

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ МЕТОДОМ ЯМР

**А.В. Гушчин<sup>✉</sup>, Д.А. Хотина, Е.В. Кипелкин, В.Р. Вахитов, М.В. Запевалова**  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
<sup>✉</sup> gushchin4@yandex.ru

**Аннотация.** Работа направлена на получение оксида три-пара-толилсурьмы, являющегося аналогом  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , хорошо известного и широко применяемого в качестве катализатора различных процессов синтеза органических, высокомолекулярных соединений. Оксид три-пара-толилсурьмы, выделенный в твердом виде после реакции щелочного гидролиза  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  в хлороформе, или реакции окисления  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  трет-бутилгидропероксидом в ТГФ, представляет смесь трех различных форм, которые различаются положением сигналов протонов пара-толильных групп. Оксид три-пара-толилсурьмы, полученный по реакции окисления  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  трет-бутилгидропероксидом в  $\text{CDCl}_3$  представляет собой в зависимости от времени смесь сначала двух, затем трех таких же форм. Соотношение различных форм  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  зависит от условий синтеза. Нагревание  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  при 120 °С приводит к перераспределению соотношения форм в сторону более устойчивых форм. Повышение температуры до 200 °С приводит к деструкции  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ . Действие дихлоруксусной кислоты на полученный  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  при комнатной температуре приводит к  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ , и активность трех форм различается. Щелочной гидролиз  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  при комнатной температуре приводит к образованию  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , который при нагревании с уксусной кислотой ацилируется до  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  через промежуточное образование  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ .

**Ключевые слова:** оксид три-пара-толилсурьмы, три-пара-толилсурьма, диацетат три-пара-толилсурьмы, ЯМР

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект FSWR-2023-0025).

**Для цитирования:** Исследование некоторых реакций образования оксида три-пара-толилсурьмы методом ЯМР / А.В. Гушчин, Д.А. Хотина, Е.В. Кипелкин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 14–26. DOI: 10.14529/chem260102

Original article  
DOI: 10.14529/chem260102

## INVESTIGATION OF SOME FORMATION REACTIONS OF TRI-PARA-TOLYLANTIMONY OXIDE BY THE NMR METHOD

**A.V. Gushchin<sup>✉</sup>, D.A. Khotina, E.V. Kipelkin, V.R. Vakhitov, M.V. Zapevalova**  
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia  
<sup>✉</sup> gushchin4@yandex.ru

**Abstract.** The study is aimed at obtaining tri-para-tolylantimony oxide, which is an analog of  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , a well-known and widely used catalyst for various synthesis processes of organic, macromolecular compounds. Tri-para-tolylantimony oxide, isolated in solid form after the alkaline hydrolysis reaction of  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  in chloroform, or the oxidation reaction of  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  with *tert*-butyl hydroperoxide in THF, is a mixture of three different forms that differ in the position of proton signals of the *para*-tolyl groups. Tri-para-tolylantimony oxide obtained by the oxidation reaction of  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  with *tert*-butyl hydroperoxide in  $\text{CDCl}_3$  is a mixture of the first two, then three of the same forms, depending on time. The ratio of different forms of  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  depends on synthesis conditions. Heating  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  at 120 °C leads to redistribution of the form ratio towards more stable forms. An increase in temperature up to 200 °C leads to destruction of  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ . The effect of dichloroacetic acid on the resulting  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  at room temperature leads

to  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ , and activity of three forms differs. Alkaline hydrolysis of  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  at room temperature leads to formation of  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , which is acylated to  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ , when heated with acetic acid, through the intermediate formation of  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ .

**Keywords:** tri-*para*-tolylantimony oxide, tri-*para*-tolylantimony, tri-*para*-tolylantimony diacetate, NMR.

**Acknowledgments.** The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state assignment (project FSWR-2023-0025).

**For citation:** Gushchin A.V., Khotina D.A., Kipelkin E.V., Vakhitov V.R., Zapevalova M.V. Investigation of some formation reactions of tri-*para*-tolylantimony oxide by the NMR method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):14–26. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260102

Памяти академика  
Григория Алексеевича Разуваева  
посвящается

## Введение

Работа посвящается памяти академика РАН Григория Алексеевича Разуваева (23.08.1895–12.02.1989), который всю жизнь самоотверженно трудился над развитием химии элементоорганических соединений непереходных и переходных металлов, создал известную в мире школу нижегородских химиков-элементооргаников, насчитывающую сегодня сотни докторов и кандидатов наук. В 2025 году отмечается 130 лет со дня его рождения. Он проявил себя выдающимся организатором науки. С 1946 года, когда он появился на Нижегородской земле, Г.А. Разуваев возглавлял НИИ химии Горьковского государственного университета (1956–1962), кафедру органической химии ГГУ (1946–1971), академическую лабораторию стабилизации полимеров (1966), Институт химии Академии наук СССР (1969), затем Институт металлоорганической химии РАН (1988), носящий с 2013 г. его имя. Долгим и блестящим был его путь в химии, открытия его в области элементоорганической, координационной, органической химии и химии высокомолекулярных соединений принесли славу нижегородской земле и отечественной химии. Обладая поразительным научным чутьем и широчайшими познаниями в разных отраслях химии, Г.А. Разуваев часто оказывался первым в открытии новых веществ и закономерностей, которые постепенно легли в основу создания современных материалов. Одной из крупинок его достижений явилась реакция окисления трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом до оксида трифенилсурьмы, простого и одновременно сложного и загадочного вещества, которому посвящена эта статья.

Оксид трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  представляет большой интерес для химии элементоорганических, органических, координационных и высокомолекулярных соединений. Он применяется в качестве компонента катализатора каталитического крекинга тяжелых углеводородов с образованием бензина [1, 2], катализатора олиго- и полимеризации этиленоксида и пропиленоксида [3, 4], стирола и ненасыщенных полиэфиров [5], ряда процессов конденсации, таких как получение полиэтилентерефталата [6, 7], конденсация 2-аминоспиртов с  $\text{CO}_2$  до 2-оксазолидинонов [8], ацилирование аминов кислотами до амидов и дипептидов [9], превращение изоцианатов в карбодимиды [10], получение 1,3-тиазолин-2-тионов и *N,N*-диалкилтиомочевин на основе гидроксидитиокарбаминовых кислот [11], конверсия тиогликолевых кислот в *Sb*, *S*-содержащие гетероциклы [12], получение циклических карбонатов на основе алкилзамещенных этиленоксидов и  $\text{CO}_2$  [13]. Каталитическая система  $\text{Ph}_3\text{SbO}/\text{P}_4\text{S}_{10}$  позволяет осуществлять взаимодействие  $\text{CO}_2$  с аминами с выделением *N,N*-диалкилмочевин [14],  $\text{CO}_2$  с диаминами с образованием *N*-алкилмочевин [12], ацилирование аминов до амидов [15], ацилирование спиртов до сложных эфиров [16], превращение аминокислот в дипептиды [11], карбоновых кислот в тиокарбоновые *S*-кислоты [17]. Малые добавки  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  в полипропилене, нейлоне-6, полистироле стабилизируют термоокислительную деструкцию указанных полимеров, и проявляют синергизм с фенольными антиоксидантами [18]. В стехиометрических количествах  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  использован в синтезе моно- и полициклических полиоксометаллатов, содержащих звенья  $\text{SbOCS}$  [12] и  $\text{SbOCP}$  [19], он способен окислять триэтиламин до диэтиламина и ацетальдегида в условиях УФ-облучения в присутствии  $\text{TiO}_2$  [20]. Столь широкое применение обусловлено достаточно высокой полярностью и реакционной способно-

стью связи Sb-O в молекуле Ph<sub>3</sub>SbO, высокой стабильностью фрагмента Ph<sub>3</sub>Sb(V) и простотой получения этого вещества.

Синтез оксида трифенилсурьмы Разуваевым Г.А. и сотрудниками кафедры органической химии ГГУ им. Н.И. Лобачевского проведен по реакции окисления трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в бензоле при комнатной температуре, выделив Ph<sub>3</sub>SbO (94 %, т. пл. 219 °С), и *t*-BuOH (95 %) [21]:



Относительно пути протекания этой реакции авторы приняли предложенную ранее схему действия *t*-BuOOH на алкильные соединения Alk<sub>3</sub>Sb (Alk = Me, Et), включающую нуклеофильную атаку пероксида атомом Sb(III), промежуточное образование ионной пары [Alk<sub>3</sub>SbOH<sup>+</sup> *t*-BuO<sup>-</sup>] и депротонирование стибониевого катиона *трет*-бутилат анионом [22]. В 1975 году в работе Niatt реакция Ph<sub>3</sub>Sb с *t*-BuOOH проведена в этаноле и гексане, указано полимерное строение Ph<sub>3</sub>SbO, проведено сопоставление скорости реакции пероксидного окисления аналогов Ph<sub>3</sub>M до Ph<sub>3</sub>MO (M = P, As, Sb) УФ-спектрофотометрией [23]. Позднее в работе Shulman кинетика подобных реакций изучена полярографическим методом в смеси бензола и метанола без выделения образующихся оксидов [24]. В 2015 г. в исследовании Шарутина кристаллический димерный (*p*-Tol<sub>3</sub>SbO)<sub>2</sub> синтезирован взаимодействием *p*-Tol<sub>3</sub>SbO и *t*-BuOOH в эфире при комнатной температуре [25].

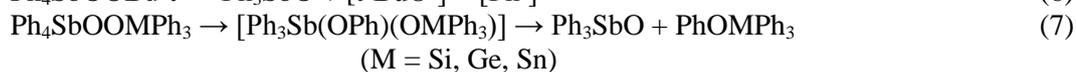
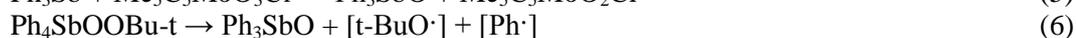
Пероксид водорода в растворе ацетона легко окисляет Ph<sub>3</sub>Sb до Ph<sub>3</sub>SbO при до 0–5 °С по уравнению



В 1962 г. в работе Monagle сообщил о получении таким образом Ph<sub>3</sub>SbO с т. пл. 249–251 °С, причем первоначально образующийся в растворе ацетона Ph<sub>3</sub>Sb(OH)<sub>2</sub> необходимо дегидратировать нагреванием в кипящем бензоле с азеотропной отгонкой воды [10]. Однако в 1966 г. Briles воспроизвел данную методику и обнаружил, что продукт в уксуснокислой среде окисляет KI до I<sub>2</sub> и допустил присутствие в продукте примеси непрореагировавшего пероксида [26], привел аналогичные сообщения о возможной примеси пероксида в продукте Ph<sub>3</sub>SbO от Nerdel [27–29]. В 1972 г. в работе Venezky использовали ИК-, рамановскую, ЯМР-спектроскопию, количественный анализ растворимости в органических растворителях, масс-спектрометрию, ДТА, ТГ, рентгенофазовый анализ порошков, сравнили образцы Ph<sub>3</sub>SbO, полученные различными методами, и подтвердили полимерное строение продукта с невысокой степенью полимеризации [30]. В 1986 г. Bordner установил закономерность, что оксид трифенилсурьмы, полученный в ацетоне с применением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, имеет хорошую растворимость и низкую т. пл. 165–167 °С, кристаллизуется из ацетона с захватом 1 молекулы растворителя в форме 3,3-дигидро-5,5-диметил-3,3,3-трифенил-1,2,4,3-триоксастиболана (РСА), однако при промывании продукта другими растворителями (бензол, толуол, ксилол, ССl<sub>4</sub>, СНCl<sub>3</sub>), при перекристаллизации происходят существенные изменения в оксиде, потеря включенного ацетона. При азеотропной отгонке воды с бензолом в течение 3 ч получается полимерный продукт с высокой т. пл. 280–285 °С, но накладывается частичное разложение продукта с потерей фенильной группы, о чем свидетельствует понижение содержания углерода. Интересно, что если не охлаждать реакционную смесь Ph<sub>3</sub>Sb и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ацетоне, или заменить ацетон на этанол или ацетонитрил, то сразу образуется аморфный полимерный Ph<sub>3</sub>SbO [31]. В 1996 г. опубликована работа Carmalt, в которой методом рентгеновской порошковой дифракции EXAFS установлено, что высокоплавкий полимерный оксид, полученный с применением пероксида водорода и других реакций, характеризуется тригонально-бипирамидальной координацией центрального атома сурьмы [32].

Известны и другие реакции окисления Ph<sub>3</sub>Sb, приводящие к получению Ph<sub>3</sub>SbO. Пероксида сульфат калия в водном ацетонитриле дает Ph<sub>3</sub>SbO, который не плавится до 280 °С и соответствует полимерному продукту окисления Ph<sub>3</sub>Sb пероксидом водорода [33]. При использовании оксида Se(IV) получается Ph<sub>3</sub>SbO с т. пл. 209 °С, после очистки от малой примеси одновременно образующегося Ph<sub>3</sub>SbSe [34]. Пероксокомплекс пентаметилциклопентадиенилмолибдена восстанавливается трифенилсурьмой [35]. Работами Г.А. Разуваева установлено, что *трет*-бутилперокситетрафенилсурьма разлагается под действием УФ до Ph<sub>3</sub>SbO и продуктов превращений высвобождающихся фенильного и *трет*-бутоксидного радикалов [36]. В отличие от этого

биэлементоорганические пероксиды кремния, германия и олова  $\text{Ph}_4\text{SbOOMPh}_3$  претерпевают молекулярное термическое разложение при 100 °С до  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  и феноксипроизводных этих элементов, причем на промежуточной стадии происходит перегруппировка пероксида в феноксипроизводное трифенилсурьмы [36].



Гидрокситетрафенилсурьма разлагается при нагревании в течение 4 дней при 70–80 °С в ксилоле в атмосфере аргона в отсутствие света с образованием  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  (т. пл. 221,5–222 °С, выход 90 %) и бензола [26].



Метоксипроизводное тетрафенилсурьмы, как показано в 1968 г. в работе Doak, в тех же условиях, что и  $\text{Ph}_4\text{SbOH}$  (ксилон, 80 °С), разлагается до оксида трифенилсурьмы (т. пл. 221,5–222 °С) и бензола. Авторы подтвердили этот факт результатами разложения целого ряда аналогов  $\text{Ph}_4\text{SbOR}$  (R = Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu, *t*-Bu), и во всех случаях характеристики выделенного  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  совпадали. Схема реакции и другие продукты распада авторами не обсуждались [37]. В 1969 г. в работе McEwen была предложена альтернативная интерпретация этой реакции, включающая стадии гидролиза легкогидролизующихся алкоксидов сурьмы. Согласно предположению McEwen первоначально метоксид  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  подвергается алкоголизу кипящим метанолом до диметоксида  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$ , который затем гидролизуеться с образованием  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  по уравнениям (9), (10). Возможность превращения  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  в  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$  доказана McEwen в условиях длительного нагревания  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  в кипящем метаноле. Согласно другому предположению McEwen, возможно, что  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  первоначально гидролизуеться до  $\text{Ph}_4\text{SbOH}$  по уравнению 11, а последний разлагается на бензол и  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  по уравнению (8) [38].



Несмотря на эти логичные предположения, сам метоксид  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  способен распадаться до  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , и это подтверждено в последующей работе Bordner и Doak, которые воспроизвели данный процесс распада  $\text{Ph}_4\text{SbOMe}$  в условиях, исключающих присутствие влаги [31].

В 1976 г. в работе Пинчук описано получение кристаллического  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  по реакции обмена между имидом сурьмы и бензальдегидом по уравнению (12). Продукт с т. пл. 220–221 °С имел димерное строение, что подтверждено эбулиоскопическим определением молярной массы в кипящем бензоле ( $M_r = 780$ ) и дихлорэтано (705) [39].



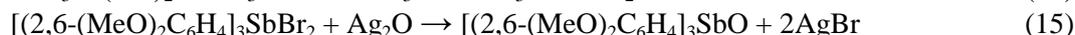
Оксид трифенилсурьмы можно получать щелочным гидролизом дигалогенидов трифенилсурьмы. В работе Venezky 0,2-молярный спиртовой раствор щелочи прибавлялся к раствору дигалогенидов трифенилсурьмы до щелочной среды по pH-метру, растворители частично удаляли, добавляли избыток воды, выпавший  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  промывали водой, сушили и прогревали при 150 °С до исчезновения сигналов гидрокси-групп в ИК-спектре. Несмотря на простоту синтеза авторами отмечено необъяснимое существенное расхождение характеристик  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , полученного в одинаковых условиях из дихлорида или дибромидом трифенилсурьмы по т. пл., ДТА, масс-спектрометрии, порошковой рентгеновской дифракции. Интересно, что в масс-спектре оксида зафиксированы сигналы  $m/z = 368$  и 370, и они интерпретированы не как молекулярные ионы мономерного  $\text{Ph}_3\text{SbO}^+$ , а как продукты фрагментации малостабильного иона  $\text{Ph}_6\text{Sb}_2\text{O}_2^+$  [31].



Имеются сообщения других авторов, подтверждающие ограниченность данной реакции как синтетического подхода к синтезу  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  [10, 27, 40]. В работе Bernstein гидролиз  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2$  проводили кипящей водой, в том числе  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , без использования щелочи в течение нескольких дней, и методом ИК подтверждено отсутствие мономерной формы  $\text{Ph}_3\text{Sb}=\text{O}$  [41].

Диметокситрифенилсурьма легко гидролизуется влажным ацетоном по уравнению (10) с образованием оксида трифенилсурьмы с т. пл. 221,5–222 °С [42, 26].

Если в *орто*-положение фенильных колец трифенилсурьмы ввести объемные заместители, то свойства сурьмаорганического соединения изменяются, реакционная способность уменьшается из-за пространственного экранирования центрального атома металла, ослабляются межмолекулярные взаимодействия, ассоциация. Тримезитилсурьма в отличие от трифенилсурьмы окисляется пероксидом водорода с образованием стабильной мономерной дигидрокситримезитилсурьмы, как показано в работе Huber. Только при добавлении сильной бензолсульфоновой кислоты отщепляется вода и выделяется мономерный кристаллический комплекс  $\text{Mes}_3\text{SbO}\cdot\text{HO}_3\text{SPh}$  по уравнению (14), подтвержденный результатами РСА, аналогичный комплекс дает трифтометансульфокислота, хотя он не кристаллизуется [43]. Мономерным является оксид *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы, полученный из дибромид триарилсурьмы и оксида серебра в диметилсульфоксиде (уравнение (15)) в работе Егоровой, его кристаллическое строение изучено методом РСА [44]. При наличии только одного заместителя в орто-положении фенильной группы соответствующий оксид триарилсурьмы устойчив только в димерной форме. Например, дихлорид *трис*(2-метоксифенил)сурьмы при действии *трет*-бутилата калия и затем воды превращается в димерный (РСА) оксид триарилсурьмы по уравнению (16) [45]. Три-*орто*-толилсурьма при окислении пероксидом водорода превращается в димерный (РСА) оксид  $\text{Sb(V)}$  по уравнению (17) [44]. (Оксиди-2,1-фенилен)(2-феноксифенил)сурьма окисляется кислородом воздуха в смеси дихлорметана и петролейного эфира в димерный (РСА) оксид по уравнению (18) [46].



Итак, к настоящему времени известно много способов получения оксида трифенилсурьмы, продукты разных синтезов анализировались физико-химическими методами анализа в различных мировых центрах. В случаях, когда удалось вырастить кристаллы и сделать рентгеноструктурный анализ, установлено димерное строение  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ . Однако в большинстве экспериментов продукт был аморфным, плохо растворимым, имеющим полимерное либо олигомерное строение  $(\text{Ph}_3\text{SbO})_n$  и высокую т. пл. с разложением. Все исследователи заключили, что  $\text{Ph}_3\text{Sb}=\text{O}$  не может существовать в мономерной форме в отличие от аналогов фосфора и мышьяка. Лишь в одной работе лаборатории McEwen определение молярной массы парофазной осмометрией в бензоле для  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , полученного термолизом  $\text{Ph}_4\text{SbOH}$  в ксилоле, показало значение 367, что соответствует расчетному значению для  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  (369) [47].

Степень полимеризации может влиять на реакционную способность оксида трифенилсурьмы. Так, в работе Nomiga проанализирована каталитическая активность  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , полученного разными методами, в реакции полимеризации этиленоксида [4]. Авторами установлено, что полимерный аморфный высокоплавкий  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , синтезированный из  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [30], обеспечивает очень высокую скорость реакции, но требуется значительный индукционный период 50 ч, в отличие от этого низкомолекулярный низкоплавкий  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , полученный из  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  и *t*-BuOOH [21] или гидролизом  $\text{Ph}_3\text{Sb(OEt)}_2$  [4], малоактивен (скорость примерно в 100 раз ниже), но работает без индукционного периода. Nomiga нашел эффективные добавки, обеспечивающие уменьшение индукционного периода в первом случае и ускорение реакции во втором случае. В отдельных работах найдены пути изменения степени олигомеризации  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  как в меньшую, так и в большую сторону с применением фенилфосфиновой, дифенилфосфиновой [19] и нитрофенилсульфоновых [48] кислот, которые деполимеризуют  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  до димерных или тримерных фрагментов и встраиваются по краям молекулы. Кислоты Льюиса также деполимеризуют димерный  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  [49].

Целью настоящей работы было исследование оксида три-пара-толилсурьмы методом ЯМР. В многочисленных работах, посвященных  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , почти не исследовались ЯМР-спектры этих соединений, это объясняется низкой информативностью мультиплетных сигналов фенильных протонов, находящихся в области 7,28–7,68 м. д. (растворитель –  $\text{CCl}_4$ ) [26, 30].

### Экспериментальная часть

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$**  получены на спектрометре Agilent DD2 400.

**Трет-бутилгидропероксид** получали из коммерческого 70%-ного водного раствора: сушили над безводным  $\text{MgSO}_4$  с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Концентрация трет-бутилгидропероксида составила 99 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,23 (s, *t*-Bu).

**Трифенилсурьма** получена по методике [50]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,44 (m, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,33 (m, 9H, *m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Дибромид трифенилсурьмы** получен по методике [50]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,22 (m, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,48 (m, 9H, *m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Три-пара-толилсурьма** получена по методике [50]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,36 (d,  $J = 7,7$  Hz, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,16 (d,  $J = 7,9$  Hz, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,36 (s, 9H).

**Диацетат три-пара-толилсурьмы** получен по методике [51]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,87 (d,  $J = 8,1$  Hz, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,29 (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,39 (s, 9H,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 1,83 (s, 6H, AcO).

**Тримезитилсурьма** получена по методике [50]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,83 (s, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,29 (s, 18H, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,27 (s, 9H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 144,90 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 137,93, 136,78, 128,97 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 25,46 (2- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ), 21,02 (4- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ).

**Дихлорид тримезитилсурьмы.** К раствору 1,198 г (0,0025 моль)  $\text{Me}_3\text{Sb}$  в 12,5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли по каплям раствор 0,2 мл  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (0,0025 моль) в 2,5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и оставляли в темноте на 45 мин. Окончание реакции было установлено методом ТСХ по отсутствию  $\text{Me}_3\text{Sb}$ . Полученный  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  перекристаллизовывали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и гексана (1:4), выход 91 %,  $m = 1,25$  г, т. пл. 250 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,00 (s, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,66 (s, 18H, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,31 (s, 9H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ).

**Реакция дибромид трифенилсурьмы со щелочью в  $\text{CHCl}_3$ .**  $\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$  0,513 г (1 ммоль) растворяли в 8 мл  $\text{CHCl}_3$ , прибавляли 1 мл воды, 40 мл 0,1-молярного раствора NaOH, перемешивали 30 мин при 20 °С, органический слой отделяли, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняли при пониженном давлении, получали 0,332 г  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  (90 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,23 (m), 7,99 (d,  $J = 6,9$  Hz), 7,77 (d,  $J = 6,6$  Hz), 7,64 (m), 7,51 (m), 7,37 (m).

**Реакция трифенилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в ТГФ.**  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  1,589 г (4,5 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ, прибавляли *t*-BuOOH 4,5 ммоль, оставляли при 20 °С в отсутствие света на 48 ч, растворитель отгоняли при пониженном давлении, твердый остаток промывали петролейным эфиром 3 раза по 5 мл, получали 1,46 г  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  (88 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,22 (m), 7,98 (d,  $J = 7,6$  Hz), 7,76 (d,  $J = 6,7$  Hz), 7,66 (m), 7,50 (m), 7,37 (m).

**Реакция диацетата три-пара-толилсурьмы со щелочью в  $\text{CHCl}_3$ .** *p*-Tol<sub>3</sub>Sb(OAc)<sub>2</sub> 0,128 г (0,25 ммоль) растворяли в 2 мл  $\text{CHCl}_3$ , прибавляли 1 мл воды, 5,4 мл 0,1-молярного раствора NaOH, перемешивали 30 мин при 20 °С, органический слой отделяли, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель испаряли при 20 °С, получали 0,093 г *p*-Tol<sub>3</sub>SbO (90 %), т. пл. 243 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,0$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,8$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,55 (d,  $J = 6,9$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,17 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,8$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  формы А), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А).

Продукт *p*-Tol<sub>3</sub>SbO 0,053 г нагревали с 0,4 г ледяной уксусной кислоты 30 мин при 40 °С, отгоняли кислоту при пониженном давлении при 40 °С, получали твердый *p*-Tol<sub>3</sub>Sb(OAc)<sub>2</sub>, содержащий остаточную AcOH. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,86 (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,28 (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,38 (s, 9H,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 2,17 (s, AcOH), 1,82 (s, 6H, AcOSb). Сигнал 2,17 (s, AcOH) подтвержден специальным опытом с добавлением AcOH. По данным [52]  $\delta = 2,10$  м. д.

**Реакция три-пара-толилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в ТГФ.**  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  1,778 г (4,5 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ, прибавляли  $t\text{-BuOOH}$  4,5 ммоль, оставляли при 20 °С в отсутствие света на 72 ч, растворитель отгоняли при пониженном давлении, твердый остаток промывали петролейным эфиром 3 раза по 5 мл, получали 1,32 г  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  (72 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,56 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,18 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 3,75 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,86 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ).

Навеску твердого продукта  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  0,2 г нагревали в бюксе 10 ч при 120 °С, перемешивали, отбирали пробу 0,03 г на анализ. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,56 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,18 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 3,75 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,86 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ).

Оставшийся твердый продукт  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  0,197 г нагревали в бюксе дополнительно 72 ч при 120 °С, перемешивали, отбирали пробу 0,03 г на анализ. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,56 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,18 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 3,75 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,86 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  ТГФ).

Навеску твердого продукта  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  0,5 г нагревали в бюксе 9 ч при 200 °С, перемешивали полученный коричневый порошок, анализировать методом ЯМР не удалось.

**Реакция три-пара-толилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в  $\text{CDCl}_3$ .**  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  0,288 г (0,073 ммоль) растворяли в 1 мл  $\text{CDCl}_3$ , прибавляли  $t\text{-BuOOH}$  0,073 ммоль, выдерживали при 20 °С и проводили мониторинг методом ЯМР через разные промежутки времени.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси через 2,5 ч (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,28 (s,  $t\text{-Bu}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси через 96 ч (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,54 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,17 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,28 (s,  $t\text{-Bu}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси через 268 ч (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,08 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,64 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,54 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,31 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,17 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,15 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,36 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,34 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,28 (s,  $t\text{-Bu}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси через 268 ч, после добавления в ЯМР ампулу 0,037 ммоль  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,96 (d,  $J = 8,1$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,89 [d,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 7,58 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,48 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 7,36 [d,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 7,33 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы В), 7,25 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы Б), 7,09 (d,  $J = 7,7$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$  формы А), 2,42 [s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 2,39 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы В), 2,38 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы Б), 2,37 (s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$  формы А), 1,28 (s,  $t\text{-Bu}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси через 268 ч, после добавления в ЯМР ампулу 0,219 ммоль  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,88 [d,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 7,36 [d,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 2,41 [s,  $\text{MeC}_6\text{H}_4$   $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ ], 1,28 (s,  $t\text{-Bu}$ ).

**Реакция дихлорида тримезитилсурьмы со щелочью.** К раствору 0,1 г  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  (0,18 ммоль) в 3 мл хлороформа по каплям добавляли 7,4 мл 0,0976М NaOH (0,72 ммоль). Отделяли органический слой и сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания растворителя получали 0,066 г бесцветного кристаллического  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ . Выход 71 %, т. пл. 196–202 °С, что со-

ответствует данным [43]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.97 (s, 6H), 2.57 (s, 18H), 2.31 (s, 9H), 1.15 (br).

**Реакция дигидроксида тримезитилсурьмы с уксусной кислотой при 50 °С.** Раствор 0,05 г (0,1 ммоль)  $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$  в 1 мл  $\text{AcOH}$  нагревали 5 мин при 50 °С, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, отгоняли  $\text{AcOH}$  при пониженном давлении на теплой водяной бане. Получили смесь  $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$  (2:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,98 [s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ ], 6,96 [s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$ ], 2,51 [s, 2- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ , 2- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$ ], 2,31 [s, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ ], 2,30 [s, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$ ], 1,93 [s,  $(\text{AcO})_2\text{SbMes}_3$ ], 1,74 [s,  $(\text{AcO})(\text{OH})\text{SbMes}_3$ ].

**Реакция дигидроксида тримезитилсурьмы с уксусной кислотой при 100 °С.** Раствор 0,05 г (0,1 ммоль)  $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$  в 0,5 мл  $\text{AcOH}$  нагревали 2,5 ч при 100 °С, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, отгоняли  $\text{AcOH}$  при пониженном давлении на теплой водяной бане. Получили 0,039 г  $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,95 [s, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ], 2,52 [s, 18H, 2- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ], 2,30 [s, 9H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2$ ], 1,88 [s, 6H,  $\text{AcOSb}$ ].

### Обсуждение результатов

Для исследования нами использован  $\text{Ph}_3\text{SbO}$ , синтезированный щелочным гидролизом  $\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$  водным раствором  $\text{NaOH}$  по уравнению (13). В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре полученного соединения, снятого в  $\text{CDCl}_3$ , присутствовали интенсивный мультиплет *мета*- и *пара*-протонов 7,37 м. д., дублет *орто*-протонов 7,76 м. д., а также значительное количество других сигналов меньшей интенсивности в широком интервале 7,20–8,25 м. д. Данные ЯМР спектра приведены в приложении к статье. Естественно было предположить наличие в  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  примеси исходного  $\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$ , однако против этого свидетельствует отсутствие мультиплета *мета*- и *пара*- протонов Ph групп 7,48 м. д. [32].

Также  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  получен нами по известной реакции  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  и *t*-BuOOH с применением в качестве растворителя ТГФ. В ЯМР спектре продукта аналогично предыдущему опыту кроме указанных двух сигналов при 7,37; 7,77 м. д. присутствовало значительное количество других пиков малой интенсивности в широком интервале 7,20–8,25 м. д. Примеси непрореагировавшей трифенилсурьмы не было, об этом свидетельствовало отсутствие мультиплета *орто*-протонов 7,45 м. д.

В дальнейшей работе мы перешли с  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  на *p*- $\text{ToI}_3\text{SbO}$ , который по строению аналогичен [25], но выгодно отличается простотой  $^1\text{H}$  ЯМР спектра. *Пара*-толильная группа в *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}$  проявляется одним синглетом метильных протонов 2,36 м. д. и двумя хорошо разрешенными дублетами протонов в положениях 3 и 2 ароматического кольца, на 7,16 и 7,36 м. д., соответственно.

Мы проанализировали спектр продукта щелочного гидролиза диацетата три-*пара*-толилсурьмы (уравнение (13)) в области 2,3–2,4 м. д., где находятся сигналы метильных протонов *пара*-толильной группы, связанной с атомом сурьмы. Ожидалось, что синглетный сигнал 2,39 м. д. исходного *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  исчезнет, однако мы обнаружили три синглета на 2,34, 2,36 и 2,39 м. д. с интенсивностями в соотношении 0,63:0,17:0,20 (таблица 1, оп. 1). Каждому из трех синглетов 2,34, 2,36 и 2,39 м. д. соответствовала пара дублетов (7,15 и 7,64; 7,17 и 7,55; 7,31 и 8,08 м. д., соответственно), причем соотношение интенсивности синглета и соответствующих ему 2 дублетов была равна 9:6:6, как и должно быть по количеству протонов. В спектре отсутствовал дублет *мета*-протонов толильных групп 7,28 м. д., это показало, что исходный *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  прореагировал полностью, а сигнал 2,39 м. д. принадлежит одной из 3 образовавшихся форм *p*- $\text{ToI}_3\text{SbO}$  после гидролиза по уравнению (13).

Нами показано, что все три формы *p*- $\text{ToI}_3\text{SbO}$  превращаются в *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  при нагревании с избытком  $\text{AcOH}$ :



Высушенный при пониженном давлении при нагревании на теплой водяной бане твердый продукт ацилирования по ЯМР-спектру представлял собой *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ , включающий остаточную уксусную кислоту, идентифицированную по синглету 2,17 м. д.

Нами также синтезирован  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  окислением три-*пара*-толилсурьмы гидропероксидом *трет*-бутила в ТГФ. У полученного твердого продукта в спектре ЯМР тоже наблюдались три синглета толильных метилов 2,34; 2,36; 2,39 м. д. с интенсивностями в отношении 0,52:0,24:0,24, что близко к результату у оксида, полученного щелочным гидролизом  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  (табл. 1, оп. 1, 2).

Таблица 1

Соотношение изомерных форм А-В оксида  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$

№ оп.	Исходные реагенты для синтеза	Дополнительные условия	А <sup>1</sup>	Б <sup>2</sup>	В <sup>3</sup>
1	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2, \text{NaOH}$	–	0,63	0,17	0,20
2	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	–	0,52	0,24	0,24
3	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	120 °С, 10 ч	0,71	0,22	0,07
4	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	120 °С, 82 ч	0,78	0,15	0,07
5 <sup>4</sup>	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 2,5 ч	0,63	0	0,37
6 <sup>4</sup>	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 96 ч	0,32	0,38	0,30
7 <sup>4</sup>	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 268 ч	0,25	0,37	0,38

Примечание: <sup>1</sup> δ, м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,15 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,34 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me);

<sup>2</sup> δ, м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,17 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,36 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me);

<sup>3</sup> δ, м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,31 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,39 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me);

<sup>4</sup> Реакция в ЯМР-ампуле.

Установлено, что изменение температуры вызывает взаимное превращение указанных форм оксида. При выдерживании твердого  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  при 120 °С наблюдалось увеличение доли преобладающей формы А с 0,52 до 0,71 (10 ч) и 0,78 (82 ч) за счет медленного снижения доли формы Б с 0,24 до 0,22 и 0,15 и резкого падения содержания формы В с 0,24 до 0,07 (см. табл. 1, оп. 2–4). Нагревание твердой смеси оксидов при более высокой температуре (200 °С, 9 ч) привело к частичному разложению их с образованием сложной смеси продуктов, анализировать которую было затруднительно.

Нами также изучено взаимодействие  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  с *t*-BuOOH в дейтерохлороформе в ЯМР ампуле с периодическим мониторингом методом ЯМР. Через 2,5 ч после начала реакции вся  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  прореагировала, в спектре наблюдались сигналы только 2 форм образовавшегося  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  А и В в массовых долях 0,63 и 0,37, а форма Б отсутствовала. Через 96 ч уже появилась форма Б и содержание всех трех форм стало примерно одинаковым, 0,30–0,38. Через 268 ч основу смеси составляли формы Б и В (0,37–0,38), а доля формы А снизилась до 0,25 (см. табл. 1, оп. 5–7).

Ожидалось, что добавление к реакционной смеси дихлоруксусной кислоты приведет к ацилированию  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  с образованием карбоксилатных производных Sb(V). При использовании избытка кислоты (3 эквивалента) все формы  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  прореагировали и единственным продуктом стал  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$  (табл. 2, оп. 1, 3):

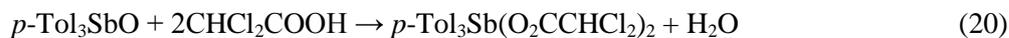


Таблица 2

Влияние добавки  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  на соотношение изомерных форм А-В оксида  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$

№ оп.	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , экв.	А <sup>1</sup>	Б <sup>2</sup>	В <sup>3</sup>	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$
1	0	0,25	0,37	0,38	0
2	0,5	0,14	0,34	0,29	0,23
3	3	0	0	0	1

Примечание: <sup>1</sup> δ, м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,15 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,34 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me);

<sup>2</sup> δ, м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,17 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,36 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me);

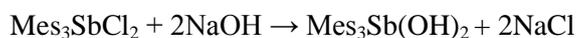
<sup>3</sup> δ, м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,31 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,39 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me).

Если же кислоту брали в недостатке (0,5 экв.), то не все формы  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  в равной мере подвергались ацилированию. По истечении 1,5 ч при комнатной температуре кислота прореагировала полностью, о чем свидетельствовало отсутствие сигнала свободной кислоты 5,9 м. д. Как видно из таблицы, кислота мало затронула оксид Б, доля его снизилась с 0,37 до 0,34, т. е. на 8 %.

Более выраженным оказалось действие кислоты на оксид В (снижение доли на 24 %). Наиболее активно прореагировал оксид А, его доля понизилась на 44 %. Продукт ацилирования  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$  получился с выходом 0,23 моль на 1 моль  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  (см. табл. 2, оп. 2).

В литературе нет сведений о реакции щелочного гидролиза дигалогенидов тримезитилсурьмы. Нами синтезирован дихлорид тримезитилсурьмы и исследовано взаимодействие его с водным раствором щелочи в условиях, применявшихся при получении оксида три-пара-толилсурьмы. Для получения  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  мы попытались воспользоваться реакцией прямого хлорирования  $\text{Me}_3\text{Sb}$  в  $\text{CHCl}_3$  при комнатной температуре, хорошо известной для различных стибиннов  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  [50], однако реакция прошла лишь частично, и чистый продукт не был выделен. Известны другие способы получения  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  окислением  $\text{Me}_3\text{Sb}$  под действием  $\text{PhICl}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [53, 54], а также одностадийной реакцией  $\text{Me}_3\text{Sb}$  с  $\text{Mg}$  в эфире [55]. Нами использован метод хлорирования  $\text{Me}_3\text{Sb}$  сульфурилхлоридом по аналогии с описанным ранее синтезом  $\text{Me}_3\text{BiCl}_2$  [56].

Синтезированный таким образом  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  обработан избытком щелочи при комнатной температуре, в результате чего получился  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , по анализам совпадающий с ранее полученным дигидроксидом тримезитилсурьмы по реакции окислительного присоединения пероксида водорода к  $\text{Me}_3\text{Sb}$  [57, 58]:



Таким образом, полученные результаты подтвердили, что пространственно затрудненным мезитильным производным  $\text{Sb}(\text{V})$  характерно образование дигидроксида, а не оксида, в отличие от пара-толильных соединений  $\text{Sb}(\text{V})$ .

Установлено, что  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$  при действии избытка уксусной кислоты ацилируется при температуре 100 °С за 2,5 ч до  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ . В более мягких условиях (50 °С, 5 мин) наряду с  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  образуется также  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ , соотношение продуктов составило 2:1, соответственно.

## Выводы

1. Оксид три-пара-толилсурьмы, выделенный в твердом виде после реакции щелочного гидролиза  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  в хлороформе, или реакции окисления  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  трет-бутилгидропероксидом в ТГФ, представляет смесь трех различных форм, которые различаются положением сигналов протонов пара-толильных групп: форма А [ $\delta$ , м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,15 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,34 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me)], форма Б [ $\delta$ , м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,17 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,36 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me)], форма В [ $\delta$ , м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,31 (d, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,39 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me)].

2. Оксид три-пара-толилсурьмы, полученный по реакции окисления  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$  трет-бутилгидропероксидом в  $\text{CDCl}_3$  представляет собой в зависимости от времени смесь двух (А, В) или трех таких же форм (А, Б, В).

3. Соотношение различных форм  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  зависит от условий синтеза.

4. Нагревание  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  при 120 °С приводит к перераспределению соотношения форм в сторону более устойчивых форм Б и В, повышение температуры до 200 °С приводит к деструкции  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ .

5. Действие дихлоруксусной кислоты на полученный  $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$  при комнатной температуре приводит к  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ , и активность трех форм различается: А > В > Б.

6. Щелочной гидролиз  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  при комнатной температуре приводит к образованию  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , который при нагревании с уксусной кислотой ацилируется до  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  через промежуточное образование  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ .

## Список источников

1. *Dwight L. McKay*. Passivation of metals contaminating a cracking catalyst with trihydrocarbylan-timony oxide and process for converting hydrocarbons: US Patent. 4,257,876; Filed: Nov. 2, 1979. Mar. 24, 1981.

2. *Dwight L. McKay*. Method for passivating contaminant metals on a cracking catalyst and cracking process. European Patent Applicaton. 0 051 689 A1; Filed: 10.11.80; Publ. 19.05.82. Bulletin 82/20.

3. *Nomura R., Hisada H., Ninagawa A. et al.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 135. DOI: 10.1002/marc.1980.030010301.
4. *Nomura R., Shiomura Y., Ninagawa A. et al.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 184. P. 1163. DOI:10.1002/macr.1983.021840605.
5. *Schnell H., Rudolph H., Reinking K.* Adducts of hydrogen peroxide and phosphine arsine, or stibine oxide as polymerization catalysts. Germany Patent DE1270816. Publication Date 1968-06-20.
6. *Carlson O.K., Hook M., Price J.A.* Organo-antimony oxides and sulfides as polycondensation catalysts. US Patent 3,415,787. Filed: Nov. 7, 1966, Ser. No. 592,3429.
7. *Maerov S.B.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. P. 4033. DOI: 10.1002/pol.1979.170171223.
8. *Nomura R., Baba A., Nomura R. et al.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985. V. 24. P. 239. DOI: 10.1021/i300018a013.
9. *Nomura R., Yamada Y., Matsuda H.* // Appl. Organomet. Chem. 1988. V. 2–6. P. 557. DOI: 10.1002/aoc.590020610.
10. *Monagle J.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27, No. 11. P. 3851. DOI: 10.1021/jo01058a022.
11. *Nomura R., Yamada Y., Matsuda H.* // Appl. Organomet. Chem. 1989. V. 3–4. P. 355. DOI: 10.1002/aoc.590030410.
12. *Nomura R., Yamamoto M., Matsuda H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1056. DOI: 10.1021/ie00066a002.
13. *Nomura R., Ninagawa A., Matsuda H.* // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3735. DOI: 10.1021/jo01307a002.
14. *Nomura R., Hasegawa Y., Ishimoto M. et al.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 7339. DOI: 10.1021/jo00052a060.
15. *Nomura R., Nakano T., Yamada Y. et al.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56, No. 12. P. 4076. DOI: 10.1021/jo00012a058.
16. *Nomura R., Miyazaki S.-I., Nakano T. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 1991. V. 5. P. 513. DOI: 10.1002/aoc.590050609.
17. *Nomura R., Miyazaki S.-I., Nakano T. et al.* // Chem. Ber. 1990. V. 123. P. 2081. DOI: 10.1002/cber.19901231023.
18. *Ohseki Takao, Watanabe Masahiko.* Oxidation-resistant polymers. Mitsubishi Rayon Co., Ltd. Japan, JP46022104 B 1971-06-23.
19. *Srungavruksham N.K., Baskar V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V.24. P. 4345. DOI: 10.1002/ejic.201300348.
20. *Somasundaram N., Srinivasan C.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61(8). P. 2895. DOI: 10.1021/jo951990n.
21. *Razuvaev G.A., Brilkina T.G., Krasilnikova E.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 1972. V. 40. P. 151. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87000-X.
22. *Davies A. G., Hook S. C. W.* // J. Chem. Soc (C). 1971. P. 1660. DOI: 10.1039/J39710001660.
23. *Hiatt R., McColeman C., Howe G.R.* // Can. J. Chem. 1975. V. 53. No. 4. P. 559. DOI: 10.1139/v75-077.
24. *Shulman J.I.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42, No. 24. P. 3970. DOI: 10.1021/jo00444a045.
25. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al.* // Bull. South. Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 23. DOI: 10.14529/chem150404.
26. *Briles George H., McEwen William E.* // Tetrahedron Lett. 1966. V. 7, No. 43. P. 5299. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)89274-1.
27. *Nerdel F., Buddrus J., Hoher K.* // Chem. Ber. 1964. V. 97. P. 124. DOI: 10.1002/cber.19640970117.
28. *Rieche A., Dahlmann J., List K.* // Liebigs Ann. Chem. 1964. V. 678. P. 167. DOI: 10.1002/jlac.19646780118.
29. *Rieche A., Dahlmann J., List K.* // Angew. Chem. 1961. V. 73, No. 14. P. 494. DOI: 10.1002/ange.19610731410.
30. *Venezky D. L., Sink C. W., Nevett B. A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1972. V. 35, No. 1. P. 131. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86891-6.
31. *Bordner J., Doak G. O., Everett T. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108, No. 14. P. 4206. DOI: 10.1021/ja00274a059.

32. Carmalt C.J., Crossley J.G., Norman N.C. *et al.* // Chem. Commun. 1996. No. 14. P. 1675. DOI: 10.1039/cc9960001675.
33. Srinivasan C., Pitchumani K. // International Journal of Chemical Kinetics. 1982. V. 14, No. 12. P. 1315. DOI: 10.1002/kin.550141204.
34. Mel'nikov N.N., Bokil'skaya M.S. // Russ. J. Gen. Chem. 1938. V. 8. P. 834.
35. Faller J.W., Yinong Ma. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 368. P. 45. DOI: 10.1016/0022-328X(89)80117-2.
36. Razuvaev G.A., Brilkina T.G. // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45, No. 12. P. 1135. DOI: 10.1070/RC1976v045n12ABEH002767.
37. Doak G.O., Long G.G., Leon D. // J. Organomet. Chem. 1968. V. 12. P. 443. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)88697-0.
38. McEwen W.E., Briles G.H., Giddings B.E. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91, No. 25. P. 7079. DOI: 10.1021/ja01053a031.
39. Pinchuk A.M., Kuplennik Z.I., Belaya Zh.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1976. V. 46. P. 2242.
40. Jensen K. A. // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1943. V. 250, No. 3–4. P. 257–267. DOI: 10.1002/zaac.19432500305.
41. Bernstein J., Halmann M., Pinchas S. *et al.* // J. Chem. Soc. 1964. V. 821, No. 157. DOI: 10.1039/jr9640000821.
42. Briles George H., McEwen William E. // Tetrahedron Lett. 1966. No. 42. P. 5191. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)89304-7.
43. Huber F., Westhoff T., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 323, No. 2. P. 173. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80366-2.
44. Egorova I. V., Zhidkov V. V., Grinishak I. P. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 11. P. 2484. DOI: 10.1134/S1070363216110141.
45. Matano Y., Nomura H., Hisanaga T. *et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 23, No. 23. P. 5471. DOI: 10.1021/om0494115.
46. Breunig H.J., Probst J., Ebert K.H. *et al.* // Chem. Ber./Recueil. 1997. V. 130. P. 959. DOI: 10.1002/cber.19971300724.
47. Schulz D.N., Mcewen W.E. Ph.D. Thesis, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, February. 1971.
48. Ruther R., Huber F., Preut H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1987. V.26, No. 9. P. 906. DOI: 10.1002/anie.198709061.
49. Kather R., Svoboda T., Wehrhahn M. *et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51, No. 27. P. 5932. DOI: 10.1039/C5CC00738K.
50. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
51. Gushchin A.V., Vakhitov V.R., Shatalin L.A. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2025. V. 95, No. 1, P. 96. DOI: 10.1134/S1070363224613267.
52. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. *et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 29, No. 9. P. 2176. DOI: 10.1021/om100106e.
53. Wenger J.S. Discovery and Investigation of the First Unsupported Monomeric Stibine Oxides: A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. University of California, Santa Cruz. 2024. 464 p.
54. Yang M., Gabbai F.P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 15. P. 8644. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00293.
55. Ates M., Breunig H.J., Soltani-Neshan *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 41, No. 3. P. 321. DOI: 10.1515/znb-1986-0305.
56. Matano Y., Nomura H., Suzuki H. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, No. 44. P. 10954. DOI: 10.1021/ja003623l.
57. Huber Wenger J.S., Weng M., George G.N. *et al.* // Nat. Chem. 2023. V. 15. P. 633. DOI: 10.1038/s41557-023-01160-x.
58. Wenger J.S., Johnstone T.C. // Chem. Commun. 2021. V. 57, No. 28. P. 3484. DOI: 10.1039/D1CC00619C.

**Гущин Алексей Владимирович** – доктор химических наук, профессор, профессор химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород. E-mail: gushchin4@yandex.ru

**Хотина Дарья Александровна** – студент химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: hotina2005@mail.ru

**Кипелкин Евгений Валерьевич** – студент химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; Нижний Новгород, Россия. E-mail: kipelkin\_e@mail.ru

**Вахитов Владислав Рустамович** – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: cj2001@mail.ru

**Запеевалова Мария Владимировна** – младший научный сотрудник химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: maria.1999.zapevalova@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 5 сентября 2025 г.*  
*The article was submitted 5 September 2025.*