.14529/chem230207
353. Rajakumar K., Sharutin V.V., Zherebtsov D.A. et al. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2023. Т. 15, № 2. С. 125. DOI: 10.14529/chem230212
354. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2024. Т. 16, № 1. С. 143. DOI: 10.14529/chem240111

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 10 июня 2024 г.  
The article was submitted 10 June 2024.*