

# ВЕСТНИК



**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

**2026  
Т. 18, № 3**

ISSN 2076-0493 (Print)  
ISSN 2412-0413 (Online)

**СЕРИЯ**

**«ХИМИЯ»**

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»**

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия и химия элементоорганических соединений. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями. В процессе издательской деятельности редколлегия журнала руководствуется международными правилами охраны авторского права, нормами действующего законодательства РФ, международными издательскими стандартами.

Основной целью журнала является пропаганда научных исследований, выполненных на высоком уровне, по разным отраслям химической науки и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

**Редакционная коллегия:**

**Шарутин В.В.**, д.х.н., проф. (*гл. редактор*);  
**Авдин В.В.**, д.х.н., проф. (*зам. гл. редактора*);  
**Рыбакова А.В.**, к.х.н., доцент (*отв. секретарь*)

**Редакционный совет:**

**Бамбуров В.Г.**, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН  
(Екатеринбург);  
**Барташевич Е.В.**, д.х.н., доцент;  
**Бузаева М.В.**, д.х.н., проф. (Ульяновск);  
**Винник Д.А.**, д.х.н., доцент;  
**Гарсия Х.Р.**, PhD, Full Prof. (Испания);

**Гущин А.В.**, д.х.н., проф. (Н. Новгород);  
**Манойлович Д.Д.**, PhD, Full Prof. (Сербия);  
**Поддельский А.И.**, д.х.н., проф.  
(Н. Новгород);  
**Русинов В.Л.**, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН  
(Екатеринбург);  
**Семенычева Л.Л.**, д.х.н., доцент (Н. Новгород);  
**Сенчурин В.С.**, д.х.н., доцент;  
**Смирнова Н.Н.**, д.х.н., проф. (Н. Новгород);  
**Шоич Нешо**, Full Prof. (Франция);  
**Шарутина О.К.**, д.х.н., проф.



# BULLETIN

OF THE SOUTH URAL  
STATE UNIVERSITY  
SERIES

2026  
Vol. 18, no. 3

“CHEMISTRY”

ISSN 2076-0493 (Print)  
ISSN 2412-0413 (Online)

---

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.  
Seriya “Khimiya”

---

## South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, physical chemistry and organometallic chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

### Editorial board

**Sharutin V.V.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*editor-in-chief*);

**Avdini V.V.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*deputy editor-in-chief*);

**Rybakova A.V.**, PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*executive secretary*)

### Editorial Council

**Bamburov V.G.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation;

**Bartashevich E.V.**, Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

**Buzayeva M.V.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

**Vinnik D.A.**, Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

**García J.R.**, PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo (Spain);

**Gushchin A.V.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

**Manojlovic D.D.**, PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

**Poddel'skiy A.I.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

**Rusinov V.L.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation;

**Semenycheva L.L.**, Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

**Senchurin V.S.**, Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

**Smirnova N.N.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

**Sojic Neso**, Full Professor, ENSCBP, University of Bordeaux (France);

**Sharutina O.K.**, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

## СОДЕРЖАНИЕ

### Химия элементоорганических соединений

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ШЕВЧЕНКО Д.П., Профессор В.В. Шарутин. Путь в химии .....                                                                                                                                                                                                                                | 5   |
| ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Строение комплексов платины $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ , $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ , $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$ ..... | 130 |
| ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., ШАРУТИНА О.К. Синтез и строение комплекса меди $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{O}_2\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....                                        | 138 |
| ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., КУДРЯШОВ М.В., СОМОВ Н.В. Синтез и строение дицианоурата циклогексилтрифенилфосфония .....                                                                                                                                                                  | 144 |

### Органическая химия

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СЛЕПУХИН П.А., ЛАДИН Е.Д., РЫБАКОВА А.В., МАРКИНА А.С., АЛЕКСЕЕВА А.С., ЮРТАЕВА А.А., ЕРЕМЕЕВА М.А., ГОЛОВИНА А.В., ШАБУНИНА Е.Т., КОПЧУК Д.С., ЗЫРЯНОВ Г.В. Рентгеноструктурное исследование структур 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина ..... | 150 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

### Физическая химия

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| АВДИН В.В., МИРОНЕНКО М.В., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., УЧАЕВ Д.А., ВЯТКИН Г.П. Физико-химические свойства оксигидроксида иттрия, полученного при рН, близком к точке нулевого заряда ..... | 159 |
| КРУЧЕНИНА П.А., ВИХАРЕВА И.Н. Улучшение термических характеристик пластифицированного ПВХ комплексом экологических добавок .....                                               | 170 |
| ШУНАЙЛОВ А.В., ШЕСТЕРКИН Ю.А., КОРИНА Е.А., ТРОФИМОВ Е.А. Получение гальванического сплава FeNiCoMnW как электрокатализатора выделения кислорода .....                         | 177 |
| ВИХАРЕВА И.Н., ИБРАГИМОВ А.И. Термодинамика фазовых переходов эфиров как индикатор миграционной стабильности пластификаторов в ПВХ .....                                       | 186 |

### Краткие сообщения

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МАКАРОВА Т.М., LISOVENKO M.A., BARTASHEVICH E.V. Influence of hydrophobic terminal groups on mobility of polydimethylsiloxane chains: molecular dynamics simulation ..... | 195 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# CONTENTS

## ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| SHEVCHENKO D.P. Professor Sharutin: a career in chemistry .....                                                                                                                                                                                                                                     | 5   |
| SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Structure of platinum complexes $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ , $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ , $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$ ..... | 130 |
| SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., SHARUTINA O.K. Synthesis and structure of the copper complex $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{O}_2\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....                                  | 138 |
| SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., KUDRYASHOV M.V., SOMOV N.V. Synthesis and structure of cyclohexyltriphenylphosphonium dicyanoaurate .....                                                                                                                                                           | 144 |

## Organic chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| SLEPUKHIN P.A., LADIN E.D., RYBAKOVA A.V., MARKINA A.S., ALEKSEEVA A.S., YURTAeva A.A., EREMEEVA M.A., GOLOVINA A.V., SHABUNINA E.T., KOPCHUK D.S., ZYRYANOV G.V. XRD study of the structures of the 3,6-bis(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine and 1,2-bis(2-pyridylformimidoyl)hydrazine ..... | 150 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## Physical chemistry

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| AVDIN V.V., MIRONENKO M.V., ZHEREBTSOV D.A., UCHAEV D.A., VYATKIN G.P. Physico-chemical properties of yttrium oxyhydroxide obtained at pH close to the point of zero charge ..... | 159 |
| KRUCHININA P.A., VIKHAREVA I.N. Improving the thermal performance of plasticized PVC with a set of environmentally friendly additives .....                                       | 170 |
| SHUNAYLOV A.V., SHESTERKIN Y.A., KORINA E.A., TROFIMOV E.A. Production of galvanic alloy FeNiCoMnW as an electrocatalyst for oxygen release .....                                 | 177 |
| VIKHAREVA I.N., IBRAGIMOV A.I. Thermodynamics of phase transitions of esters as an indicator of migration stability of plasticizers in PVC .....                                  | 186 |

## Brief reports

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| MAKAROVA T.M., LISOVENKO M.A., BARTASHEVICH E.V. Influence of hydrophobic terminal groups on mobility of polydimethylsiloxane chains: molecular dynamics simulation ..... | 195 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 546.04+546.05+546.18+546.19+546.86+546.87+546.30+547.1

DOI: 10.14529/chem260301

## ПРОФЕССОР В.В. ШАРУТИН. ПУТЬ В ХИМИИ

**Д.П. Шевченко**✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ [Shepher56@gmail.com](mailto:Shepher56@gmail.com)

**Аннотация.** Профессор В.В.Шарутин внес крупный вклад в создание отечественной школы по химии соединений фосфора, сурьмы и висмута, широко известной в России и за рубежом многими достижениями фундаментального и прикладного характера. Открытые В.В. Шарутиным реакции окисления и фенилирования спиртов и фенолов фенильными производными сурьмы и висмута послужили началом использования указанных производных в органическом синтезе. Вместе с учениками открыл новые реакции (перераспределения лигандов для соединений пятивалентных фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута, фиксацию малых молекул пентафенильными соединениями фосфора, сурьмы и висмута), ионные комплексы с сурьма- и висмутсодержащими анионами необычного дизайна, исследовал особенности строения многих соединений фосфора, сурьмы, висмута и комплексов переходных металлов. Опубликовал 8 монографий и свыше 1000 статей в научных журналах. Основатель и руководитель Дальневосточной и Южно-Уральской научно-педагогических школ химиков-элементооргаников, в которых подготовлено 4 доктора и 20 кандидатов химических наук. Настоящий обзор, включающий в себя описание достижений В.В. Шарутина в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования органических и элементоорганических соединений, основан на анализе его научной деятельности за период до 2026 г.

**Ключевые слова:** элементоорганические соединения, органические соединения, фосфор, сурьма, висмут, комплексы переходных металлов

**Для цитирования:** Шевченко Д.П. Профессор В.В. Шарутин. Путь в химии // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 5–129. DOI: 10.14529/chem260301

Review article

DOI: 10.14529/chem260301

## PROFESSOR SHARUTIN: A CAREER IN CHEMISTRY

**D.P. Shevchenko**✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ [Shepher56@gmail.com](mailto:Shepher56@gmail.com)

**Abstract.** Professor V.V. Sharutin has made a major contribution to the development of the National Chemistry School of phosphorus, antimony, and bismuth compounds, widely known in Russia and abroad for many achievements in fundamental and applied chemistry. The oxidation and phenylation reactions of alcohols and phenols with phenyl derivatives of antimony and bismuth discovered by V.V. Sharutin initiated the use of these derivatives in fine organic synthesis. Together with his students, Prof Sharutin also discovered new reactions (ligand redistribution for pentavalent phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth compounds, and the fixation of small molecules by pentaphenyl compounds of phosphorus, antimony, and bismuth), ionic complexes with antimony- and bismuth-containing anions of unusual design, and investigated the structural features of many phosphorus, antimony, bismuth, and transition metal complexes. He has published 8 monographs and over 1000 articles in scientific journals. He is the founder and director of

© Шевченко Д.П., 2026.

the Far Eastern and South Ural Scientific and Pedagogical Schools of Organoelement Chemists, which have graduated 4 Doctors and 20 Candidates of Chemical Sciences. This review, which highlights V.V. Sharutin's achievements in the field of synthesis methods, structural characterization, and practical applications of organic and organoelement compounds, is based on an analysis of his research career up to 2026.

**Keywords:** organoelement compounds, organic compounds, phosphorus, antimony, bismuth, transition metal complexes

**For citation:** Shevchenko D.P. Professor Sharutin: a career in chemistry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):5–129. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260301

## Введение

Мысль о создании настоящей статьи появилась при ознакомлении с монографией В.В. Шарутина и В.С. Сенчурина «Именные реакции в химии элементоорганических соединений» [1], в которой кратко излагались научные достижения профессора В.В. Шарутина. Прежде чем более подробно говорить о его научных работах, представим некоторые биографические факты.

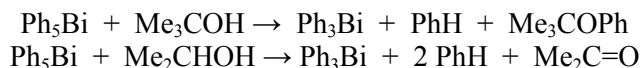
## Биографическая справка



Шарутин Владимир Викторович [6.06.1950]. Русский химик-элементоорганик. Родился в г. Горький (ныне г. Нижний Новгород). Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ (2003), почетный работник высшего образования РФ (2006). В 1974 г. окончил Горьковский государственный университет. Работал стажёром-исследователем, младшим научным сотрудником в Институте химии АН СССР (г. Горький). В 1982 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп». После защиты кандидатской диссертации два года работал ассистентом кафедры химии Горьковского медицинского института, а затем старшим научным сотрудником лаборатории № 42 научно-исследовательского института им. Л.Я. Карпова (г. Дзержинск). После Дзержинска В.В. Шарутин отправился в г. Благовещенск по программе укрепления вузов Дальнего Востока, где в период с 1989 по 1990 г. работал старшим преподавателем кафедры химии Амурского государственного университета, а с 1991 по 1994 г. – доцентом той же кафедры. В 1995 г. в Иркутском институте химии В.В. Шарутин защитил докторскую диссертацию по теме «Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможность применения в органическом синтезе» и получил должность заведующего кафедрой химии в Благовещенском государственном педагогическом университете. В 2011 году благодаря президенту Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) Г.П. Вяткину и ректору ЮУрГУ А.Л. Шестакову переехал в Челябинск, где стал работать профессором на химическом факультете ЮУрГУ.

В.В. Шарутин внес крупный вклад в создание отечественной школы по химии соединений фосфора, сурьмы и висмута, широко известной в России и за рубежом многими достижениями фундаментального и прикладного характера. Открытые В.В. Шарутиным реакции окисления и фенилирования спиртов и фенолов фенильными производными сурьмы и висмута послужили началом использования указанных производных в органическом синтезе. Вместе с учениками открыл новые реакции (перераспределения лигандов для соединений пентавалентных фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута, фиксацию малых молекул пентафенильными соединениями фосфора, сурьмы и висмута), ионные комплексы с сурьма- и висмутсодержащими анионами необычного дизайна, исследовал особенности строения многих соединений фосфора, сурьмы, висмута и комплексов переходных металлов. Опубликовал 8 монографий и свыше 1000 статей в научных журналах. Основатель и руководитель Дальневосточной и Южно-Уральской научно-педагогических школ химиков-элементооргаников, в которых подготовлено 4 доктора и 20 кандидатов химических наук.

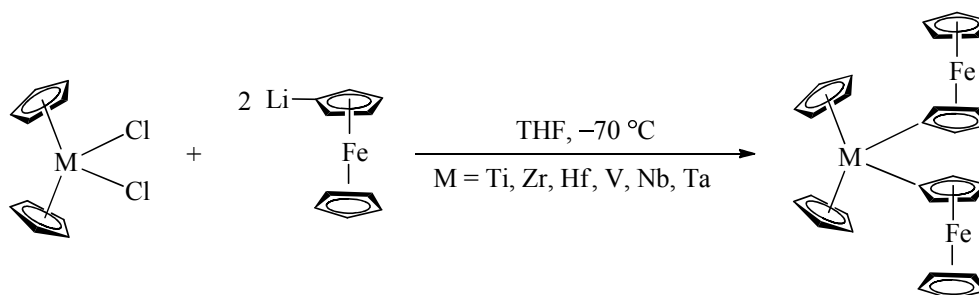
Результаты первой научной работы В.В. Шарутина, проведенной на кафедре органической химии Горьковского университета и посвященной исследованию реакций пентафенилсурьмы и пентафенилвисмута со спиртами, были опубликованы в 1975 году [2, 3]. Если алкоксипроизводные фосфора и сурьмы были стабильны при комнатной температуре, например бензилокситетрафенилсурьма (1) и бензилокситетрафенилфосфор (2), то алкокситетрафенилвисмут из реакционной смеси не удалось выделить. Так, *трет*-бутиловый спирт при действии эквимольного количества пентафенилвисмута превращается в фенил-*трет*-бутиловый эфир с выходом ~30 %, а изопропиловый спирт окисляется до ацетона практически количественно:



Следующая публикация по этой теме появилась несколько позднее [4]. Указанные реакции положили начало исследованию использования арильных соединений висмута в тонком органическом синтезе, проводимого Нобелевским лауреатом по химии Д. Бартоном.

В результате параллельно проводимого исследования синтеза и свойств цимантренильных и ферроценильных соединений элементов IV–V групп в институте металлоорганической химии АН СССР (г. Горький) было опубликовано несколько работ, касающихся вопросов синтеза и строения цимантренильных (ЦТМ) комплексов сурьмы: ЦТМ<sub>3</sub>Sb (3) [5], ЦТМ<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> (4) [6], ЦТМ<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub> (5) [7], ЦТМ<sub>3</sub>Sb(OH)<sub>2</sub> (6) [8], олова ЦТМ<sub>3</sub>SnCl (7) [9–12] и висмута ЦТМ<sub>3</sub>Bi (8) [13].

Взаимодействие ферроцениллития с дихлоридами *бис*( $\pi$ -циклопентадиенил)титана, -циркония, -гафния, -ванадия, -ниобия и -тантала в растворе тетрагидрофурана приводило к образованию диферроценильных производных металлоценов (9–15) [14–18]:



Полученные соединения представляют собой термостабильные темно-зеленые (Ti), красные (Zr, Hf), черные (V), темно-фиолетовые (Nb) и коричневые (Ta) кристаллы. На основании данных УФ- и фотоэлектронных спектров предполагалось, что в указанных диферроценилметаллоценильных комплексах металлоценильные фрагменты ведут себя как акцепторы электронов, а ферроценильные группы (Fc) проявляют себя как электронодонорные лиганды. Наблюдаемое значительное укорочение  $\sigma$ -связей M–C<sub>Fc</sub> по сравнению с аналогичными алкильными и арильными производными переходных металлов подтверждает делокализацию электронной плотности и упрочнение  $\sigma$ -связей M–C<sub>Fc</sub>. Относительную стабильность указанных производных можно также объяснить стерическими затруднениями, вызванными присутствием в координационной сфере переходного металла большеобъемных ферроценильных лигандов. Обобщенные данные по цимантренильным и ферроценильным соединениям металлов приведены в кандидатской диссертации В.В. Шарутина [19].

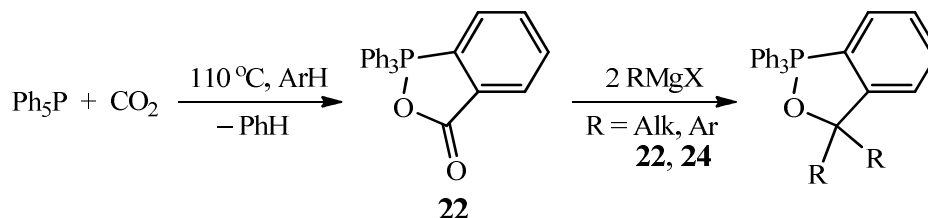
С помощью кристаллографов Горьковского университета было определено строение некоторых производных фосфора и сурьмы: 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз[с]-1,2-оксафосфолана (дигидрат) (16) [20], хлорида тетрафенилсурьмы (17) [21], дибензоата трифенилсурьмы (18) [22] и хлорида тетра(*n*-толил)сурьмы (19) [23].

В межвузовском сборнике «Химия элементоорганических соединений» Горьковского университета были опубликованы статьи о синтезе динафтилтрифенилвисмута (20) из нафтиллития и диалогенида трифенилвисмута [24] и реакциях ванадоцена с дихлоридами трифенилмышьяка,

-сурьмы, -висмута и трихлоридами указанных элементов, сопровождающимися их восстановлением и окислением ванадоцена до галогенидов ванадоцена [25].

О синтезе трифенилгермилтетрафенилсурьмы (**21**) из хлорида тетрафенилсурьмы и бис(трифенилгермил)кадмия сообщалось в работе [26].

Показано, что термолит пентафенилфосфора в ксилоле в токе углекислого газа приводит к образованию 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз[с]-1,2-оксафосфолана (**22**) [27], который при действии реактива Гриньяра превращался в диалкильный или диарильный 1,2-фосфолан (**23**, **24**) [28]. Синтез подобных соединений висмута проводили аналогично [29].



Дицимантренилфенилвисмут (**25**), полученный из цимантрениллития и дихлорида фенилвисмута, при действии хлорной меди дает хлорцимантрен (58 %) и хлорбензол (21 %) [30].

Пентафенилвисмут реагирует с жидким диоксидом серы с образованием дифенилсульфона (95 %), бензола и неидентифицированного висмутсодержащего вещества [31, 32].

С коллегами физхимиками из Горьковского университета была изучена каталитическая активность димера циклопентадиенилмолибдентрикарбонила [33].

В работе [34] изучены реакции трифенилсурьмы и пентафенилсурьмы с оксидом азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ , приводящие к образованию оксонитрата трифенилсурьмы (**26**) и нитрата тетрафенилсурьмы с нитрозобензолом соответственно.

Показано, что дихлориды трифенилсурьмы и трифенилвисмута окисляют, в зависимости от условий реакции, ванадоцен до монохлорида или дихлорида ванадоцена, а кобальтоцен – до хлорида кобальтоцена [35].

В работе [36] цианурат тетрафенилсурьмы (**27**) получен из хлорида тетрафенилсурьмы и калиевой соли циануровой кислоты в воде.

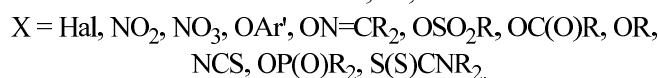
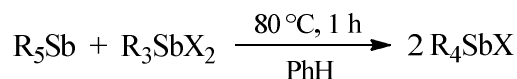
Алкоксиды тетрафенилсурьмы могут быть получены из пентафенилсурьмы и альдегида при нагревании [37]; бензилокситетрафенилфосфор – из пентафенилфосфора и параформа [38], а диарилдигалогениды германия – из арильных соединений трехвалентного висмута и диоксидов диалогенгермания [39–41].

Описаны синтез и структура ароксидов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOAr}'$  [ $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4 (**28**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -2,4 (**29**),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ -2 (**30**),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OPh})$ -4 (**31**)], которые имеют тригонально-бипирамидальное строение [42]. Показано, что их термолит протекает по схеме реакции восстановительного элиминирования с образованием фениларилового эфира и трифенилстибина.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами  $\text{RC(O)OH}$  получены карбоксилаты тетрафенилсурьмы (**32–36**), имеющие тригонально-бипирамидальное строение [43]. Их термолит сопровождался образованием трифенилстибина и сложного эфира карбоновой кислоты  $\text{RC(O)OR}'$  ( $\text{R}' = \text{Me, Et, Am, Me}(\text{CH}_2)_{14}, \text{Me}(\text{CH}_2)_{16}$ ).

Представитель дикарбоновых кислот – фталевая кислота может реагировать по одной карбоксильной группе (толуол-диоксан, 90 °C, 30 мин) с образованием кислого фталата тетрафенилсурьмы (**37**) [44]. При мольном соотношении пентафенилсурьмы и дикарбоновой кислоты 2:1 в этих условиях в дикарбоновых кислотах имеет место замещение двух кислых водородов на  $\text{Ph}_4\text{Sb}$ -группы (**38**) [45].

Весьма примечательная реакция перераспределения лигандов впервые была открыта Шарутиным В.В. с сотр. на примере взаимодействия пентафенилсурьмы с производными сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, OC(O)R, SCN}$ ), когда единственным продуктом являлось соль тетрафенилстибония  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  [46].



По аналогичной схеме реагирует пентафенилсурьма с диаренсульфонатами трифенилсурьмы [47].

*Орто*-замещенные фенолы реагируют с пентафенилсурьмой с отщеплением бензола и образованием ароксидов тетрафенилсурьмы (**39**, **40**) [48], термолиз которых сопровождается образованием фениларилового эфира и трифенилстибина [49].

Пента(*n*-толил)сурьма вступает в реакцию перераспределения лигандов с дикарбоксилатами три(*n*-толил)сурьма с образованием карбоксилатов тетра(*n*-толил)сурьмы [50].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с толуолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами получены с выходами 80 и 90 % аренсульфонаты тетрафенилсурьмы соответственно (**41**, **42**), строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа [51]. При мольном соотношении исходных реагентов 2:1 во втором случае имеет место замещение кислых атомов водорода в карбокси- и сульфоновой группах.

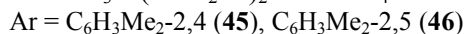
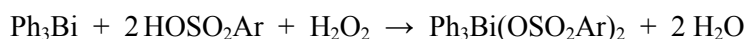
В работе [52] описаны реакции перераспределения лигандов между пентафенилвисмутом и производными висмута общей формулы  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) приводящие к образованию соединений  $\text{Ph}_4\text{BiX}$ .



Показано, что реакция дибромида трифенилсурьмы с нитратом серебра в спиртово-ацетоновом растворе приводит к синтезу *оксо*-комплекса  $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**43**) [53], в котором по данным РСА присутствует нелинейный мостик  $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ , связывающий два атома сурьмы, имеющих тригонально-бипирамидальную конфигурацию.

Реакцией три(*n*-толил)сурьмы с 2,5-диметилбензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире получена *μ*-оксо[бис(три(*n*-толил)(2,5-диметилбензолсульфонато)сурьма (**44**) [54].

Окислением трифенилвисмута пероксидом водорода в присутствии аренсульфоновой кислоты синтезированы бис(аренсульфонаты) трифенилвисмута, взаимодействием которых с пентафенилвисмутом (1 ч, 20 °C, TolH) получены аренсульфонаты тетрафенилвисмута (**45**, **46**) [55].



По данным РСА, атом висмута в первом комплексе имеет тригонально-бипирамидальную, а во втором тетрагональную координацию.

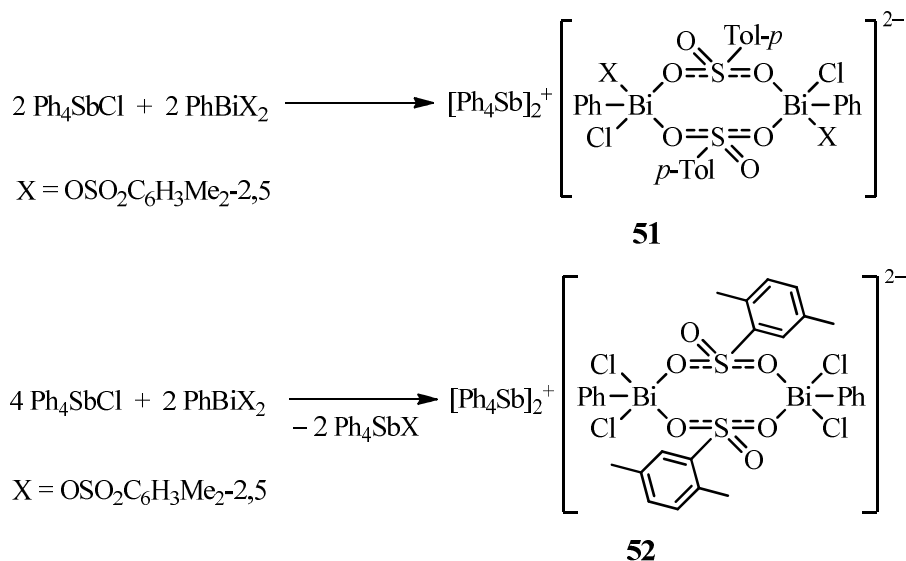
Аналогичным образом реагирует пента(*n*-толил)сурьма с бис(толуолсульфонатом) три(*n*-толил)сурьмы (**47**) [56].

Пентаарилсурьма и пентафенилвисмут арилируют оловоорганические галогениды  $\text{R}_3\text{SnX}$ ,  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  в толуоле при комнатной температуре до арильных соединений  $\text{R}_3\text{SnAr}$ ,  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{Ar})\text{X}$ ,  $\text{R}_2\text{SnAr}_2$  [57].

Аренсульфонаты дифенилвисмута  $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{Ar}$  получены дефенилированием трифенилвисмута диметилбензолсульфоновыми кислотами (**48**) [58]. По данным РСА, молекулы 2,5-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута в кристалле связаны между собой атомами кислорода мостикового аренсульфонатного лиганда.

Продуктами реакций пентафенилсурьмы и пента(*n*-толил)сурьмы с β-дикетонами (24 ч, толуол, 20 °C) являются β-дикетонаты тетраарилсурьмы, выделенные из реакционной смеси с выходами 54–98 % в виде бесцветных кристаллов (**49**, **50**) [59].

Взаимодействием галогенидов тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензол)- и *бис*(4-метилбензолсульфонато)фенилвисмутом синтезированы комплексы сурьмы и висмута с 8-членными макроциклическими анионами (**51**, **52**) [60]:



Три ароксиды тетраарилсурьмы получены из пентаарилсурьмы и фенолов: Ph<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(*t*-Bu)<sub>2</sub>-3,5, (**53**), (*p*-Tol)<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me-2-Br<sub>2</sub>-2,4 (**54**) и Ph<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,6 (**55**) [61]. По данным PCA, атомы сурьмы в них имеют тригонально-бипирамидальную координацию с ароксигруппой в аксиальном положении. При термоллизе первых двух (220 °С, 1 ч) образуются трифенилстибин (97 %) и арилфениловый эфир (до 88 %); продуктом термораспада третьего является, кроме трифенилсурьмы (97 %), 2,6,2',6'-тетраметилдифенохинон 82 %.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с дикарбоксилатами трифенилвисмута Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = Ph, CCl<sub>3</sub>) (**56**, **57**) приводит к образованию карбоксилатов тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOC(O)R (**58**, **59**) [62]. Строение исходных дикарбоксилатов трифенилвисмута, которые получали по реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута и карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, доказано методом PCA. По данным PCA атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными заместителями в аксиальных положениях.

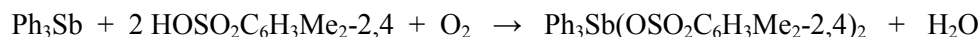
*n*-Нитрозофенол реагирует с пентафенил-, пента(*n*-толил)сурьмой с образованием сурьмаорганических производных нитрозофенола Ph<sub>4</sub>SbONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (**60**) и (*p*-Tol)<sub>4</sub>SbONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (**61**) [63]. Атом сурьмы в первом имеет тригонально-бипирамидальное окружение с иминоксиновым лигандом в аксиальном положении.

Дихлорид три(*m*-толил)сурьмы (**62**) получен окислением три(*m*-толил)сурьмы хлором или хлоридом меди(II) [64]. По данным PCA, атомы сурьмы в полученном дихлориде обладают конфигурацией тригональной бипирамиды с аксиально расположенными атомами хлора.

По реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и дисульфоната трифенилсурьмы синтезированы диметилбензолсульфонаты тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>Ar (Ar = 2,3-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**63**); 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**64**) [65].

В работе [66] сообщается о синтезе 2,4,6-*трет*-бутил-4-гидрокси-2,5-циклогексадиенона из пентаарилсурьмы и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в присутствии воды.

Окисление трифенилсурьмы кислородом воздуха в присутствии 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты приводит к образованию с выходом 20 % *бис*(2,4-диметилбензолсульфонато) трифенилсурьмы (**65**) [67].



По данным PCA атомы сурьмы в комплексе имеет обычную для подобных соединений тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с  $\gamma$ -хлорацетилацетоном или  $\gamma$ -этилацетилацетоном в толуоле синтезированы  $\gamma$ -хлорацетилацетонат и  $\gamma$ -этилацетилацетонат тетрафенилсурьмы (66, 67), в которых атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию [68].

Реакцией пентафенилвисмута и -сурьмы с диаренсульфонатами трифенилвисмута синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмута  $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-3-(\text{OH})-4]$  (68–70) [69]. Диаренсульфонаты трифенилвисмута получены из трифенилвисмута и аренсульфоокислоты в присутствии пероксида водорода. По данным РСА, атомы висмута в аренсульфонатах тетрафенилвисмута имеют промежуточную между тетрагональной и тригонально-бипирамидальной координацией; для дисульфонов трифенилвисмута характерна тригонально-бипирамидальное расположение лигандов.

Продуктами реакции пентафенилсурьмы с оксимами фурфурола, ацетофенона и 4-(диметиламино)бензальдегида в бензоле являются оксиматы тетрафенилсурьмы, имеющие тригонально-бипирамидальное строение [70].

В бензоате тетрафенилсурьмы, полученном по реакции перераспределения лигандов, атомы сурьмы имеют, по данным РСА, искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [71].

Взаимодействием трифенилвисмута с 4-метилбензолсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире при эквимольном соотношении исходных реагентов, либо гидролизом бис(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута получен  $\mu$ -оксо-бис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмут (71) с выходами 82 и 76 % соответственно [72]. По данным РСА, атомы висмута имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию с аксиально расположенными атомами кислорода 4-метилбензолсульфонатных заместителей и мостиковым атомом кислорода.

Продуктами реакции бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином в толуоле при 25 °С получены аренсульфонаты тетрафенилсурьмы и аренсульфонаты дифенилвисмута, строение одного из них – 2,4-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута (72) доказано методом РСА [73]. Показано, что молекулы последнего в кристалле образуют полимерные цепочки с мостиковыми аренсульфонатными лигандами.

Взаимодействие пентафенилмышьяка с дихлоридом или дибромидом трифенилмышьяка (бензол, 50 °С, 1 ч) приводит к образованию галогенидов тетрафенилмышьяка (73, 74) с выходом 96 и 97 % соответственно [74].

Ароксиды тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOAr}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$  (75),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_4$  (76)) синтезированы по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и диароксидов трифенилсурьмы с выходом до 99 % [75].

В работе [76] изучены реакции замещения бис(аренсульфонато)трифенилвисмута с солями натрия, кислотами, щелочами; восстановление цинком приводит к образованию трифенилвисмута и цинковой соли аренсульфоновой кислоты.

Продуктами реакции  $\mu$ -оксо-бис(нитратотрифенилсурьмы) с пентафенилсурьмой в толуоле в присутствии влаги и диоксида углерода получены нитрат и карбонат тетрафенилсурьмы и следовые количества гидронитрата трис(тетрафенилстибокси)амин (78) [77].

Несколько оксиматов тетраарилсурьмы (78–80) получены с выходом до 98 % по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и диоксидов трифенилсурьмы в толуоле [78]. Последние синтезировали из трифенилсурьмы, оксимов и пероксида водорода в эфире. Проведен рентгеноструктурный анализ бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы, в котором имеет место тригонально-бипирамидальная координация атома сурьмы с атомом кислорода оксиматного лиганда в аксиальном положении.

Взаимодействие трифенилстибина с оксимом фурфурола в присутствии пероксида водорода в водно-эфирном растворе получена с выходом 90 %  $\mu$ -оксо-бис[(трифенилфурфураль-оксимато)сурьма] (81), которая имеет «димерное» строение: два атома сурьмы связаны мостиковым атомом кислорода и двумя мостиковыми оксимными группами, координирующими атомы металла как атомами кислорода, так и атомами азота [79].

Реакция пентаарилсурьмы с карбонатом триарилсурьмы приводит к образованию карбоната тетрафенилсурьмы, который также выделяли из реакционной смеси, содержащей пентаарилсурьму и ацетон, при пропускании через раствор тока углекислого газа [80].

Реакция перераспределения лигандов с участием пентафенилфосфора и дигалогенидов трифенилфосфора приводит к образованию галогенида тетрафенилфосфора с выходом 92–95 % [81]. По аналогичной схеме реагирует пентафенилсурьма с динитратом трифенилсурьмы, при этом выход нитрата тетрафенилсурьмы (**82**) достигает 99 % [82]. В его кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых тригонально-бипирамидальных молекул с нитрогруппой в одном из аксиальных положений.

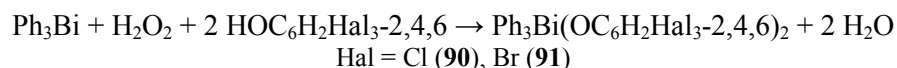
В работе [83] проведено рентгеноструктурное исследование *бис*(метилбензоатов) трифенилвисмута (**83**), *бис*(2-ацетилоксибензоата) трифенилвисмута (**84**), *бис*(пентафторбензоата) три(*n*-толил)висмута (**85**), *бис*(пентахлорбензоата) три(*n*-толил)висмута (**86**) и дитозилата три(*n*-толил)висмута (**87**), в которых атомы висмута имеют, по данным рентгеноструктурного анализа, координацию тригональной бипирамиды.

Сульфат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**88**) был получен по реакции перераспределения из пентафенилсурьмы и сульфата трифенилсурьмы (толуол, 90 °С, 1 ч) [84].



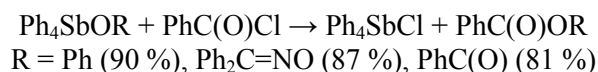
Определены особенности строения моноклинной и триклинной модификации карбоната *бис*(тетрафенилсурьмы) в которых координационное число (КЧ) одного атома сурьмы в соединениях равно шести, другого – пяти, а карбонатный лиганд проявляет свойства тридентатного лиганда (**89**) [85].

По реакции окислительного присоединения получены два диароксида трифенилвисмута (**90**, **91**) [86].



По данным РСА, атом висмута в первом комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксигрупп в аксиальных положениях. Сумма углов CВiС в экваториальной плоскости равна 360°. Выход атома Bi из экваториальной плоскости [C<sub>3</sub>] составляет 0,024 Å. Фенильные кольца повернуты относительно экваториальной плоскости на 94,89, 123,86 и 17,9° соответственно. Аксиальный угол OВiО равен 174,3(1)°; длины связей Bi–С изменяются в интервале 2,202(2)–2,212(4) Å.

Показано, что в органическом синтезе могут с успехом применяться такие арильные соединения сурьмы как феноксид, бензофеноноксимат и бензоат тетрафенилсурьмы [87]. Так, обработка указанных соединений эквимольным количеством хлорангидрида бензойной кислоты в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию с выходом до 90 % соответствующих эфиров и хлорида тетрафенилсурьмы.



Найдено, что взаимодействие иодида тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне приводит к образованию комплекса [Ph<sub>4</sub>Sb]<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] · 2Me<sub>2</sub>C=O (**92**) (рис. 1) [88].

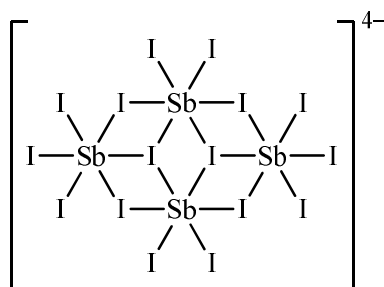


Рис. 1. Структура аниона [Sb<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>

По данным РСА, в комплексе катионы  $\text{Ph}_4\text{Sb}^+$  имеют обычную геометрию, причем половина из них имеют в своей координационной сфере по молекуле ацетона (расстояние  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  равно 3,087(4) Å). Анионы  $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{4-}$  центросимметричны, одна пара атомов сурьмы имеют в своем окружении три терминальных и три мостиковых атомов иода (расстояния  $\text{Sb}-\text{I}$  равны 2,8376(6)–2,8655(5) и 3,2547(5)–3,2842(5) Å соответственно), вторая – два и четыре соответственно (2,8231(5), 2,8415(5) и 3,0845(5) Å). Каждый из двух центральных атома иода связан с тремя атомами сурьмы. Несколько иначе протекает реакция 4-метилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне. В этом случае из реакционной смеси был выделен комплекс, состоящий из тетрафенилстибониевых катионов и анионов  $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  (рис. 2) (93).

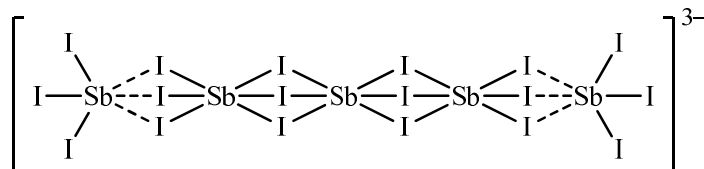


Рис. 2. Структура аниона  $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{4-}$

В работе [89] при помощи метода рентгеноструктурного анализа уточнено строение ди-*n*-толила, амида пироглизиновой кислоты и дицимантренила.

Работа [90] посвящена разработке эффективных методов синтеза соединений общей формулы  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ , изучению их свойств и особенностей строения.

Взаимодействие дихлорида трифенилвисмута с фтористым натрием в ацетоне приводит к образованию с выходом 73 % дифторида трифенилвисмута (94), в котором по данным РСА атомы висмута в двух симметрически независимых молекулах имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами фтора [91]. Длины связей  $\text{Bi}-\text{F}$ ,  $\text{Bi}-\text{C}$  и угол  $\text{FBiF}$  равны 2,53(1)–2,59(1), 2,10(3)–2,22(2) Å и  $175,1(5)^\circ$  соответственно.

Реакция пентафенилсурьмы с фенилглиоксиновой кислотой в толуоле получен фенилглиоксилат тетрафенилсурьмы (95), в котором атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенным фенилглиоксилатным лигандом [92]. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$ ,  $\text{Sb}-\text{O}$  и аксиальный угол  $\text{CSbO}$  равны 2,114(4)–2,173(4) Å, 2,299(3) Å и  $178,7(1)^\circ$  соответственно.

Бензолсульфонат тетрафенилвисмута образуется с выходом 50 % при пропускании оксида серы  $\text{SO}_3$  через раствор пентафенилвисмута в толуоле [93].

Дитозилат три(*n*-толил)сурьмы (96) получали по реакции окислительного присоединения из три(*n*-толил)сурьмы, 4-толуолсульфоновой кислоты и пероксида бензоила в эфире с выходом 91 % [94].

Серия фторбензоатов тетраарилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOCOR}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ -3,4,5) и (*p*-Tol) $_4\text{SbOCOC}_6\text{F}_5$  (97–99) получена из пентаарилсурьмы и дибензоатов триарилсурьмы, либо деариллированием пентаарилсурьмы карбоной кислотой [95]. Дибензоаты триарилсурьмы синтезировали по реакции окислительного присоединения.

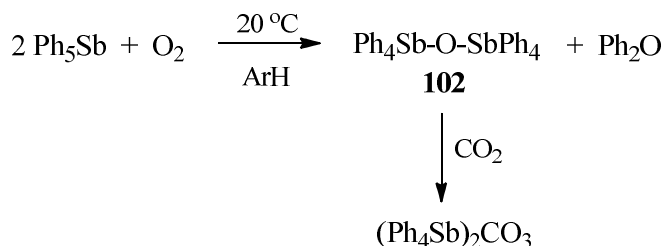
Дихлорид три(*n*-толил)сурьмы синтезировали окислением три(*n*-толил)сурьмы хлором или дихлоридом меди [96].

Синтез и строение ряда оксиматов тетраарилсурьмы, полученных по реакциям деариллирования пентаарилсурьмы и по реакциям перераспределения лигандов описано в работе [97]. Диоксиматы триарилсурьмы синтезировали по реакции окислительного присоединения.

Об особенностях строения дипропионата трифенилсурьмы (100), полученного из дибромид трифенилсурьмы и натриевой соли пропионовой кислоты в толуоле, сообщалось в работе [98]. По данным РСА атом сурьмы в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксильными группами в аксиальных положениях. Расстояния между карбоксильными атомами кислорода и центральным атомом металла составляют 2,867(6) и 2,906(6) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров. Ковалентные связи  $\text{Sb}-\text{O}$  равны 2,113(5) и 2,109(5) Å, что приближается к сумме их ковалентных радиусов.

Взаимодействием пентаарилсурьмы с производными  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$ ;  $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5, \text{NO}_3$ ) синтезированы пентафторбензоат тетрафенилсурьмы (**97**) и нитрат тетра(*n*-толил)сурьмы (**101**), строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа [99].

Продуктом реакции пентафенилсурьмы с кислородом воздуха в толуоле при нагревании является *μ*-оксо-бис(тетрафенилсурьма) (**102**) [100], действие на которую диоксида углерода или ангидрида фталевой кислоты приводит к образованию карбоната или фталата бис(тетрафенилсурьмы) соответственно.



Взаимодействием пентаарилсурьмы ( $\text{Ph}_5\text{Sb}$  и  $p\text{-Tol}_5\text{Sb}$ ) с бис(пентафторбензоатом) триарилсурьмы и с бис(3,4,5-трифторбензоатом) триарилсурьмы получены фторбензоаты тетраарилсурьмы (**103–106**) с выходом до 90 % [101]. Соответствующие дикарбоксилаты триарилсурьмы (**107–110**) синтезированы с выходом до 98 % по реакции окислительного присоединения. Строение полученных соединений доказано методом РСА. Атомы сурьмы во всех полученных соединениях имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксигруппами в аксиальных положениях. В молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы имеются внутримолекулярные взаимодействия между атомами Sb и O карбонильной группы (2,943(2)–3,377(3) Å).

Синтез и особенности строения бис(2,4,6-трибромфеноксида) трифенилсурьмы (**111**) рассмотрены в работе [102]. Атом Sb имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с ароксигруппами в аксиальных положениях. Длины связей  $\text{Sb-C}_{\text{Ph}}$  составляют 2,095(4)–2,106(4) Å,  $\text{Sb-O}(1,2)$  2,099(3) и 2,092(3) Å. Величина аксиального угла OSbO равна 177,3(1)°.

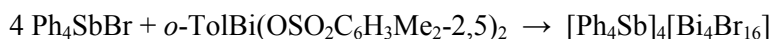
Взаимодействием трифенилстибина с оксимом ацетофенона в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен бис(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы (**112**), в котором по данным РСА атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с оксимными группами в аксиальных положениях [103]. Длины связей  $\text{Sb-C}_{\text{Ph}}$  составляют 2,110(1)–2,113(1) Å,  $\text{Sb-O}(1,3)$  2,058(1) и 2,067(1) Å, величина аксиального угла OSbO равна 172,49(4)°.

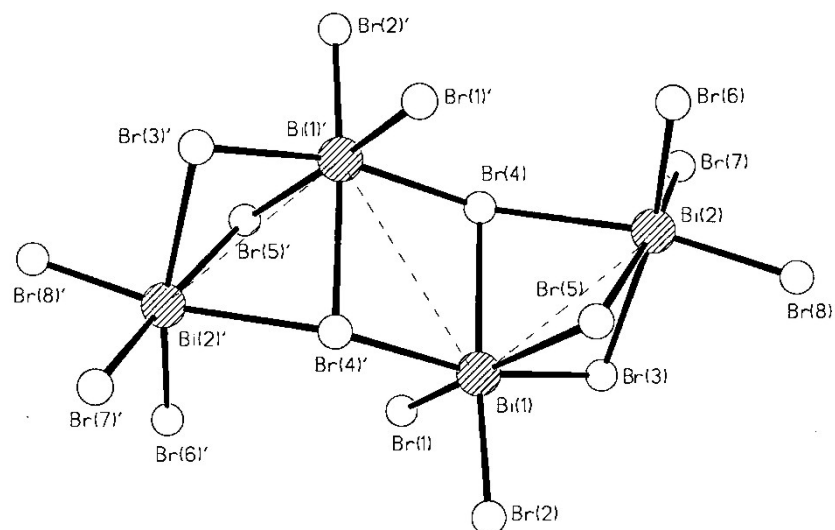
Реакция окислительного присоединения три(*m*-толил)сурьмы с бромистоводородной кислотой в присутствии пероксида водорода приводит к образованию *μ*-оксо-бис[три(*m*-толил)сурьмы] (**113**), в которой две тригонально-бипирамидальные группы  $\text{SbBrC}_3$  соединены между собой через мостиковый атом кислорода (расстояния  $\text{Sb-O}_{\text{мост}}$  составляют 1,949(1) Å); а длины связей  $\text{Sb-Br}$  равны 2,739(2) и 2,735(2) Å [104].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с хлорангидридом 4-толуолсульфоновой кислоты в толуоле получена новая кристаллическая модификация 4-толуолсульфоната тетрафенилсурьмы (**114**) [105], отличающейся от полученной из пентафенилсурьмы и 4-толуолсульфоновой кислоты [47].

Взаимодействием пентаарилсурьмы с оксимом или диоксиматом триарилсурьмы в толуоле синтезированы ацетофеноноксимат тетрафенилсурьмы (**115**) и 3-нитробензальдоксимат тетра(*n*-толил)сурьмы (**116**) [106]. Соответствующие диоксиматы триарилсурьмы получены по реакции окислительного присоединения. Строение полученных в работе соединений, которые имеют тригонально-бипирамидальное строение, доказано методом РСА.

Продуктом реакции бромид тетрафенилсурьмы с бис(2,5-диметилбензолсульфонатом) орто-толиливисмута является ионный комплекс (**117**), содержащий катионы тетрафенилстибония и тетраядерный четырехзарядный анион  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$  (рис. 3) [107].



Рис. 3. Структура аниона  $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ 

Взаимодействием пентафенилсурьмы с  $\gamma$ -фенилацетилацетоном в толуоле синтезирован  $\gamma$ -фенилацетилацетонат тетрафенилсурьмы (**118**) [108], в котором по данным РСА атом сурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию, длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  изменяются в интервале 2,155(1)–2,170(1) Å, хелатный цикл несимметричен; расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{C}$  равны 2,215(1), 2,227(1) и 1,282(2), 1,277(2) Å соответственно.

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование *бис*(3-метилбензоата) трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3)_2$  (**119**), в котором атомы  $\text{Sb}$  имеют, по данным рентгеноструктурного анализа, координацию тригональной бипирамиды [109]. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  равны 2,124(1) и 2,111(1) Å, внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  составляют 2,878(1) и 3,001(1) Å. Проанализированы данные рентгеноструктурного анализа дикарбоксилатов триорганилсурьмы, в которых обнаружена следующая корреляция: уменьшение расстояний  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  сопровождается увеличением экваториального угла со стороны внутримолекулярных контактов.

Соединения  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{X} = \text{F}$  (**120**),  $\text{NCS}$  (**121**),  $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CHO}-2)(\text{Br}-4)$  (**122**),  $\text{OC}_6\text{H}_2(\text{Br}_3-2,4,6)$  (**123**),  $\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CHO}-4)$  (**124**),  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_5$  (**125**),  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-2$  (**126**),  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3$  (**127**),  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ ;  $\text{Ar} = p\text{-Tol}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (**128**)) синтезированы из бромида тетраарилсурьмы и солей  $\text{NaX}$  или из пентаарилсурьмы и соответствующей кислоты  $\text{HX}$  [110]. Проведено рентгеноструктурное исследование полученных соединений, в которых атомы  $\text{Sb}$  имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды. В структурах  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  при наличии в лиганде  $\text{X}$  потенциального координирующего центра возможна дополнительная координация  $\text{Sb}\cdots\text{X}$ , сопровождающаяся увеличением экваториального угла со стороны внутримолекулярного контакта.

Из бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы и хлорангидрида бензойной кислоты получен *O*-бензоилбензофеноноксим, в котором по данным рентгеноструктурного анализа длины связей  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{O}$  и  $\text{N}=\text{C}$  равны 1,195(2), 1,345(2), 1,444(1) и 1,283(2) Å соответственно [111]. Показано, что, длины связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{O}-\text{N}$  в оксимате (1,195(2) и 1,444(1) Å) и расстояния  $\text{C}-\text{C}(\text{O})$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{N}=\text{C}$  (1,483(2), 1,345(2) и 1,283(2) Å соответственно) близки к наблюдаемым в аналогичных оксиматах.

Взаимодействие сульфосалицилата тетрафенилвисмута с трийодидом висмута в пиридине ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) приводит к образованию ионного комплекса **129**, который, по данным рентгеноструктурного анализа, состоит из катионов тетрафенилвисмута и анионов  $[\text{PhBiI}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^-$  [112]. Атомы  $\text{Bi}$  в катионе имеют несколько искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{SBiC}$  составляют 106,3(2)–114,6(2)°). Расстояния  $\text{Bi}-\text{C}$  в  $\text{Ph}_4\text{Bi}$ -катионах изменяются в интервале 2,193(6)–2,224(6) Å. В анионах атомы висмута имеют октаэдрическую координацию, причем три атома йода компланарны с атомом азота пиридинового лиганда и атомом висмута. Шестую вершину в октаэдрическом анионе занимает неподеленная электронная пара.

Из трифенилвисмута, 2,4,6-трибромфенола и пероксида водорода в эфире получен дибромид трифенилвисмута с выходом 22 % [113]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы висму-

та в двух независимых молекулах (А и В) дибромид трифенилвисмута (**130**) имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами брома. Длины связей Bi–Br, Bi–C и угол BrBiBr в молекулах А и В равны 2,726(1), 2,738(1); 2,184(6), 2,201(7), 2,216(6) Å; 176,23(3)° и 2,774(1), 2,760(1); 2,199(6), 2,212(7), 2,237(7) Å; 179,12(3)° соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с азотной кислотой в растворе *n*-ксилола в атмосфере воздуха синтезирована новая кристаллическая модификация нитрата тетрафенилсурьмы (**131**) [114]. По данным рентгеноструктурного анализа атом Sb в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенным атомом кислорода нитратной группы. Длины связей Sb–O, Sb–C<sub>акс</sub>, Sb–C<sub>экв</sub> в двух независимых молекулах нитрата тетрафенилсурьмы равны 2,581(2), 2,132(3), 2,093(3)–2,109(3) и 2,432(3), 2,146(3), 2,115(3)–2,121(3) Å соответственно.

В работе [115] рассматриваются способы синтеза оксиматов пятивалентной сурьмы нескольких типов: 1) Ar<sub>4</sub>SbOx (Ox – оксиматный лиганд), синтезируемых из пентаарилсурьмы и оксима или из пентааарилсурьмы и диоксимата триарилсурьмы; 2) Ar<sub>3</sub>SbOx<sub>2</sub>, получаемых из пентаарилсурьмы и оксима в более жестких условиях или по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, оксима и пероксида водорода. Реакция триарилсурьмы с диоксимами в присутствии пероксида водорода приводит к образованию биядерных сурьмаорганических производных диоксимов. Атомы сурьмы в полученных соединениях, вследствие нековалентных взаимодействий Sb···N, имеют шестерную или семерную координацию.

Из 2,4-дибромфенола и трифенилвисмута в присутствии пероксида водорода в эфире получен *бис*(2,4-дибромфенокси)трифенилвисмут (**132**) [116]. По данным рентгеноструктурного анализа атом висмута в соединении имеет тригонально-бипирамидальную координацию с ароксильными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Bi–C и Bi–O составляют 2,162(7), 2,162(7), 2,170(8) и 2,150(5), 2,151(5) Å. Аксиальный и экваториальные углы равны 176,1(2) и 118,7(3), 119,4(3), 121,7(3)° соответственно.

В продолжение исследования реакций пентаарилсурьмы с β-дикетонами изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с такими β-дикетонами как γ-ацетилоксиацетилацетон, γ-тиобутилацетилацетон, пивалоилтрифторацетон и нафтолоилтрифторацетон [117]. Показано, что единственными сурьмаорганическими продуктами реакций являются соответствующие β-дикетонаты тетрафенилсурьмы (**133–136**) с выходами до 99 %. Реакции проводили в вакуумированных ампулах. Температура и природа растворителя существенно влияют на время протекания реакции пентафенилсурьмы с β-дикетонами и полноту их превращения. Так, например, применение в качестве растворителей гексана или других алифатических углеводородов при комнатной температуре практически не приводит к синтезу β-дикетонатов тетрафенилсурьмы. В ароматических растворителях (толуол, бензол) кристаллический продукт появляется на стенках ампулы в течение суток, однако в реакционной смеси при этом обнаруживаются и исходные соединения. Поэтому взаимодействие пентафенилсурьмы с β-дикетоном проводилось при нагревании (90 °C), что сокращает время реакции до 30–120 минут. Полноту протекания реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol, элюент - *o*-ксилол, проявление в парах йода) по исчезновению пятна, характерного для пентафенилсурьмы.

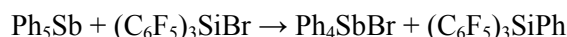
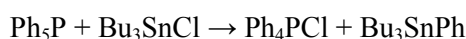
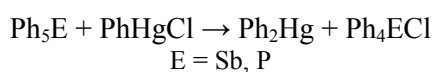
В работе [118] рассматриваются методы синтеза фенильных соединений висмута общей формулы Ph<sub>4</sub>BiX, которые получают: из пентафенилвисмута и кислоты HX, по реакции перераспределения лигандов из арильных соединений висмута и сурьмы, внедрением оксида серы (SO<sub>3</sub>) по связи Bi–C в пентафенилвисмуте. По реакции окислительного присоединения из триарилвисмута, кислоты HX и пероксида водорода синтезирован ряд производных висмута общей формулы Ar<sub>3</sub>BiX<sub>2</sub> (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1 соответственно) и (Ar<sub>3</sub>BiX)<sub>2</sub>O (1:2:1). Изучены реакции дефенилирования трифенилвисмута карбоновыми кислотами в присутствии кислорода. Показано, что в зависимости от природы карбоновой кислоты и условий эксперимента, продуктами реакций являются соединения висмута BiX<sub>3</sub>, PhBiX<sub>2</sub>, либо тетраядерные лареновые соединения висмута. Из солей тетрафенилвисмутония, -стибония (Ph<sub>4</sub>EX) и производных трехвалентного висмута синтезированы комплексные соединения висмута, строение которых определяется природой лигандов при атоме висмута и аниона X.

Из пентафенилсурьмы и γ-этилацетилацетона, γ-аллилацетилацетона в толуоле синтезированы γ-этилацетилацетонат и γ-аллилацетилацетонат тетрафенилсурьмы (**137, 138**) [119], в которых

атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию. В  $\gamma$ -этилацетилацетонате тетрафенилсурьмы длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,156(2)–2,170(1) Å, гетероцикл (SbOCCCCO') симметричен, расстояния Sb–C и O–C равны 2,201(1) и 1,284(2) Å соответственно. В  $\gamma$ -аллилацетилацетонате тетрафенилсурьмы длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,159(1)–2,167(1) Å, расстояния Sb–O равны 2,234(1) и 2,191(1) Å.

Взаимодействием хлорида тетраарилсурьмы ( $\text{Ph}_4\text{SbCl}$  и  $(p\text{-Tol})_4\text{SbCl}$ ) и *N,N*-диметилдитиокарбаматов натрия получены *N,N*-диметилдитиокарбаматы тетраарилсурьмы (**139**, **140**), молекулы которых по данным РСА обладают конфигурацией искаженного октаэдра [120]. Длины связей Sb–S равны 2,7158(5), 2,7440(5) Å и 2,761(2), 2,800(2) Å соответственно.

Пентафенилсурьма и -фосфор фенилируют арилмеркурхлориды в толуоле при комнатной температуре до фениларильных соединений ртути с выходом до 95 % [121, 122]. Подобные реакции с галогенидами кремния и олова приводят к фенилированию последних с выходами фенильных производных до 79 %. Продуктами реакции пентафенилфосфора с дигалогенидами трифенилвисмута являются галогениды тетрафенилфосфора, трифенилвисмут и галоидбензол.



Трифенилсурьма реагирует с бис(4-метилбензолсульфонатом) три(*n*-толил)висмута и бис(2,5-диметилбензолсульфонатом) три(*n*-толил)висмута в присутствии влаги и кислорода воздуха с образованием  $\mu$ -оксо-бис[(аренсульфонато)трифенилсурьмы] (**141**, **142**), в которых атомы сурьмы по данным РСА имеют конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды [123]. В первом изогнутом производном угол SbOSb составляет 138,5(2)°; второе соединение имеет линейный фрагмент SbOSb.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с трихлоридом или трибромидом дифенилсурьмы (мольное соотношение 2:1) получены хлорид или бромид тетрафенилсурьмы. В случае эквимольного соотношения исходных реагентов имеет место образование дихлорида или дибромида трифенилсурьмы. Фенилирование пентафенилсурьмой сульфата трифенилсурьмы приводит к синтезу сульфата тетрафенилсурьмы [124]. По данным РСА, атом сурьмы в хлориде тетрафенилсурьмы обладает конфигурацией тригональной бипирамиды с атомом хлора в аксиальном положении.

Продуктом реакции пентафенилсурьмы с 1,3-дигидрокси-4-ацетилбензолом в толуоле при нагревании является 3-гидрокси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьма (**143**), молекула которой имеет тригонально-бипирамидальное строение с длинами связей Sb–O и Sb–C 2,237(1) и 2,112(1), 2,114(2), 2,118(2), 2,170(2) Å соответственно, а угол  $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbO}$  177,86(5)° [125].

По реакции окислительного присоединения из три(*n*-толил)сурьмы, (три(*m*-толил)сурьмы,) пероксида водорода и аренсульфоновых кислот  $\text{HOSO}_2\text{Ph}$  и  $\text{HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5}$  получены бис(аренсульфонатов) три(*n*-толил)сурьмы ( $(m\text{-Tol})_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{Ph})_2$  и  $(p\text{-Tol})_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5})_2$  (**144**, **145**), охарактеризована их пространственная структура [126].

Взаимодействием дихлорида трифенилвисмута с нитратом серебра в растворе ацетон-спирт и с нитритом натрия в растворе ацетон-вода получены динитрат трифенилвисмута (**146**) и динитрит трифенилвисмута (**147**), в которых атомы висмута имеют конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях [127]. Внутримолекулярные контакты  $\text{Bi}\cdots\text{N}$  в комплексе **147** (2,997(3), 2,982(4) Å) короче аналогичных расстояний в динитрате трифенилвисмута **146** (3,038(3), 3,031(3) Å); расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  изменяются в интервале 2,879(2)–2,913(3) Å, а длины связей  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  составляют 2,318(3)–2,444(2) Å.

При взаимодействии пентафенилфосфора и -сурьмы с серной кислотой получены кислые сульфаты тетрафенилфосфония и -стибония (**147**, **148**), состоящие из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония/-стибония и гидросульфатных анионов [128]. Растворение пентафенилурь-

мы в жидком оксиде серы  $\text{SO}_2$  с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией остатка из воды приводит к образованию бензолсульфоната тетрафенилсурьмы с выходом 88 %.

Из пентафенилсурьмы и *бис*(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы в толуоле при 90 °C (1 ч) синтезирован 2,4,6-трибромфеноксид тетрафенилсурьмы с выходом 93 % (**149**); *бис*(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьма (**150**) получена из трифенилсурьмы, пероксида водорода и 2,4,6-трибромфенола [129]. Вторым продуктом последней реакции является  $\mu$ -оксо-*бис*[(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьма] (**151**). Строение полученных в работе соединений доказано методом РСА.

Взаимодействием аренсульфоновых кислот с трифенилфосфиноксидом в присутствии влаги воздуха получен аддукт серной кислоты с трифенилфосфиноксидом (1:2) (**152**), строение которого доказано методом РСА [130].

Взаимодействием *бис*(4-метилбензолсульфонато)три(*n*-толил)висмута с пента(*n*-толил)сурьмой в толуоле получен 4-метилбензолсульфонат тетра(*n*-толил)сурьмы (**153**), строение которого доказано методом РСА, согласно которым атомы сурьмы в двух типах кристаллографически независимых молекулах обладают конфигурацией искаженной тригональной бипирамиды с тозилатным лигандом в аксиальном положении [131].

Продуктом реакции пентафенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфонатом дифенилвисмута является 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (**154**), имеющий тригонально-бипирамидальное строение [132]. Длины связей Bi–C равны 2,199(4)–2,227(4) Å, расстояние Bi–O и величина аксиального угла CBiO составляют 2,665(3) Å и 174,2(1)° соответственно.

Взаимодействием дибромидов трифенилсурьмы с фенолятом натрия в бензоле (80 °C, 6 ч) получена дифенокситрифенилсурьма, имеющей тригонально-бипирамидальное строение с феноксидными лигандами в аксиальных положениях [133]. Длины связей Sb–C равны 2,095(2)–2,122(2) Å, расстояния Sb–O и величина аксиального угла OSbO составляют 2,056(1), 2,046(1) Å и 179,11(5)° соответственно.

Взаимодействием 4-бромфенола, три(*n*-толил)сурьмы и пероксида водорода получена  $\mu$ -пероксо-*бис*[(4-бромфеноксо)три(*n*-толил)сурьма] (**155**), атомы Sb в которой имеют по данным РСА координацию тригональной бипирамиды [134]. В centrosymmetric молекуле комплекса два атома сурьмы связаны мостиковой пероксо-группой, разупорядоченной по двум положениям. Длины связей Sb–O(1,2') равны 1,999(6) и 2,03(1) Å, расстояния Sb...O(2,1') составляют 2,605(9) и 2,626(5) Å соответственно. Длины концевых связей Sb–O равны 2,093(3) Å.

По реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, пероксида водорода и 3,4,5-трифторбензойной или пентафторбензойной кислот в эфире синтезированы соответствующие дикарбоксилаты трифенилвисмута, (**156**, **157**) строение которых доказано методом РСА [135]. Установлено, что в тригонально-бипирамидальных молекулах карбоксилатные лиганды занимают аксиальные положения. Углы OBiO равны 170,2(2)° и 171,5(2)°. Длины связей Bi–C и Bi–O изменяются в интервале 2,187(6)–2,204(5) Å и 2,256(5)–2,318(5) Å. В молекулах комплексов имеются внутримолекулярные контакты между атомом металла и карбонильными атомами кислорода Bi...O (2,926(5)–3,176(5) Å), что приводит к увеличению экваториального угла CBiC со стороны этих контактов до 136,2(3)° и 138,6(2)° соответственно.

Взаимодействием пентафенилвисмута с оксидом серы  $\text{SO}_3$  или *бис*(бензолсульфонатом) трифенилвисмута в бензоле получен моногидрат бензолсульфоната тетрафенилвисмута [136]. Из пентафенилвисмута и *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута синтезирован (3,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (**158**). По данным РСА атомы висмута в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Расстояния Bi–C(средн.) и Bi–O составляют 2,204(2), 2,695(2) Å и 2,205(2), 2,728(2) Å соответственно.

Взаимодействием трифенилсурьмы и три(*n*-толил)сурьмы с 2-фуранкарбоновой и 3-пиридинкарбоновой кислотами в присутствии пероксида водорода в эфире синтезированы соответствующие дикарбоксилаты триарилсурьмы (**159–162**), имеющие тригонально-бипирамидальное строение [137].

Проведен рентгеноструктурный анализ *бис*(метилбензоатов) трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me-}n)_2$  ( $n = 2, 4$ ) (**163**, **164**) и *бис*(трихлорацетата) три(*n*-толил)сурьмы

(*p*-Tol)<sub>3</sub>Sb(O<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**165**), в которых атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальное окружение лигандов с карбоксилатными группами в аксиальных положениях [138]. Геометрические параметры комплексов близки между собой. Показано, что уменьшение расстояний Sb...O(=C) сопровождается увеличением одного из экваториальных углов CSbC со стороны внутримолекулярных контактов.

Проведено рентгеноструктурное исследование четырехъядерного висмуторганического комплекса Bi<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-3,4,5)<sub>8</sub> · 2η<sup>6</sup>-TolH (**166**), в котором четыре атома висмута связаны мостиковыми карбоксилатными лигандами и атомами кислорода (рис. 4) [139]. Мостиковые атомы кислорода трехкоординированы, расстояния Bi–O составляют 2,083(2), 2,119(2) и 2,276(2) Å. Среднее расстояние между атомом висмута и центром молекулы толуола равно 3,131 Å.

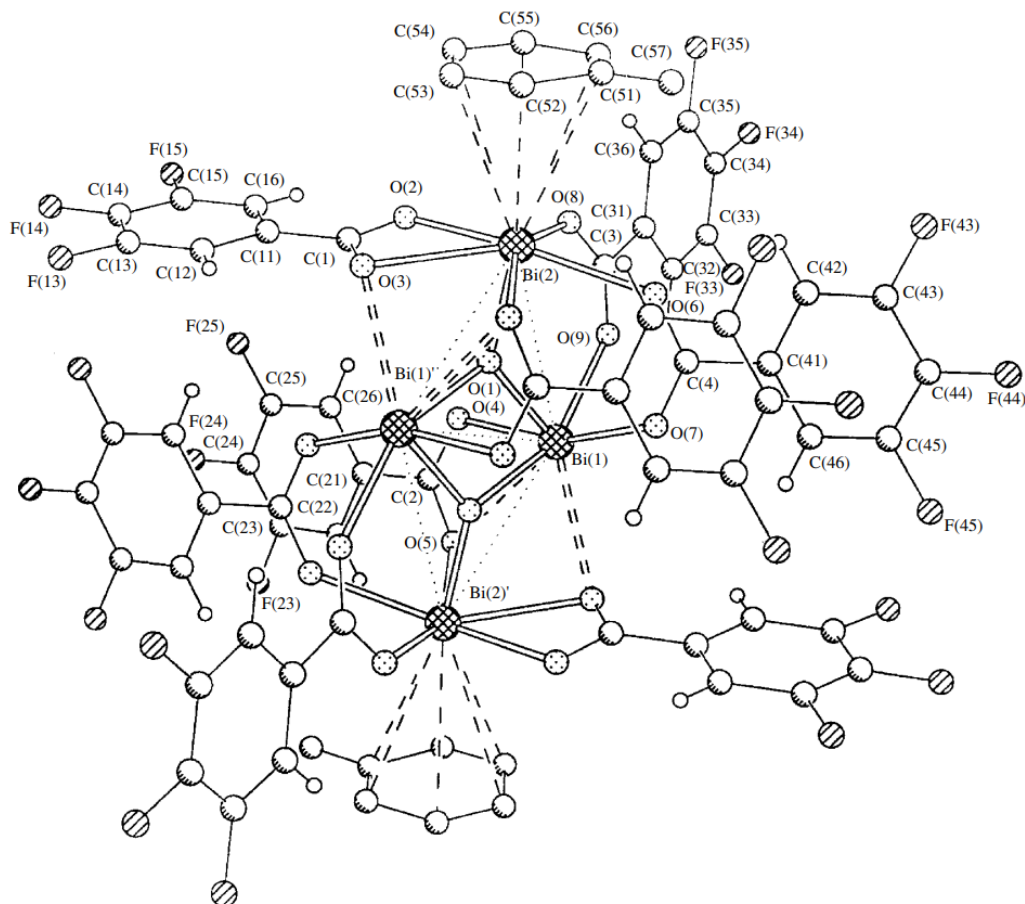


Рис. 4. Строение комплекса Bi<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-3,4,5)<sub>8</sub> · 2η<sup>6</sup>-TolH (**166**)

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2-нафталинсульфоновой кислотой, бис(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы (**167**) и сульфатом трифенилсурьмы в толуоле получены 2-нафталинсульфонат тетрафенилсурьмы (**168**), фенилметансульфонат тетрафенилсурьмы (**169**) и сульфат бис(тетрафенилсурьмы) соответственно [140]. Бис(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы синтезирован по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, фенилметансульфоновой кислоты и пероксида водорода. Продуктом реакции трифенилсурьмы с хлорангидридом фенилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода является сурьмаорганический бетаин Ph<sub>3</sub>Sb<sup>+</sup>CH(Ph)SO<sub>2</sub>O<sup>-</sup> · TolH (**170**) (рис. 5). Строение полученных соединений установлено методом РСА.

Атомы сурьмы в первых четырех комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, а в бетаине – тетраэдрическую, но с учетом дополнительной координации центрального атома металла с атомами кислорода сульфогрупп – октаэдрическую.

Две молекулы «бетаина» объединяются в центросимметричный димер через атомы кислорода сульфогрупп бидентатных фенилметансульфонатных лигандов.

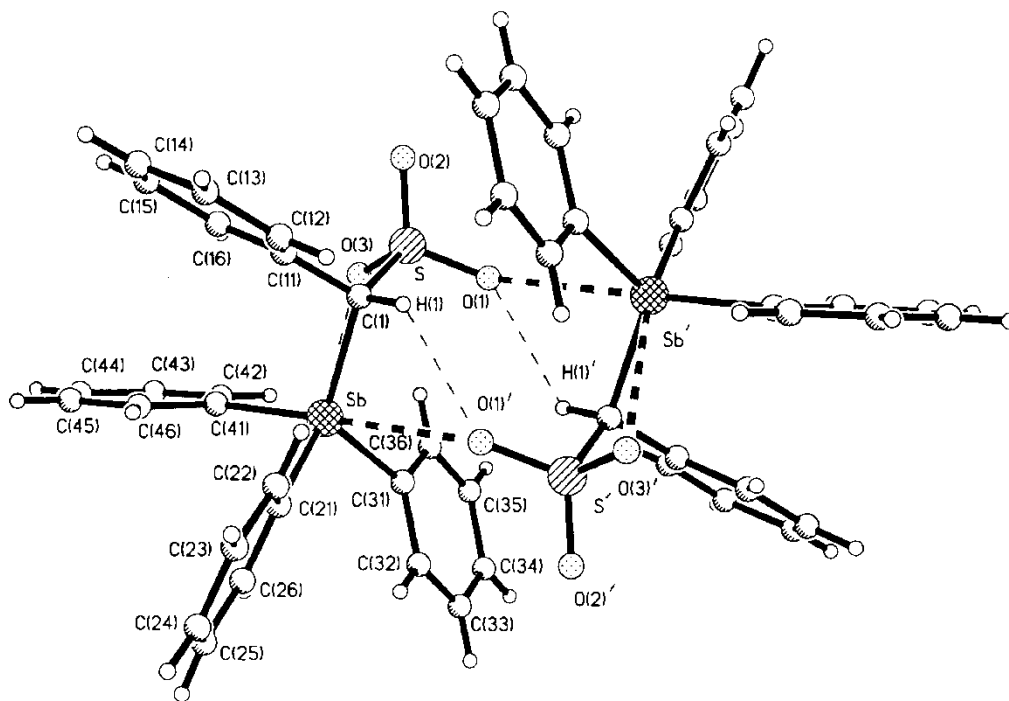


Рис. 5. Строение бетаина  $\text{Ph}_3\text{Sb}^+\text{CH}(\text{Ph})\text{SO}_3^- \cdot \text{TolH}$  (170)

Взаимодействием трифенилвисмута, 2,4,6-трибромфенола и пероксида водорода синтезирован *бис*(2,4,6-трибромфеноксид) трифенилвисмута (171), в тригонально-бипирамидальных молекулах которого аксиальные положения занимают ароксигруппы [141]. Длины связей Bi–C и Bi–O равны 2,202(4), 2,203(4), 2,212(4) и 2,241(4), 2,245(3) Å; угол OBiO составляет 174,31(9)°.

В работе [142] описаны особенности синтеза и строения ниагината тетрафенилсурьмы (172), полученного с выходом 91 % по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и *бис*(ниагината) трифенилсурьмы. Последнее соединение синтезировали по реакции окислительного присоединения.

Продуктом реакции дибромид трифенилсурьмы с нитритом натрия в водно-ацетоновом растворе является *μ*-оксо-*бис*[(нитрито)трифенилсурьма] (173) – центросимметричное биядерное соединение сурьмы, в котором атомы сурьмы связаны мостиковым атомом кислорода [143]. Угол SbOSb составляет 141,8(2)°, расстояние Sb...Sb – 3,7354(5) Å. Длины связей Sb–O<sub>мост</sub> и Sb–O<sub>терм</sub> равны 1,9768(1) и 2,257(3) Å, расстояния Sb...O составляют 3,020(4) Å.

Найдено, что взаимодействие пентафенилвисмута с диароксидами трифенилвисмута приводит к образованию ароксидов тетрафенилвисмута [144]. Диароксиды трифенилвисмута получали по классической реакции окислительного присоединения.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы с резорцином в толуоле (25 °C) синтезирован сольват 1-(тетрафенилстибокситетрафенил)-3-оксибензола с толуолом (174) [145]; с гидрохиноном (мольное соотношение 1:2) в этих же условиях – комплекс 1,4-*бис*(тетрафенилстибокситетрафенил)бензола с гидрохиноном состава 1:3 (175). По данным РСА, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с фенолятными группами в аксиальных положениях.

По реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, 2,6-дибром,4-хлорфенола и пероксида водорода в эфире синтезированы *бис*(2,6-дибром,4-хлорфеноксид) трифенилвисмута (176) (40 %) и следовое количество дибромид трифенилвисмута, строение которых доказано методом РСА [146]. Установлено, что тригонально-бипирамидальные молекулы в аксиальных положениях содержат электроотрицательные лиганды; длины связей Bi–C, Bi–O и Bi–Br равны 2,184(6)–2,216(4), 2,241(3), 2,245(3) и 2,7262(9), 2,7384(9) Å.

Гидролизом *бис*(аренсульфонатов) триарилвисмута в ацетоне получены с выходом до 92 %  $\mu$ -оксо-*бис*(аренсульфонатотрифенилвисмут)  $[\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}')]\text{O}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Tol}$ ;  $\text{Ar}' = \text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4}$ ) (**177–183**) [147]. Два тригонально-бипирамидальных Bi-содержащих фрагмента связаны друг с другом через мостиковый атом кислорода. Связи  $\text{Bi}-\text{O}_{\text{мост}}$  значительно короче терминальных расстояний  $\text{Bi}-\text{O}$ .

Дефенилированием трифенилвисмута 3-метилбензойной и 3,4,5-трифторбензойной кислотами получены *трис*(3-метилбензоат)висмута (**184**) полимерного строения и димер *бис*(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута (**185**), в которых КЧ атомов Bi равны 9 и 6 соответственно, а карбоксилатные группы проявляют свойства три- и бидентатных лигандов [148]. Расстояния  $\text{Bi}-\text{O}$  в комплексах изменяются в интервалах 2,218(3)–3,202(4) и 2,301(2)–2,674(4) Å соответственно.

Сурьмаорганические пероксиды  $(\text{Ar}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Tol}$ ) (**186**, **187**) получены окислением триарилсурьмы пероксидом водорода в присутствии нитрозофенола или 4-хлорфенола [149]. На рис. 6 представлено строение комплекса **186**.

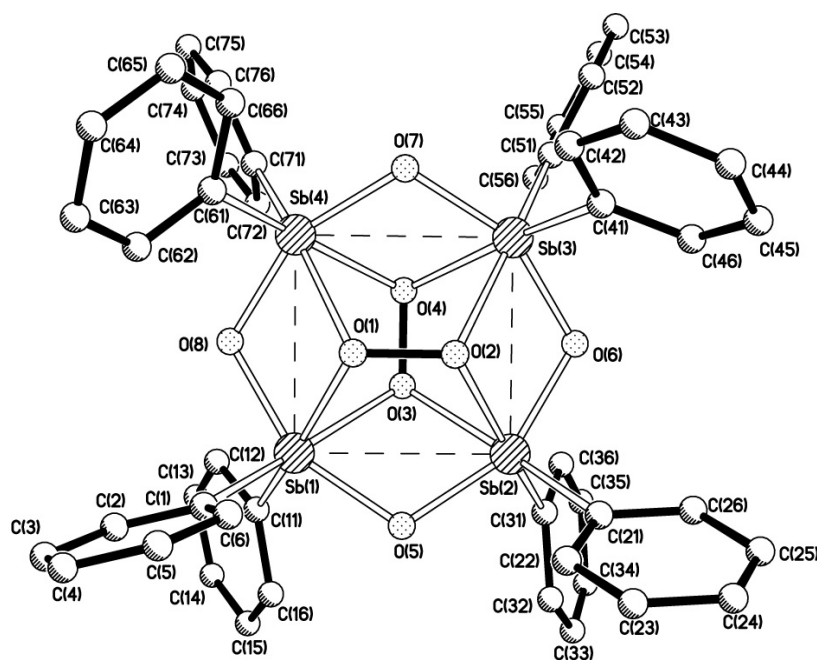


Рис. 6. Строение комплекса  $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$  (**186**)

В комплексах четыре атома сурьмы, имеющих октаэдрическую координацию, связаны четырьмя мостиковыми атомами кислорода и двумя пероксидными группами.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой или *бис*(дифенацилфосфинатом) трифенилсурьмы в толуоле получен дифенацилфосфинат тетрафенилсурьмы (**188**) с выходом до 88 % [150]. По данным РСА, атом сурьмы в комплексе имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода в аксиальном положении. Длины четырех связей  $\text{Sb}-\text{C}$ , связи  $\text{Sb}-\text{O}$  и величина угла  $\text{OSbC}_{\text{акс}}$  равны 2,102(2)–2,169(2) Å, 2,347(1) Å и 176,69(5)°.

В работе [151] сообщается о синтезе и строении феноксиацетата тетрафенилсурьмы (**189**) и этилмалоната тетрафенилсурьмы (**190**). Если первый из них синтезировали по обычной реакции замещения из пентафенилсурьмы и кислоты, то второй с выходом 15 % получали окислением трифенилсурьмы пероксидом водорода в присутствии малонового эфира. Очевидно, что последняя реакция протекает с перераспределением фенильных лигандов. К особенностям строения полученных производных сурьмы следует отнести контакты центрального атома с карбонильными атомами кислорода, равными 3,402(2) и 3,282(2) Å соответственно.

Взаимодействием солей тетрафенилстибония  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  ( $\text{X} = \text{I}$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ ) с трийодидом сурьмы в ацетоне являются ионные комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4[\text{Sb}_4\text{I}_{16}] \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**191**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]$  (**93**) с четырех- и пятиядерными анионами, имеющими циклическое и линейное строение соответственно [152].

Из пентафенилсурьмы и оксима в толуоле (20 °С, 24 ч) синтезированы оксиматы тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbON}=\text{CRR}'$  ( $\text{CRR}' = \text{C}_6\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_9-2$ ,  $\text{CPh}[\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$ ) (**192**, **193**), имеющие тригонально-бипирамидальное строение с оксимной группой в аксиальном положении [153]. Углы  $\text{OSbC}_{\text{акс}}$  составляют 177,6(1)° и 176,58(6)°, длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  равны 2,120(2) и 2,166(1) Å, внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{N} - 2,806(3)$  и 2,918(2) Å.

Взаимодействием трифенилсурьмы, пероксида водорода и оксима (мольное соотношение 1:1:2) в эфире (20 °С, 12 ч) синтезирован *бис*(2-гидрокси-5-бромбензальоксимат) трифенилсурьмы (**194**) [154]. Из пента(*n*-толил)сурьмы и циклогексаноноксима (1:2, 90 °С, 1 ч) получали *бис*(циклогексаноноксимат) трифенилсурьмы (**195**). По данным РСА, в тригонально-бипирамидальных молекулах углы  $\text{OSbC}_{\text{акс}}$  составляют 175,49(6)° и 174,25(6)°, интервалы длин связей  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,095–2,103 и 2,107–2,117 Å, длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  2,069(2), 2,083(2) и 2,049(2), 2,057(2) Å, а величины внутримолекулярных контактов  $\text{Sb}\cdots\text{N} - 2,896(2)$ , 2,832(2) и 2,890(2), 2,861(2) Å соответственно.

Взаимодействием тозилата тетрафенилсурьмы с трийодидом висмута в ацетоне синтезирован фенилтрийодовисмутат тетрафенилстибония, который после перекристаллизации из диметилсульфоксида представлял собой сольват  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6] \cdot 2\text{DMSO}$  (**196**), являющимся первым примером смешаннолигандного комплекса висмута(III), где в координационной сфере атома висмута, наряду с фенильным лигандом, содержатся два типа структурно неэквивалентных атомов иода [155].

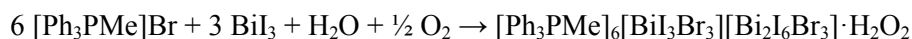
Ароксиды тетрафенилвисмута  $\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6)$  (**197**) и  $\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_3-2,4,6)$  (**198**) получены из фенола и пентафенилвисмута, либо по реакции перераспределения лигандов из пентафенилвисмута и соответствующих диароксидов трифенилвисмута, которые синтезировали по реакции окислительного присоединения [156]. Тригонально-бипирамидальные молекулы полученных соединений по данным РСА содержат в аксиальных положениях электроотрицательные лиганды.

Продуктами реакций трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой независимо от соотношения исходных реагентов, проведенных в растворе бензола или *n*-ксилола при 20 °С, являлись четырехъядерные комплексы  $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5]_8 \cdot 2\text{PhH}$  (**199**) и  $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5]_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2-1,4$  (**200**) [157]. Появление кристаллов комплексов на стенках стеклянной запаянной ампулы, содержащей кислород воздуха, наблюдалось уже через 0,25 ч. Структурные единицы комплексов содержат две пары структурно неэквивалентных атомов висмута: два атома висмута – центральные и два – терминальные. Атомы кислорода в четырехчленном цикле  $\text{BiOBiO}$  трехкоординированы. Центр цикла является центром инверсии структурной единицы комплекса. Бидентатные 3,4,5-трифторбензоатные лиганды выполняют разные структурные функции.

Неизвестную ранее кристаллическую модификацию *μ*-оксо-*бис*-[(бромо)трифенилсурьмы] (**201**) синтезировали по реакциям гидролиза дибромида трифенилсурьмы (ацетон, 20 °С, 1 ч) или окислительного присоединения из трифенилсурьмы, кислоты и пероксида водорода (эфир, 20 °С, 1 ч) [158]. После удаления растворителя и перекристаллизации остатка из смеси бензол-гептан или ацетонитрила были получены крупные, слегка окрашенные в желтый цвет тригональные призмы с температурой плавления 170 °С. Из данных РСА последних следовало, что они представляют собой неизвестную ранее угловую форму структурного изомера *μ*-оксо-*бис*-[(бромо)трифенилсурьмы], в котором значение угла  $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$  составляло 138,19°.

В работе [159] исследованы реакции трифенилвисмута с трихлоруксусной, хлоруксусной и бромуксусной кислотами, продуктами которых являются дикарбоксилаты фенилвисмута, трикарбоксилаты висмута и дикарбоксилаты трифенилвисмута.

В работах [160, 161] описан синтез и строение комплексов  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (**202**) и  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]$  (**203**), которые получали в растворе диметилсульфоксида в присутствии или отсутствии кислорода и влаги воздуха. В моноядерных анионах  $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$  группы атомов иода и брома располагаются симметрично относительно атома-комплексобразователя. В биядерных анионах  $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$  группировки  $\text{BiI}_3$  и  $\text{BiBr}_3$  связаны между собой тремя мостиковыми атомами иода. Атомы кислорода молекул пероксида водорода находятся на одной оси между атомами висмута моно- и биядерных анионов.

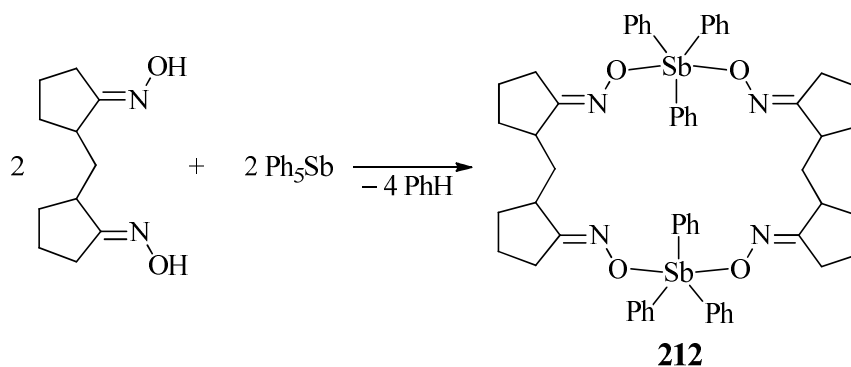


Взаимодействием 3-карбокси-4-гидроксibenзолсульфоната тетрафенилвисмута и иодида висмута(III) в ацетоне получен *трис*(тетрафенилвисмут(V))*додэкаис*( $\mu_2$ -иодо)-гексаиодопентависмут(III)  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$  (**204**) и определена его кристаллическая структура [162]. Структурными единицами кристалла являются катионы тетрафенилвисмутония и линейные комплексные анионы  $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ , аналогичные по строению анионам  $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  (**93**). Строение трех кристаллографически независимых катионов тетрафенилвисмутония  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+$  – искаженное тетраэдрическое. Углы  $\text{SBiC}$  составляют  $105,97$ – $111,14^\circ$ , расстояния  $\text{Bi}-\text{C}$  изменяются в интервале  $2,11$ – $2,18$  Å. В кристалле все три кристаллографически независимых катиона расположены на зеркальных плоскостях, а анионы – в центрах симметрии. В centrosимметричном пятиядерном анионе  $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  октаэдрически координированные атомы  $\text{Bi}$  попарно объединены тройными иодными мостиками, причем значения углов  $\text{Bi}-\text{I}-\text{Bi}$  в центральных фрагментах варьируют в меньшем интервале ( $77,99^\circ$ – $79,21^\circ$ ), чем в терминальных ( $78,7^\circ$ – $80,60^\circ$ ). В анионе комплекса имеет место выравнивание расстояний  $\text{Bi}-\text{I}$  ( $3,069$ – $3,085$  Å) у центрального атома  $\text{Bi}$ . Концевой атом  $\text{Bi}$  соединен с соседним атомом  $\text{Bi}$  менее прочными связями  $\text{Bi}-\text{I}$  ( $3,423$ – $3,582$  Å против  $2,940$ – $2,954$  Å). Самыми короткими в анионе  $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  являются концевые связи  $\text{Bi}-\text{I}$  ( $2,842$ – $2,860$  Å).

В работе [163] исследовано строение фторида тетрафенилсурьмы (**205**), хлорида тетра(*n*-толил)сурьмы (**206**) и изоцианата тетрафенилсурьмы (**207**), в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальном положении. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  изменяются в интервале  $2,102(1)$ – $2,183(1)$  Å,  $\text{Sb}-\text{F}$ ,  $\text{Sb}-\text{Cl}$ ,  $\text{Sb}-\text{N}$  равны  $2,0530(8)$ ,  $2,7319(7)$  и  $2,507(2)$  Å соответственно.

В исследовании [164] изучены синтез и строение дитиокарбаматов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ , *n*-Pr) и  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6)$  (**208**–**211**), которые получали из хлорида тетрафенилсурьмы и натриевых солей дитиокарбаматов в воде. Строение полученных соединений доказано методами ИК-спектроскопии и ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , а (*N,N*-циклогексаметилендитиокарбамато-*S,S'*)тетрафенилсурьмы (**211**) и методом РСА. Установлено, что последний комплекс в кристаллическом состоянии представлен двумя изомерными формами.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с диоксимом метиленидициклопентанона-2,2' ( $90^\circ\text{C}$ , 5 ч) получена *бис-μ*-[(метиленидициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьма] (**212**), которая, по данным РСА, имеет centrosимметричное строение с двумя фрагментами  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ , соединенными диоксимиными мостиками [165].



Атомы сурьмы в **212** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  изменяются в интервале  $2,111(1)$ – $2,137(3)$  Å, расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  равны  $2,064(1)$  и  $2,0663(9)$  Å.

Диароксиды трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAr})_2$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4 (**213**),  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ -2,4,6 (**214**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -2,6 (**215**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ -2,4,6 (**216**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4 (**217**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ -2,4,6 (**218**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$ -2,4-Me-6 (**219**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$ -2,6-( $\text{NO}_2$ )-4 (**220**) полученные по реакции окислительного присоединения имеют строение тригональной бипирамиды с аксиальными ароксильными лигандами [166]. Ароксиды тетрафенилвисмута синтезировали по реакции перераспределения лигандов из пентафенилвисмута и диароксидов трифенилвисмута. Строение некоторых ароксидов тетрафенилвисмута доказано методом РСА. Их геометрические параметры близки к параметрам аналогичных соединений.

Из иодида тетрафенилфосфония и диiodида ртути в ацетоне и триiodидом висмута в диметилсульфоксиде получены ионные комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$  (**221**) и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$  (**222**), строение которых доказано методом РСА [167]. В центральном фрагменте центросимметричного аниона  $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$  расстояния между концевыми атомами ртути и атомами иода равны 3,503(2) Å. Атом висмута в моноядерном анионе  $[\text{BiI}_5(\text{DMSO})]^{2-}$  имеет искаженную октаэдрическую координацию с четырьмя атомами иода в экваториальной плоскости и атомами иода и кислорода диметилсульфоксидного лиганда – в аксиальных положениях.

Дефенилированием трифенилвисмута хлоруксусной кислотой (20 °С, толуол, 24 ч) синтезирован *бис*(хлорацетат) фенилвисмута (**223**) в котором тридентатные хелатно-мостиковые хлорацетатные лиганды связывают соседние молекулы комплекса через атомы кислорода [168]. Расстояния Bi–O и Bi–C равны 2,30(1)–2,85(2) Å и 2,26(2) Å соответственно.

По реакции окислительного присоединения получены *бис*(хлорацетат), *бис*(трихлорацетат) и *бис*(бромацетат) фенилвисмута (**223–225**), в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксильными лигандами в аксиальных положениях [169]. Геометрические параметры полученных дикарбоксилатов фенилвисмута близки к параметрам *бис*(хлорацетата) фенилвисмута, описанного в предыдущей работе с меньшей точностью.

Уточнено строение диароксидов трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAr})_2$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ -2,4,6 (**214**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ -2,4 (**217**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$ -2,6-( $\text{NO}_2$ )-4) (**220**), полученных по реакции окислительного присоединения [170].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с иодидом ртути получен ионный комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot \text{Ph}_2\text{Hg}$  (**226**) [171]. Из иодида тетрафенилсурьмы и иодидов сурьмы и кадмия синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  (**227**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]$  (**228**), а из 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы и иодида тетрафенилсурьмы –  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$  (**229**). В катионах комплексов атомы сурьмы имеют практически идеальную тетраэдрическую координацию (углы CSbC составляют 108,09°–109,64°). В центральном прямоугольном фрагменте  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  аниона  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  расстояния Hg–I<sub>мост</sub> равны 2,825 и 3,075 Å, длины связей Hg–I<sub>терм</sub> – более прочные (2,691 и 2,700 Å). Аналогичное строение имеет анион  $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ . Анионы последнего комплекса объединены в бесконечную димерную сетку взаимодействиями I...Hg (3,651 и 4,058 Å).

Взаимодействием дибромидом трифенилсурьмы с нитратом серебра в присутствии влаги воздуха в бензоле получен сольват  $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**230**). При проведении реакции в *n*-ксилоле с последующей перекристаллизацией из бензола был синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot [\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}-2)\text{Sb}(\text{NO}_3)\text{SbOSbPh}_3(\text{NO}_3)] \cdot \text{PhH}$  (**231**) [172]. В первом сольвате длины связей Sb–O<sub>мост</sub>, Sb–O<sub>терм</sub> и угол SbOSb составляют 1,970, 2,276 Å и 141,8° соответственно. Во втором комплексе длины связей Sb–O<sub>мост</sub>, Sb–O<sub>терм</sub> изменяются в интервалах 1,937–1,986 Å, 2,264–2,295 Å. Углы SbOSb составляют 138,6 и 136,7°.

Продуктами реакции пентафенилсурьмы и пентафенилвисмута с 4-сульфофенолом в бензоле получены соответствующие 4-оксибензолсульфонаты (**232**, **233**), которые также синтезированы по реакции перераспределения лигандов [173]. Строение полученных соединений доказано методом РСА.

*O,O'*-Дипропилдитиофосфат и *O,O'*-диизобутилдитиофосфат тетрафенилсурьмы (**234**, **235**), получены из хлорида тетрафенилсурьмы и калиевой соли диалкилдитиофосфата в воде и охарактеризованы ИК, ЯМР-спектроскопией и методом РСА [174].

Взаимодействием солей аммония, фосфония и висмутония с иодидом висмута в ацетоне синтезирован ряд комплексов висмута с висмутсодержащими анионами:  $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$  (**236**),  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  (**237**),  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$  (**238**), строение которых доказано методом РСА [175]. Если первые два комплекса получали из иодидов аммония и -фосфония, то третий комплекс синтезировали из 3-карбокси-4-гидроксибензолсульфоната тетрафенилвисмута.

По реакции пентафенилсурьмы с  $\gamma$ -фенилацетилацетоном и  $\gamma$ -тиобутилацетилацетоном получены соответствующие  $\beta$ -дикетонаты тетрафенилсурьмы (**239**, **240**), атомы сурьмы в которых имеют, по данным РСА, искаженную октаэдрическую координацию [176].

Из пентафенилвисмута и фенола или диароксида трифенилвисмута в бензоле с целью установления влияния природы заместителей в ароксильной группе на геометрию ароксидов тетрафенилвисмута были получены пять соединений  $\text{Ph}_4\text{BiOAr}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -2,6,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2$ -2,6)(*t*-Bu)-4,

$C_6H_2(Br_{2-2,6})(NO_2)_{-4} \cdot \frac{1}{2}PhH$ ,  $C_6H_3(NO_2)_{2-2,4}$ ,  $C_6H_2(NO_2)_{3-2,4,6}$  (**241–245**), строение которых доказано методом РСА [177]. Во всех синтезированных в работе тригонально-бипирамидальных соединениях ароксильный лиганд находится в аксиальном положении. Аксиальные углы  $SBiO$  варьируют от  $171,7(2)$  до  $179,3(3)^\circ$ . Расстояния  $Bi-O$  изменяются в интервале  $2,453(2)$  до  $2,925(7)$  Å в зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце феноксигруппы.

Взаимодействием трииодида висмута с иодидом трифенилметилфосфония в ацетоне и пиридине получены комплексы  $[Ph_3PMe]_2[BiI_5]$  (**246**) и  $[Ph_3PMe]_2[BiI_5(C_5H_5N)] \cdot C_5H_5N$  (**247**) [178]. Атом висмута в анионе первого комплекса имеет идеальную тригонально-бипирамидальную координацию ( $Bi-I_{эв} 3,0031(4)$  Å,  $Bi-I_{акс} 3,0485(5)$  Å). Во втором комплексе наблюдается октаэдрическое расположение лигандов.

Продуктом реакции трифенилвисмута с адамантанкарбоновой кислотой в толуоле является тетраядерный *трис*(адамантаноксикарбоксилато)висмут (**248**), в котором карбоксилатные лиганды выполняют разную структурную функцию, вследствие чего КЧ атома висмута составляет 10 [179].

Взаимодействием нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой синтезированы аддукты  $Ph_4SbNO_3 \cdot (HNO_3)$  (**249**) и  $Ph_4SbOC(O)Me \cdot (MeC(O)OH)$  (**250**), представляющие собой бесцветные кристаллы, растворимые в большинстве органических растворителях, строение которых доказано методом РСА [180].

Взаимодействием хлорида диметиламмония с иодидом сурьмы в ацетоне и бромида трифенилметилфосфония с золотохлористоводородной кислотой синтезированы смешаннолигандные комплексы сурьмы  $[Me_2NH_2]_4[SbHal_4Cl_2][Cl]$  ( $Hal = Cl, I$ ) (**251, 252**) и золота  $[Ph_3PMe]_2[AuHal_4][AuHal_2]$  ( $Hal = Cl, Br$ ) (**253, 254**) [181]. По данным РСА, атомы N и P в катионах имеют тетраэдрическую координацию; в октаэдрических катионах первого комплекса два аксиальных положения занимают атомы хлора ( $Sb-Cl 2,6476(5)$  Å), остальные позиции атомов галогенов в анионе  $[SbHal_4Cl_2]^{3-}$  разупорядочены по четырем положениям ( $Sb-Cl 2,588(3), 2,637(3)$  Å;  $Sb-I 3,0759(4), 3,0800(3)$  Å). В плоско-квадратном анионе  $[AuHal_4]^-$  и линейном анионе  $[AuHal_2]^-$  все позиции атомов галогенов – смешанные с различным содержанием хлора и брома. Расстояния  $Au-Hal$  в анионах  $[AuHal_4]^-$  и  $[AuHal_2]^-$  – промежуточные между типичными для анионов  $[AuCl_4]^-$ ,  $[AuBr_4]^-$  и  $[AuCl_2]^-$ ,  $[AuBr_2]^-$  соответственно.

В обзоре [182] обсуждается строение пентаорганических соединений сурьмы, синтезированных с 1964 по 2007 год. Показано, что соединения  $R_5Sb$  могут иметь строение тригонально-бипирамидальной и, иногда – квадратной пирамиды.

Другой обзор [183] посвящен особенностям строения органических соединений сурьмы общей формулы  $R_3SbX_2$  ( $X$  – электроотрицательный лиганд), в тригонально-бипирамидальных молекулах которых аксиальные положения занимают лиганды  $X$ .

Взаимодействием хлорида диэтиламмония с иодидом висмута в ацетоне синтезирован гексахлоровисмутат диэтиламмония  $[Et_2NH_2]_3[BiCl_6]$  (**255**). Из иодида висмута и иодистого аммония в пиридине получен сольват тетраиододипиридиновисмутата аммония с пиридином  $[NH_4][BiI_4(C_5H_5N)_2] \cdot 2C_5H_5N$  (**25665**) [184, 185]. По данным РСА атомы N в аммонийных катионах имеют тетраэдрическую координацию; атомы Bi в анионах  $[BiCl_6]^{3-}$  и  $[BiI_4(C_5H_5N)_2]^-$  гексакоординированы ( $Bi-Cl 2,683(2)–2,877(2)$  Å;  $Bi-N 2,577(3), 2,652(3)$  Å;  $Bi-I 2,9542(3)–3,0778(3)$  Å).

Взаимодействием иодида трифенилметилфосфония с перренатом натрия в ацетоне получен перренат трифенилметилфосфония (**257**) [186]. Методом РСА определена кристаллическая структура комплекса, состоящего из двух типов кристаллографически независимых катионов трифенилметилфосфония и двух типов кристаллографически независимых перренат-анионов, в которых атомы фосфора и рения имеют тетраэдрическую координацию (углы  $CPC$  и  $OREO$  равны  $108,31(16)–110,15(15)^\circ$  и  $108,72(15)–110,7(2)^\circ$  соответственно). Длины связей  $P-C$  составляют  $1,789(3)–1,804(3)$  Å. Расстояния  $Re-O$  в структуре комплекса изменяются в интервалах  $1,717(3)–1,730(3)$  Å.

Взаимодействием трифенилсурьмы с трифторуксусной, трихлоруксусной, бромуксусной и йодуксусной кислотами (толуол,  $100^\circ C$ , 8 ч) в присутствии кислорода получены дикарбоксилат трифенилсурьмы, дикарбоксилат фенилсурьмы и трикарбоксилат сурьмы, количество которых в реакционной смеси определяется природой кислоты [187]. Образование дикарбоксилатов трифе-

нилсурьмы наблюдается и при нагревании указанных соединений в отсутствие кислорода. Продуктом реакции трифенилсурьмы с иодуксусной кислотой (толуол, 100 °С, 8 ч) является также диiodид трифенилсурьмы (24 %).

Продуктом реакции иодида трифенил(*n*-бутил)фосфония с иодидом сурьмы в ацетоне является комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]$  (**258**), в катионах которого атомы Р имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС 107,73(11)°–111,79(11)°) [188]. В биядерном центрo-симметричном анионе октаэдрически координированные атомы сурьмы попарно связаны двумя мостиковыми атомами иода ( $\text{Sb}-\text{I}_{\text{мост}}$  3,0901(7) и 3,3005(8) Å), компланарными с четырьмя концевыми атомами иода ( $\text{Sb}-\text{I}_{\text{конц}}$  2,8504(7) и 2,9683(6) Å). Два оставшихся положения при атоме сурьмы занимают атом иода ( $\text{Sb}-\text{I}$  2,7951(7) Å) и атом О ацетона ( $\text{Sb}-\text{O}$  2,790(6) Å).

Гидролиз дибромида трифенилсурьмы водой в растворе бензола приводит к образованию триклинной кристаллической модификации *μ*-оксо-бис(бромотрифенилсурьмы) углового строения (**259**) (угол  $\text{SbOSb}$  138,19(6)°) [189].

Из пентафенилсурьмы и гексахлороплатиноводородной или золотохлористоводородной кислот в ацетоне получены гексахлороплатинат бис(тетрафенилсурьмы) (**260**) и тетрахлороаурат тетрафенилсурьмы (**261**) соответственно [190]. Гексахлоростаннат бис(тетрафенилсурьмы) (**262**) синтезирован из хлорида тетрафенилсурьмы и тетрахлорида олова в бензоле. Строение ионных комплексов доказано методом РСА.

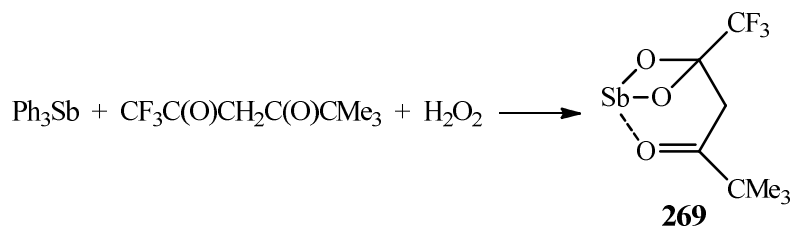
По реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, 1-адамнтанкарбоновой кислотой и пероксида водорода в эфире получена с выходом 92 % бис(адамнтанкарбоксилато)трифенилсурьма (**263**), в которой атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами кислорода карбоксигрупп [191]. Аксиальный угол  $\text{OSbO}$  и экваториальные углы  $\text{CSbC}$  составляют 179,93(6)° и 99,90(5)°, 99,90(5)°, 160,20(9)° соответственно. Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,149(1), 2,149(1) Å и 2,131(2), 2,132(1), 2,132(2) Å; внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  имеют значения 2,613(1) Å.

Взаимодействием *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы с дихлоридом меди в ацетоне синтезирован дихлорид *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (**264**); сольват дифторида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы с бензолом (**265**) получен из дихлорида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы и фторида натрия с последующей перекристаллизацией из бензола [192]. Дибензоат *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (**266**) получали по реакции окислительного присоединения или из бензоата серебра и дихлорида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы. По данным РСА тригонально-бипирамидальные молекулы полученных соединений в аксиальных положениях содержат электроотрицательные атомы.

Термодинамические свойства пентафенилсурьмы рассмотрены в работе [193].

Синтез и кристаллическая структура изоструктурных комплексов висмута  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]$  (**267**) и  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$  (**268**) описаны в работе [194, 195]. В биядерных центросимметричных анионах октаэдрически координированные атомы висмута попарно связаны двумя мостиковыми атомами иода (3,1508(7), 3,2824(8) Å и 3,1961(3), 3,2824(8) Å) соответственно. В центральной плоскости  $\text{Bi}_2\text{I}_2$  располагаются и четыре терминальных атома иода, связанных с атомами висмута более прочными связями  $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$  (2,9206(3)–2,9953(6) Å). Два оставшихся положения при атоме висмута занимают атом иода (2,8531(7) и 2,8984(3) Å) и атом кислорода органического лиганда (2,747(6) и 2,507(3) Å).

Взаимодействием трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире получена 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьма (**269**), в которой атом сурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию [196].



Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2,123(4)–2,131(4) Å, длины связей Sb–O составляют 2,052(2), 2,047(3), 2,669(2) Å.

Получен кристаллический *O,O'*-диизопропилдитиофосфатный комплекс тетрафенилсурьмы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}(i\text{-Pr}))\}]$  и его сольват с бензолом (**270**, **271**) [197]. Комплексы охарактеризованы ЯМР-спектрами и РСА. Установлена тригонально-бипирамидальная структура, подтвердившая необычную *S*-монодентатную координацию лигандов в аксиальном положении.

Взаимодействием сульфосалицилата тетрафенилвисмута и иодида трифенил(изоамил)фосфония с иодидом висмута синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}] \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**272**) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Am})]_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}] \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**273**) [198]. Методом РСА определена кристаллическая структура полученных комплексов, содержащих, кроме катионов и сольватных молекул ацетона, тетраэдрные и октаэдрные анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию. Структура аниона  $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$  представлена на рис. 7.

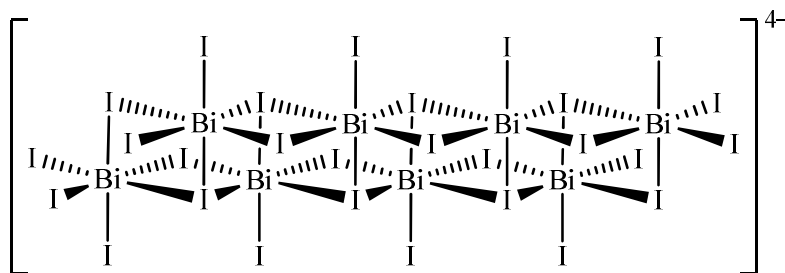


Рис. 7. Структура аниона  $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

Гидролизом дибромидов трифенилсурьмы или дибромидов три(*о*-толил)сурьмы в бензоле получены сольваты  $(\text{Ph}_3\text{SbBr})_2\text{O} \cdot \text{PhH}$  (триклинная модификация) (**274**) и  $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**275**), в которых атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с арильными лигандами в экваториальных положениях, мостиковым атомом кислорода и концевым лигандом Br в аксиальных положениях [199]. Углы SbOSb составляют соответственно 138,83(6) и 161,6(4)°.

По реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, фенилантраниловой кислоты и пероксида водорода в эфире получали *бис*(2-фениламинобензоат) трифенилвисмута (**276**), в тригонально-бипирамидальных молекулах которого карбоксилатные лиганды занимают аксиальные позиции [200]. Длины связей Bi–C 2,193(5), 2,200(4), 2,200(4) Å; Bi–O 2,252(4), 2,300(4) Å. В молекулах комплекса присутствуют внутримолекулярные водородные связи N–H...O(=C) 1,91, 1,97 Å; N...O(=C) 2,634(9), 2,667(9) Å и донорно-акцепторные взаимодействия Bi...O(=C) 2,790(5) и 2,838(5) Å.

Взаимодействием иодида трифенилалкилфосфония с иодидом висмута в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Pr})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$  (**277**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$  (**278**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Am})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$  (**279**) [201]. Кристаллы комплексов содержат тетраэдрические катионы трифенилалкилфосфония, в биядерных centrosymmetrical анионах атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода (Bi–I<sub>мост</sub> 3,1557(2)–3,3161(4) Å), которые компланарны с четырьмя концевыми атомами иода (Bi–I<sub>терм</sub> 2,9206(3)–2,989(4) Å) [201]. Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода (Bi–I 2,8984(3)–3,005(2) Å) и молекула ДМСО (Bi–O 2,430(2)–2,544(4) Å).

Из иодидов трифенилалкилфосфония и иодида кадмия в ацетоне синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Cd}_2\text{I}_6] \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**280**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_2[\text{CdI}_4]$  (**281**),  $[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]$  (**282**),  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]$  (**283**) [202]. По данным РСА, в кристаллах комплексов содержатся тетраэдрические катионы трифенилалкилфосфония и моноядерные или биядерные анионы, содержащие иод и кадмий. Биядерные анионы  $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$  содержат два концевых фрагмента  $\text{CdI}_2$ , связанных между собой двумя мостиковыми атомами иода.

Взаимодействием хлорида тетрафенилсурьмы с перренатом натрия или хлоратом калия в воде синтезированы перренат и хлорат тетрафенилсурьмы (**284**, **285**), имеющие ионное строение [203].

По реакции галогенидов трифенилалкилфосфония с трийодидом висмута в ацетоне или диметилсульфоксиде синтезированы комплексные соединения с висмутсодержащими анионами  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  (**286**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}] \cdot 2\text{MeC}=\text{O}$  (**287**) [204]. Строение полученных соединений доказано методом РСА. В моноядерном октаэдрическом анионе  $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$  атомы брома и иода располагаются на противоположных гранях октаэдра, биядерный анион  $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$  содержит три мостиковых атома иода, соединяющий два фрагмента  $\text{BiI}_3$  и  $\text{BiBr}_3$ . В анионе третьего комплекса каждая из концевых группировок  $\text{BiI}_3$  связана с центральным атомом висмута двумя  $\mu_2$ - и одним  $\mu_3$ -иодными мостиками (угол  $\text{BiBiBi}$  составляет  $101,54^\circ$ ).

При различном соотношении исходных реагентов (йодид трифенилалкилфосфония и йодид ртути) в ацетоне синтезированы комплексные соединения ртути  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, i\text{-Pr}, i\text{-Bu}$ ) (**288–293**) и  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, i\text{-Pr}, i\text{-Bu}$ ) (**294–299**) [205]. В центросимметричных би- и тетраядерных анионах атомы ртути имеют тетраэдрическую координацию. В первом анионе атомы ртути лежат в двух практически перпендикулярных друг другу плоскостях  $\text{Hg}_2\text{I}_4$  и  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Восьмичленные циклы  $\text{Hg}_4\text{I}_4$  четырехядерного аниона  $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$  объединены в полимерные цепочки посредством координационных связей  $\text{Hg}\cdots\text{I}$  ( $3,334$  и  $3,681$  Å).

Взаимодействием пентафенилфосфора с карбоновыми и сульфоновыми кислотами синтезированы карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора, имеющие ионное строение  $\text{Ph}_4\text{POC}(\text{O})\text{R}$   $\{\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)$  (**300**),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$  (**301**),  $\text{H}$  (**302**),  $\text{Me}$  (**303**),  $\text{CCl}_3$  (**304**),  $\text{Ph}$  (**305**),  $\text{PhCH}=\text{CH}$  (**306**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (**307**),  $\text{CH}_2\text{COOH}$  (**308**),  $\text{CH}=\text{CHCOOH}$  (**309**) $\}$  и  $\text{Ph}_4\text{POSO}_2\text{Ar}$   $\{\text{Ar} = \text{Ph}$  (**310**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$  (**311**),  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}-3)(\text{OH}-4)$  (**312**) $\}$  [206]. Бензолсульфонат тетрафенилфосфония также получали из пентафенилфосфора и оксида серы  $\text{SO}_3$ . Все полученные соединения охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектроскопией, а три карбоксилата ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$ ) и сульфосалицилат тетрафенилфосфора – методом РСА.

Взаимодействием трифенилсурьмы и диоксима метилendiциклопентанона-2,2' в присутствии пероксида водорода в эфире получена бис- $\mu$ -[(метилendiциклопентанон-2,2')-трифенилсурьма] (**313**) с выходом 93 % [207].

По реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и бис(адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы в бензоле синтезирован адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы (**314**) и определено его строение [208].

Взаимодействием хлорида тетрафенилстибония с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезирован плоско-квадратный молекулярный комплекс платины *цис*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{Sb})(\text{DMSO}-S)$  (**315**) и определено его строение методом РСА [209].

Два ионных комплекса кобальта с тетраэдрическими катионами  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Pr})]^+$  и  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Am})]^+$  и анионами  $[\text{CoI}_4]^{2-}$  (**316**, **317**) получены из йодидов тетраорганилфосфония и йодида кобальта в ацетоне [210]. Строение комплексов доказано методом РСА.

По этой же схеме синтезирован комплекс висмута  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}] \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**318**) [211]. Тетраядерные анионы имеют конформацию «кресло», в которых атомы висмута находятся в октаэдрической координации, а расстояния  $\text{Bi}-\text{I}$  изменяются в интервале  $2,8768(4)–3,2524(4)$  Å.

Взаимодействием хлоридов трифенилбензилфосфония и триэтаноламмония с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне получены тетрахлороаурат трифенилбензилфосфония (**319**) и гидрат тетрахлороаурата триэтаноламмония (**320**) [212]. Гексахлородикупрат трифенилэтилфосфония (**321**) синтезирован из хлоридов трифенилэтилфосфония и меди. Атомы золота в одноядерных анионах тетракоординированы, как и атомы меди в центросимметричных биядерных анионах  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

Взаимодействием 2-метокси-5-бромфениллития с трихлоридом висмута в эфире получен сольват *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмут с бензолом (**322**) с выходом 81 % [213]. Из полученного триарилвисмута и дихлорида меди в ацетоне синтезирован дихлорид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (**323**); дифторид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (**324**) получен из триарилвисмута и фторида натрия в водно-ацетоновом растворе, дибромид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (**325**) – окислением соединения триарилвисмута бромом в растворе хлороформа. Реакции *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута с 2,4,6-трибромфенолом и коричневой кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире протекают по схеме окислительного присоединения с образованием соединений  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2$  ( $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_3-2,4,6$  (**326**) и  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}$ ) (**327**) соответственно.

Взаимодействием иодида трифениламилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]\text{I}$  с иодидом сурьмы в ацетоне синтезирован тетраиодид трифениламилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2[\text{I}][\text{I}_3]$  (**328**) [214]. В комплексе присутствуют два типа тетраэдрических катионов трифениламилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+$  и анионы  $[\text{I}]^-$ ,  $[\text{I}_3]^-$ . В катионах атомы Р обладают искаженной тетраэдрической координацией (СРС 107.05(9)°–112.62(10)°). Центросимметричный трехядерный анион  $[\text{I}_3]^-$  – практически линейный (угол  $\text{I}(2)\text{I}(1)\text{I}(3)$  178,65°), расстояния  $\text{I}(1)–\text{I}(2)$  и  $\text{I}(2)–\text{I}(3)$  составляют 2,8925(2) и 2,9281(2) Å.

Взаимодействием трифенилсурьмы с ацетоксимом, ацетофеноноксимом и α-бензилдиоксимом в присутствии кислорода воздуха (толуол, 90 °С, 8 ч) получены диоксиматы трифенилсурьмы с выходом до 3 % [215].

По реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, 2-метоксибензойной кислоты и пероксида водорода в эфире получен с выходом 90 % *бис*(2-метоксибензоат) трифенилсурьмы (**329**) [216]. По данным РСА атом Sb в центросимметричной молекуле полученного соединения имеет тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (угол  $\text{OSbO}$  173,30(6)°). Длины связей  $\text{Sb}–\text{O}$  и  $\text{Sb}–\text{C}$  равны 2,1305(11) Å и 2,106(2), 2,1255(16), 2,1255(16) Å, при этом внутримолекулярные контакты центрального атома с карбонильными атомами кислорода  $\text{Sb} \cdots \text{O}$  составляют 2,715(3) Å.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с какодиловой кислотой или дикакодилатом трифенилсурьмы в толуоле получен с выходом до 95 % какодилат тетрафенилсурьмы (**330**) [217]. Дикакодилат трифенилсурьмы синтезирован с выходом 65 % из дибромиды трифенилстибина и какодилата калия в толуоле.

Взаимодействием эквимольных количеств иодида трифенилбутилфосфония и иодида сурьмы в растворе тетрагидрофурана (THF) синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PBu}]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{THF})]$  (**331**) [218]. По данным РСА катион комплекса имеет мало искаженное тетраэдрическое строение, атомы сурьмы в центросимметричном анионе гексакоординированы, аксиальные позиции занимают атомы иода и кислорода тетрагидрофурана. Сольватная молекула THF разупорядочена по двум позициям с равным весом, расстояние  $\text{Sb}–\text{O}$  составляет 2,811(4) Å.

Из иодида тетрафенилфосфония и трииодида висмута при различных мольных соотношениях (1:1, 1:1.5, 1:2) в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{DMSO}$  (**332**) [219]. Реакция иодида тетрафенилфосфония с трииодидом висмута (1:2 мольн.) в ацетоне приводит к образованию соединения  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$  (**333**). При растворении иодида висмута в диметилсульфоксиде образуется комплекс  $[(\text{DMSO})_8\text{Bi}][\text{Bi}_2\text{I}_9]$  (**334**). Продуктом взаимодействия иодида тетрафенилфосфония с двумя последними комплексами в диметилсульфоксиде является первый комплекс.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 4-нитрофенилуксусной кислотой или *бис*(4-нитрофенилацетат) трифенилсурьмы (**335**) в толуоле получен с выходом до 95 % 4-нитрофенилацетат тетрафенилсурьмы (**336**) [220]. *Бис*(4-нитрофенилацетат) трифенилсурьмы синтезирован с выходом 84 % по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, пероксида водорода и 4-нитрофенилуксусной кислоты в эфире. Строение кристаллосольвата 4-нитрофенилацетата тетрафенилсурьмы с толуолом  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2}\text{ToIH}$  установлено методом РСА. По данным РСА атом Sb имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным и фенильным лигандами в аксиальных положениях (угол  $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbO}$  176,26(8)°). Длины связей  $\text{Sb}–\text{O}$ ,  $\text{Sb}–\text{C}_{\text{акс}}$  и  $\text{Sb}–\text{C}_{\text{экв}}$  равны 2,220(2), 2,168(3) и 2,108(3), 2,115(2), 2,119(2) Å соответственно. В молекуле наблюдается внутримолекулярный контакт между Sb и атомом O карбонильной группы (3,247(3) Å).

Взаимодействием хлоридов трифенилбензилфосфония и тетрафенилстибония с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы платины:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][(\text{DMSO}-\text{S})\text{PtCl}_3]$  (**337**) и *цис*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{Sb})(\text{DMSO})\text{Pt}$  (**315**) [221]. Строение комплексов доказано методом РСА. Кристалл первого состоит из катионов трифенилбензилфосфония и квадратных анионов  $[(\text{DMSO}-\text{S})\text{PtCl}_3]^-$ , а второй является первым примером смешанно-лигандного комплекса платины, в координационной сфере центрального атома которого наряду с диметилсульфоксидным лигандом присутствует третичный стибин.

По реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, фенилкарборанилкарбоновой кислоты и пероксида водорода в эфире получен *бис*(фенилкарборанилкарбоксилат) трифенилвисмута (**338**), в тригонально-бипирамидальных молекулах которого находятся аксиально

расположенные карбоксилатные лиганды [222]. Длины связей Bi–C (2,195(3), 2,196(3), 2,204(3) Å); Bi–O (2,266(2), 2,276(3) Å), внутримолекулярные контакты между Bi и атомом O карбонильной группы (2,980(2) и 3,130(3) Å). Значение экваториального угла со стороны контакта Bi...O(=C) составляет 141,4(1)°, угол OBiO равен 168,2(1)°.

Взаимодействием эквимольных количеств трифениламин-, трифенилпропилфосфония и триэтаноламмония с трийодидом сурьмы в растворе ДМСО, диоксана (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), ацетона синтезированы [Ph<sub>3</sub>PAm]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**339**), [Ph<sub>3</sub>PPr]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)] (**340**) и [(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (**341**) [223, 224]. Катионы всех трех комплексов имеют мало искаженное тетраэдрическое строение, атомы сурьмы в анионах гексакоординированы.

Из иодидов аммония и фосфония с иодидом ртути (красная модификация) в ацетоне при мольных соотношениях 1:1 и 1:2 синтезированы 11 комплексных соединений ртути с мономерными, биядерными и тетрадимерными анионами: [NH<sub>4</sub>]<sub>n</sub>[HgI<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**342**), [Me<sub>3</sub>NH]<sub>n</sub>[HgI<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**343**), [Me<sub>3</sub>NH]<sub>2n</sub>[Hg<sub>4</sub>I<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**344**), [Me<sub>4</sub>N]<sub>n</sub>[HgI<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**345**), [Me<sub>3</sub>NBu]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**346**), [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**347**), [Ph<sub>3</sub>PAm]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**348**), [Me<sub>4</sub>N]<sub>2n</sub>[Hg<sub>4</sub>I<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**349**), [Me<sub>3</sub>NBu]<sub>2n</sub>[Hg<sub>4</sub>I<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**350**), [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2n</sub>[Hg<sub>4</sub>I<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**351**), [Ph<sub>3</sub>PAm]<sub>2n</sub>[Hg<sub>4</sub>I<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**352**) [225], в которых атомы ртути четырехкоординированы.

По аналогичной схеме получены и структурно охарактеризованы комплексы: [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**353**), [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb]<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] (**354**), [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb]<sub>4</sub>[Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (**355**) [226]. Перренат тетра(*n*-толил)сурьмы (**356**) получали из хлорида тетра(*n*-толил)сурьмы и перрената натрия в ацетоне.

Окислением три(*n*-толил)сурьмы пероксидом водорода в эфире в присутствии 4-иодфенола (1:1:1 мольн.) получена *μ*-оксо-бис[(4-иодфеноксо)три(*n*-толил)сурьма] (**357**), в centrosymmetric линейной молекуле которой атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с арильными лигандами в экваториальных положениях, мостиковым атомом кислорода и ароксолигандом в аксиальных положениях [227]. Длины связей Sb–C, Sb–O<sub>мост</sub>, Sb–O<sub>арокс</sub> и угол SbOSb равны соответственно 2,097(7)–2,114(7); 1,99978(6), 2,126(5) Å и 180°.

Взаимодействием иодида триметиламмония и иодида сурьмы (мольное соотношение 3:2 соответственно) в растворе ацетона синтезирован комплекс [Me<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**358**). Из эквимольных количеств иодида трифенилпропилфосфония и иодида сурьмы в ацетонитриле получен комплекс [Ph<sub>3</sub>PPr]<sub>3</sub>[Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] · MeCN (**359**). По данным РСА катионы комплексов имеют мало искаженное тетраэдрическое строение (CNC 109,6(6)°, 111,1(6)°, 112,5(6)° в первом, CPC 107,6(3)°–110,85(18)° во втором), атомы сурьмы в анионах [Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3–</sup> и [Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>]<sup>3–</sup> гексакоординированы (расстояния Sb–I<sub>мост</sub> и Sb–I<sub>терм</sub> составляют в первом 3,1904(5), 3,3745(5) и 2,8893(5), 2,8292(5) Å; (3,0090(5)–3,5120(5) и 2,7810(5)–2,8671(5) Å – во втором) [228].

В работе [229] проведено систематическое исследование реакций комплексообразования иодидов аммония и фосфония с трийодидом сурьмы, включающее установление влияния различных факторов (природа катиона, соотношение исходных реагентов, растворитель) на состав комплексов присоединения и дизайн сурьмасодержащего аниона. Определены кристаллическая и молекулярная структуры полученных комплексных соединений с Sb, I-содержащими анионами.

Взаимодействием эквимольных количеств фуллерена и пентафенилсурьмы синтезирован комплекс C<sub>60</sub>·Ph<sub>5</sub>Sb (**360**), представляющий собой мелкокристаллический порошок черного цвета, плохо растворимый в ароматических углеводородах [230].

Взаимодействием гидрата золотохлористоводородной кислоты с хлоридом трифенилбутилфосфония в ацетоне получен комплекс [Ph<sub>3</sub>PBu][AuCl<sub>4</sub>] (**361**), в кристалле которого по данным РСА сохраняются тетраэдрические катионы [Ph<sub>3</sub>PBu]<sup>+</sup> (длины связей P–C<sub>Ph</sub> и P–C<sub>Bu</sub> 1,92(6)–1,800(6) и 1,811(6) Å соответственно, углы CPC 107,5(3)°–111,2(3)°) и квадратными анионами [AuCl<sub>4</sub>]<sup>–</sup> (углы ClAuCl 89,40(6)°–90,54(6)°, длины связей Au–Cl 2,2647(17)–2,2930(16) Å) [231].

Взаимодействием хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлорплатинатом калия в растворе диметилсульфоксида получен ионный комплекс платины – трихлородиметилсульфоксидоплатинат тетрафенилфосфония [Ph<sub>4</sub>P][PtCl<sub>3</sub>(DMSO-S)] (**362**) [232]. Тетраэдрическая конфигурация катиона [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> практически не искажена: валентные углы CPC изменяются в интервале 105,63(13)°–111,92(13)°, длины связей P–C мало отличаются друг от друга (1,795(3)–1,797(3) Å). В квадратном анионе [PtCl<sub>3</sub>(DMSO-S)]<sup>–</sup> молекула диметилсульфоксида координируется на атом платины атомом серы (Pt–S 2,1937(8) Å).

Пентафенилвисмут фенилирует в мягких условиях (20 °С, 0,5 ч, толуол) соединения пятиявлентного висмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{Br})\text{OAr}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{BiOAr})_2\text{O}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6$ ) и  $(\text{Ph}_3\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4)_2\text{O}$  до производных  $\text{Ph}_4\text{BiOAr}$  и  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4$  соответственно. Другим  $\text{Bi}$ -содержащим продуктом реакций является трифенилвисмут [233].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с какодиловой кислотой в присутствии кислорода воздуха в бензоле или диметилсульфоксиде синтезированы сольваты *бис*( $\mu_2$ -диметиларсинато)-( $\mu_2$ -оксо)-*бис*(трифенилсурьмы) с бензолом  $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\mu_2-\text{O}_2\text{AsMe}_2)_2(\mu_2-\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**363**) и диметилсульфоксидом  $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\mu_2-\text{O}_2\text{AsMe}_2)_2(\mu_2-\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{DMSO}$  (**364**) [234]. По данным РСА, в первом четырехядерном комплексе атомы сурьмы, связанные между собой двумя бидентатными диметиларсинатными лигандами и мостиковым атомом кислорода, гексакоординированы: аксиальные углы  $\text{CSbO}$  составляют 167,62(11)–173,28(10)°. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,156(3)–2,176(3) Å. Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}(\text{As})$  равны 2,111(2)–2,158(2) Å, во фрагменте  $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$  длины связей составляют 1,967(2) Å и 1,968(2) Å. Атомы мышьяка имеют тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CAsC}$  и  $\text{CAsO}$  108,03(17)–110,29(16)° и 106,62(14)–110,66(13)° соответственно). Длины связей  $\text{As}-\text{C}$  и  $\text{As}-\text{O}$  равны 1,911(3)–1,915(3) Å и 1,681(2)–1,691(2) Å.

Взаимодействием гексабромплатината калия с бромидом трифенилпропилфосфония в воде получен комплекс платины  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**365**), который после перекристаллизации из диметилсульфоксида превращался в комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]_2[\text{PtBr}_6]_{0,83}[\text{PtBr}_4]_{0,17}$  (**366**) [235]. По данным РСА, во втором кристалле, наряду с катионами  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]^+$ , присутствуют два типа центросимметричных анионов:  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  (83 %) и  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  (17 %), центры инверсии которых совпадают. Анионы представляют собой практически неискаженные октаэдр (аксиальные углы  $\text{BrPtBr}$  180°, экваториальные углы  $\text{BrPtBr}$  89,10(4)° и 90,90(4)° и квадрат (углы  $\text{BrPtBr}$  180°, 87,6(2)°, 92,4(2)°). Длины связей  $\text{Pt}-\text{Br}$  составляют 2,421(5)–2,4692(14) Å. Катионы  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]^+$  имеют тетраэдрическое строение (длины связей  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$  и  $\text{P}-\text{C}_{\text{Pr}}$  1,786(8)–1,789(8) и 1,820(10) Å соответственно, углы  $\text{CPC}$  104,6(4)°–112,9(5)°).

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и гексахлороплатиноводородной кислоты в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})][\text{PtCl}_5(\text{DMSO}-\text{S})]$  (**367**), к образованию которого приводит и перекристаллизация комплекса  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtCl}_6]$  из диметилсульфоксида [236]. По данным РСА, в катионах комплекса атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда в аксиальном положении ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,541(2), 2,553(2) Å). В октаэдрических анионах диметилсульфоксидный лиганд координируется с атомом платины атомом серы ( $\text{Pt}-\text{S}$  2,305(2), 2,326(2) Å).

Взаимодействием хлорида тетрафенилфосфония с дихлоридом палладия (2:1 мольн.) в воде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{PdCl}_4]$  (**368**), состоящий из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония ( $\text{CPC}$  107,74(10)–113,23(11)°,  $\text{C}-\text{P}$  1,798(2)–1,804(2) Å) и плоско-квадратных анионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (*цис*- $\text{ClPdCl}$  89,82(4)° и 90,18(4)°,  $\text{Pd}-\text{Cl}$  2,2987(8)–2,3243(9) Å), в которых атом палладия располагается в центре инверсии [237].

Взаимодействием три(*n*-толил)сурьмы и фенилкарборанилкарбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода получен *бис*(фенилкарборанилкарбоксилат) три(*n*-толил)сурьмы (**369**), в котором присутствуют три типа кристаллографически независимых молекул, две из которых располагаются на оси второго порядка (центральные атомы  $\text{Sb}(1)$  и  $\text{Sb}(2)$ ), а одна ( $\text{Sb}(3)$ ) – в общем положении пространственной группы  $\text{C}_2/\text{c}$  [238]. Атомы сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с толильными лигандами в экваториальных положениях. Длины связей:  $\text{Sb}-\text{C}$  2,089(4)–2,101(3) Å,  $\text{Sb}-\text{O}$  2,123(2)–2,148(2) Å. В молекулах присутствуют донорно-акцепторные взаимодействия  $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C}=\text{O})$  3,266(2)–3,310(3) Å. Значение экваториальных углов  $\text{CSbC}$  составляют 127,59(18)°, 128,20(19)°, 127,24(14)°; углы  $\text{OSbO}$  равны 171,81(12)°, 172,09(13)°, 176,34(10)° соответственно.

В работе [239] взаимодействием пентафенилсурьмы с *бис*(*O,O*-диалкилдитиофосфатами) трифенилсурьмы в толуоле получены с выходом до 90 % *O,O*-диалкилдитиофосфаты тетрафенилсурьмы. *Бис*(*O,O*-диалкилдитиофосфаты трифенилсурьмы синтезировали с выходом до 80 % из дибромидов трифенилсурьмы и *O,O*-диалкилдитиофосфата калия в толуоле.

Взаимодействием *бис*(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы с дихлоридом трифенилсурьмы (толуол, 1 ч, 90 °С) синтезирован хлороацетофеноноксимат трифенилсурьмы (**370**), который

фенилируется пентафенилсурьмой до ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы и хлорида тетрафенилсурьмы [240]. Установлена кристаллическая и молекулярная структура хлороацетофеноноксимата трифенилсурьмы.

Взаимодействием дихлорида бис-1,2-трифенилфосфинэтилена с дихлоридом палладия (1:2 мольн.), гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде, а также золотохлористоводородной кислотой (1:2 мольн.) в ацетоне и диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{PdCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**371**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{PtCl}_6] \cdot 4\text{DMSO}$  (**372**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{AuCl}_4]_2$  (**373**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{AuCl}_2]_2$  (**374**) соответственно [241]. Атомы фосфор катионов комплексов, по данным РСА, имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CPC}$  106,24(9)–113,74(10)°, длины связей  $\text{P-C}$  составляют 1,779(6)–1,828(6) Å. В плоскоквадратных анионах комплекса **371** (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. Атомы платины в анионах комплекса **372** гексакоординированы (углы  $\text{ClPtCl}$  89,19(6)–91,45(6)°, длины связей  $\text{Pt-Cl}$  равны 2,3028(13)–2,3252(11) Å. Квадратная координация катиона золота в комплексе **373** мало искажена: углы  $\text{ClAuCl}$  равны 88,68(7)–90,80(7)°, длины связей  $\text{Au-Cl}$  составляют 2,2691(18)–2,2934(19) Å. В практически линейных анионах последнего комплекса (**374**) углы  $\text{ClAuCl}$  177,46(4) и 178,96(4)°, длины связей  $\text{Au-Cl}$  изменяются в интервале 2,2385(10)–2,2557(11) Å.

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с циклопропанкарбоновой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) синтезирован *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**375**), структура которого доказана методом рентгеноструктурного анализа [242]. По данным РСА в соединении атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Плоскости арильных колец имеют относительно экваториальной плоскости не «пропеллерную» конформацию, которая считается наиболее энергетически выгодной.

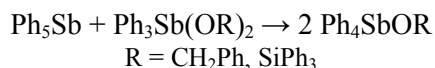
Пентафенилсурьма фенилирует *бис*(*N,N*-диметилдитиокарбамат) трифенилсурьмы, тригалогениды дифенилсурьмы  $\text{Ph}_2\text{SbHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и соединения сурьмы мостикового строения  $(\text{Ph}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}_{3-2,4,6}; \text{NO}_2$ ) [243].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с хлоркарбоксилатами трифенилсурьмы получены хлорид тетрафенилсурьмы и карбоксилат тетрафенилсурьмы [244].

Взаимодействием трифенилсурьмы или трифенилвисмута с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой и пероксидом водорода получены *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат) трифенилсурьмы (**376**) и *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат)трифенилвисмута (**377**) соответственно [245]. По данным РСА, атомы металлов в молекулах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (длины связей  $\text{Sb-O}$  и  $\text{Bi-O}$  равны 2,127(2) и 2,273(3), 2,301(3) Å соответственно). Лиганды проявляют бидентатные свойства (расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  и  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  составляют 3,129(2) и 3,097(5), 2,956(5) Å). Двугранный угол между плоскостями карбоксильных групп в молекуле первого соединения равен 120°, поэтому карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов  $\text{CSbC}$  (110,10(15)°, 124,95(8)°, 124,95(8)°). В молекуле второго комплекса карбоксильные группы копланарны, карбонильные группы  $\text{C=O}$  имеют относительно аксиальных связей *цис*-ориентацию, в результате чего экваториальный угол  $\text{CBiC}$  со стороны контактов  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  достигает 133,48(13)°, два других угла (112,71(15)° и 113,81(15)°).

Взаимодействием трифенилсурьмы с 3-метил-, 4-метилбензойной (толуол, 90 °С, 100 ч) и 2,4-диметилбензолсульфоновой (эфир, 20 °С, 240 ч) кислотами в присутствии кислорода воздуха получены дикарбоксилаты трифенилсурьмы (до 23 %) и *бис*(2,4-диметилбензолсульфонат) трифенилсурьмы (33 %) [246].

Пентафенилсурьма фенилирует *бис*(бензилокси)трифенилсурьму и *бис*(трифенилсилокси)трифенилсурьму до бензилокситетрафенилсурьмы и трифенилсилокситетрафенилсурьмы соответственно [247].



Взаимодействием эквимольных количеств бромидов тетрафенилстибония с бромидом палладия в воде с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)][\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]$  (**378**) [248]. По данным РСА, в катионах комплекса атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда в аксиальном положении ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,640(3) Å). В квадратных анионах диметилсульфоксидный лиганд координируется с атомом палладия атомом серы ( $\text{Pd}-\text{S}$  2,257(1) Å).

Взаимодействием трифенилвисмута и карбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода получены *бис*(2-метоксibenзоат) трифенилвисмута (**379**) (43 %), *бис*(циклопропанкарбоксилат) трифенилвисмута (**380**) (53 %), *бис*(4-нитрофенилацетат) трифенилвисмута (**381**) (37 %) и *бис*(2-нитробензоат) трифенилвисмута (**382**) (46 %) [249]. По данным РСА, атомы висмута в дикарбоксилатах трифенилвисмута имеют искаженное тригональнобипирамидальное окружение (без учета дополнительной координации карбонильных атомов кислорода с атомом Bi) с фенильными лигандами в экваториальных положениях. Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  в соединениях **379–382** равны 2,195(6)–2,221(2) Å, расстояния  $\text{Bi}-\text{O}$  и  $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{C})$  составляют 2,292(2)–2,973(5) Å. Один из экваториальных углов  $\text{CBiC}$  со стороны контактов  $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{C})$  значительно увеличен, что приводит к уменьшению двух других углов.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с гексабромоплатиноводородной кислотой в ацетоне и бромидов тетрабутиламмония с гексабромоплатинатом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила или ацетона получены комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**383**) и  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**384**) соответственно. Их перекристаллизация из диметилсульфоксида приводит к образованию комплексов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)][\text{PtBr}_5(\text{DMSO}-S)]$  (**385**) и  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PtBr}_5(\text{DMSO}-S)]$  (**386**) [250]. По данным РСА, атомы сурьмы и азота в катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CSbC}$  и длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 105,7(2)°–117,3(2)° и 2,095(6)–2,102(5) Å, углы  $\text{CNC}$  в восьми кристаллографически независимых катионах второго комплекса составляют 105,7(5)°–113,1(6)°, 107,4(4)–112,7(5) – в последнем. Координация атомов Pt в анионах комплексов близка к идеальной октаэдрической. В катионе  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)]^+$  третьего комплекса атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда в аксиальном положении ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,533(4) Å). Углы  $\text{C}_{\text{эkv}}\text{SbC}_{\text{эkv}}$  равны 114,46(19)°–120,37(19)°, длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,099(5)–2,122(5) Å. Диметилсульфоксидный лиганд координируется с атомом Pt атомом серы.

Взаимодействием иодидов тетраорганилфосфония  $\text{Ph}_3\text{RPI}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Am}, i\text{-Am}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{I}]_2$  с гексаиодоплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{I}_3]$  (**387**),  $[\text{Ph}_3\text{PPr}][\text{I}_3]$  (**388**),  $[\text{Ph}_3\text{PAm}][\text{I}_3]$  (**389**),  $[\text{Ph}_3(i\text{-Am})\text{P}][\text{I}_3]$  (**390**),  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{I}_3]$  (**391**),  $[\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}][\text{I}_3]$  (**392**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{I}_3]_2 \cdot \text{DMSO}$  (**393**) [251]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах комплексов имеют тетраэдрическую координацию ( $\text{CPC}$  104,1(4)–118,6(4)°, длины связей  $\text{P}-\text{C}$  составляют 1,740(8)–1,985(15) Å соответственно. В линейных анионах  $[\text{I}_3]^-$  угол  $\text{I}-\text{I}-\text{I}$  изменяется в интервалах 176,2(7)–179,7(2)° длины связей  $\text{I}-\text{I}$  равны 2,830–2,944 Å. Катионы и анионы в комплексах связаны друг с другом посредством слабых водородных связей  $\text{H}\cdots\text{I}$  2,95–3,18 Å.

Взаимодействием диiodида палладия с иодидом тетрафенилстибония в водном растворе иодоводородной кислоты получен комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  (**394**), перекристаллизация которого из диметилсульфоксида привела к комплексу  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  (**395**). Аналогично синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  (**396**) и  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  (**397**), состав которых при перекристаллизации не изменяется [252].

Взаимодействием тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидом тетраорганилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены комплексы палладия  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo}-\text{C}_5\text{H}_9)]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**398**),  $[\text{Ph}_3\text{PBu}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**399**) и  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**400**) [253]. Перекристаллизация из диметилсульфоксида приводит к образованию комплексов  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo}-\text{C}_5\text{H}_9)][\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]$  (**401**),  $[\text{Ph}_3\text{BuP}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]$  (**402**) и  $[\text{Ph}_3\text{PAm}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]$  (**403**).

В работах [254, 255] проанализированы геометрические характеристики и особенности строения соединений сурьмы с мостиковыми полидентатными лигандами  $(\text{Ar}_4\text{Sb})_2\text{L}$  и  $(\text{Ar}_4\text{Sb})_3\text{L}$ , а также с мостиковым атомом кислорода  $(\text{R}_3\text{SbX})_2\text{O}$ .

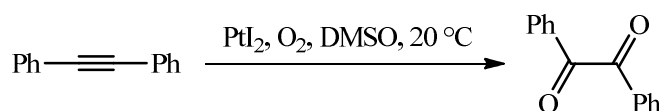
Взаимодействием эквимольных количеств *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, трифторуксусной кислоты и пероксида водорода получена  $\mu$ -оксо[трис(2-метокси-5-бромфенил)трифторацетатосурьма] (**404**) с выходом 92 % [256]. По предварительным данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в молекулах **404** имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Взаимодействием золотобромистоводородной кислоты с бромидом бутилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PBU}][\text{AuBr}_4]$  (**405**) [257]. По данным РСА, кристалл комплекса представлен тетраэдрическими катионами  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]^+$  (длины связей  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$  и  $\text{P}-\text{C}_{\text{Bu}}$  1,790(8)–1,799(8) и 1,790(8) Å соответственно, углы  $\text{CPC}$  107,9(4)°–110,7(4)°) и плоскоквадратными центросимметричными анионами  $[\text{AuBr}_4]^-$  (углы  $\text{BrAuBr}$  88,91(4)°–91,09(4)° и 177,64(5)–180°, длины связей  $\text{Au}-\text{Br}$  составляют 2,4104(10)–2,4246(11) Å).

По данным рентгеноструктурного анализа атомы висмута в молекулах *трис*(2-метоксифенил)висмута (**406**) имеют тетрагональную координацию с атомами углерода арильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра [258]. Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  и величины углов  $\text{CBiC}$  равны 2,243(15)–2,255(18) Å и 92,5(5)–95,3(8)° соответственно. Расстояния между атомами висмута и кислорода метоксигрупп ( $\text{Bi}\cdots\text{OMe}$ ) составляют 3,055(17)–3,129(18) Å, вследствие чего координационное число атома  $\text{Bi}$  возрастает до шести. Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)висмута, фенилпропиоловой кислоты и пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) с выходом 92 % получен *бис*(фенилпропионат) *трис*(2-метоксифенил)висмута (**407**) и определено его строение.

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] (**408**) и  $\mu$ -оксо-*бис*[трифенил(2,6-дибром-4-нитрофеноксо)сурьма] (**409**) [259], в которых углы  $\text{SbOSb}$  составляют 142,7(6)° и 147,6(6)°. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Связи атома сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,969(2), 1,973(2) Å и 1,950(10), 1,968(9) Å) короче, чем с атомами кислорода ароксо-групп (2,135(2), 2,156(2) Å и 2,204(11), 2,223(12) Å).

Дифенилацетилен в растворе диметилсульфоксида в атмосфере воздуха в присутствии диоксида платины окисляется до дифенилэтандиона-1,2 с выходом 91 % [260]. В отсутствие диоксида платины в реакционной смеси образование дифенилэтандиона-1,2 не имело места.



Взаимодействием иодида тетрабутилфосфония с трийодидом висмута (2:1, 1:1, 1:2 мольн.) в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Bu}_4\text{P}]_2[\text{BiI}_8(\text{DMSO})_2]$  (**410**) [261]. Вторым продуктом реакции иодида тетрабутилфосфония с трийодидом висмута (1:2 мольн.) в диметилсульфоксиде является комплекс  $[(\text{DMSO})_8\text{Bi}][\text{BiI}_9]$  (**334**). В катионах первого комплекса атомы  $\text{P}$  имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CPC}$  104,1(1)°–112,6(1)°). В биядерных центросимметричных анионах структуры гексакоординированные атомы висмута связаны двумя мостиковыми атомами иода ( $\text{Bi}-\text{I}_\mu$  3,260(1) и 3,315(1) Å), терминальные атомы иода образуют с атомом висмута более прочные связи ( $\text{Bi}-\text{I}_t$  2,926(1)–3,031(1) Å), длина связи  $\text{Bi}-\text{O}$  2,436(1) Å. В катионе  $[(\text{DMSO})_8\text{Bi}]^{3+}$  восемь молекул диметилсульфоксида координируются на атом висмута через атомы кислорода (углы  $\text{OBiO}$  69,9(2)°–98,9(3)°, длины связей  $\text{Bi}-\text{O}$  составляют 2,381(4)–2,476(4) Å). В анионе  $[\text{BiI}_9]^{3-}$  атомы  $\text{Bi}$  имеют октаэдрическую координацию; группировки  $\text{BiI}_3$  связаны друг с другом через три мостиковых атома иода ( $\text{Bi}-\text{I}_\mu$  3,156(1)–3,343(1) Å,  $\text{Bi}-\text{I}_t$  2,910(1)–3,021(1) Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2-бром-4-формилфенолом в толуоле при нагревании получены 2-бром-4-метоксифенокситетрафенилсурьма (**411**) и 2-бром-4-формилфенокситетрафенилсурьма (**412**) с выходом до 97 % [262]. По данным рентгеноструктурного анализа атом сурьмы в молекуле 2-бром-4-формилфенокситетрафенилсурьмы обладает конфигурацией искаженной тригональной бипирамиды; длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны

2,257(3) и 2,166(4), 2,113(4), 2,127(4), 2,122(4) Å соответственно, аксиальный угол OSbC и экваториальные углы CSbC составляют 176,8(1)° и 116,0(1)°, 118,7(1)°, 121,1(1)°.

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы с трифторуксусной кислотой в присутствии пероксида водорода в водно-эфирном растворе получена с выходом 91 % *μ*-оксобис[(трифторацетато)(три-*м*-толилсурьма)] (**413**) [263]. В биядерной молекуле I угол SbOSb составляет 146,0(5)°. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2,086(7)–2,118(7) Å. Связи атома сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,962(6), 1,957(6) Å) короче, чем с атомами кислорода трифторацетатных групп (2,209(5), 2,209(5) Å).

Взаимодействием пентафенилвисмута с 4-метилбензолсульфонатом дифенилсурьмы получен 4-метилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (**414**), строение которого установлено методом РСА [264]. Атом Bi в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с тозилатным заместителем в аксиальном положении. Длины связей Bi–C равны 2,192(2)–2,225(2) Å, расстояние Bi–O и величина аксиального угла CBiO составляют 2,759(2) Å и 171,6(1)° соответственно.

Взаимодействием трифенилсурьмы, гидропероксида третбутила и салицилальдоксима (1:2:1 мольн.) в гептане получен *бис*(салицилальдоксимат) трифенилсурьмы (**415**), строение которого установлено методом РСА [265]. Атомы Sb в centrosymmetric молекуле (центр инверсии – атом сурьмы) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с оксимными группами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C и Sb–O равны 2,103(3), 2,103(3), 2,112(2) и 2,073(2) Å, внутримолекулярные контакты Sb...N составляют 2,884(2) Å.

По данным рентгеноструктурного анализа, атомы висмута в молекулах *трис*(3-метилфенил)висмута (**416**) имеют тетрагональную координацию с атомами углерода арильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра [266]. 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 соединений висмута, выявлены факторы, влияющие на значения длин связей Bi–C и валентных углов CBiC.

Взаимодействием три(*о*-толил)висмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода получены *бис*(трихлорацетат) три(*о*-толил)висмута (**417**) (92 %) и дибензоат три(*о*-толил)висмута (**418**) (96 %) [267]. По данным РСА, атомы висмута имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение (без учета дополнительной координации карбонильных атомов кислорода) с *о*-толильными лигандами в экваториальных положениях. Длины связей Bi–C составляют 2,20(2), 2,23(2), 2,25(2) Å, расстояния Bi–O и Bi...O(=C) равны 2,33(1), 2,31(3) и 3,12(3), 3,18(3) Å. Экваториальный угол CBiC со стороны одного контакта Bi...O(=C) увеличен (132,0(9)°; величина аналогичного угла со стороны другого контакта Bi...O(=C) (114,8(9)°) приближается к значению третьего экваториального угла (113,2(9)°).

Взаимодействием *бис*(4-нитрофенокси)трифенилсурьмы (**419**) с пентафенилсурьмой синтезирован 4-нитрофеноксид тетрафенилсурьмы (**420**) с выходом 98 % [268]. По данным РСА, атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол CSbO и суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны 177,97(7)° и 357,16° (а), 176,95(7)° и 357,07(7)° (б). Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,208(1) и 2,116(2), 2,117(2), 2,118(2), 2,171(2) Å (а), 2,224(1) и 2,108(2), 2,114(2), 2,129(2), 2,165(2) Å (б). Обсуждаются особенности строения ароксидов тетрафенилсурьмы.

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с пентафторбензойной и 1-адамантанкарбоновой кислотами в присутствии пероксида водорода синтезированы *бис*(пентафторбензоат) и *бис*(1-адамантанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [(5-Br)(2-MeO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, где R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> (**421**, **422**) [269]. По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbO и углы в экваториальной плоскости CSbC равны 177,54(13)°, 171,7(4)° и 110,65(19)°–124,57(19)°, 113,3(12)–127,3(10)° соответственно. Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,086(3), 2,117(3), 2,100(5)–2,106(5) Å и 2,072(11), 2,074(11), 2,040(19)–2,16(2) Å. Внутримолекулярные расстояния Sb...OMe и Sb...O=C равны 3,088(5)–3,181(4) Å и 3,213(4), 3,330(5) и 3,100(5)–3,188(5) Å, 2,983(5), 3,094(5) Å.

Взаимодействием три(*n*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в водно-эфирном растворе получена с выходом 95 % *μ*-оксобис[(трифторметансульфонато)(три(*n*-толил)сурьма)] (**423**) [270]. В двух типах кристаллографически независимых биядерных молекул углы SbOSb составляют 137,4(5)° и 137,5(5)°. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2,089(5)–2,121(5) Å. Связи атомов сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,941(4)–1,957(4) Å) короче, чем с атомами кислорода трифторметансульфонатных групп (2,356(4)–2,407(5) Å). Аксиальные углы O<sub>мост</sub>SbO<sub>терм</sub> составляют 175,4(2)–177,0(2)°.

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в толуоле приводит к образованию три(*n*-толил)сурьмы и продукту окисления исходного фенола – 2,6,2',6'-тетра-*трет*-бутилдифенохинону [271]. Минорным продуктом реакции является оксид три(*n*-толил)сурьмы, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом.

Взаимодействием октантетраона-2,4,5,7 с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода в эфире получен диацетат трифенилсурьмы с выходом 12 % [272]. Образование уксусной кислоты в реакционной смеси объясняется окислительным расщеплением исходного тетракетона.

Взаимодействием иодидов тетраорганилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR]I (R = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Ph) с трииодидом сурьмы в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>] (**424**), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph][I<sub>3</sub>] (**425**) [273]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах комплексов имеют тетраэдрическую координацию (CPC 107,2(3)–111,1(2)°), длины связей P–C составляют 1,788(5)–1,815(5) Å соответственно. В линейных анионах [I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> углы I–I–I и длины связей I–I равны 178,31(2)°, 179,15(2)° и 2,8882(6)–2,9298(8) Å соответственно. Катионы и анионы в кристаллах связаны друг с другом посредством слабых водородных связей H...I 3,57 Å и 3,06 Å.

Взаимодействием три(*m*-толил)висмута с 4-нитрофенилуксусной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире получен бис(4-нитрофенилацетат) три(*m*-толил)висмута (**426**) [274]. По данным РСА, атом висмута в молекуле имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (аксиальный угол OBiO и экваториальные углы SBiC составляют 169,53(18)° и 109,3(6), 110,3(6), 140,3(2)°). Длины связей Bi–O и Bi–C равны 2,228(12), 2,256(13) Å и 2,199(12), 2,223(12), 2,279(8) Å соответственно. В молекуле присутствуют тесные внутримолекулярные контакты Bi...O=C (2,908(8), 2,947(9) Å) со стороны наибольшего экваториального угла SBiC.

Взаимодействием гидрата тетрабромозолотоводородной кислоты с бромидом тетрабутилфосфония в ацетоне получен комплекс [Bu<sub>4</sub>P][AuBr<sub>4</sub>] (**427**) [275]. По данным РСА, кристалл комплекса представлен тетраэдрическими катионами [Bu<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> (длины связей P–C 1,75(3)–1,83(3) Å, углы CPC 108,7(16)°–114,8(14)°) и несколько искаженными плоско-квадратными анионами [AuBr<sub>4</sub>]<sup>–</sup> (*цис*-углы BrAuBr 89,52(7)°–90,40(6)°, *транс*-углы BrAuBr 179,60(7), 179,84(10)°), длины связей Au–Br 2,3909(18)–2,4126(15) Å).

Взаимодействием тетрахлорозолотоводородной кислоты с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)Me][AuCl<sub>4</sub>] (**428**) [276]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из четырех кристаллографически независимых тетраэдрических катионов [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)Me]<sup>+</sup> (длины связей P–C<sub>Ph</sub> и P–C<sub>Alk</sub> 1,787(6)–1,801(5) и 1,793(6)–1,803(6) Å соответственно, углы CPC 106,9(4)°–112,7(3)°) и четырех кристаллографически независимых плоско-квадратных анионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>–</sup> (углы ClAuCl 88,24(10)°–91,66(9)° и 177,97(9)–179,56(8)°), длины связей Au–Cl составляют 2,252(2)–2,281(2) Å).

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в толуоле синтезирован биядерный хелатный комплекс (*p*-Tol)<sub>4</sub>Sb[OC(Me)CHC(O)(O)CCH(Me)CO]Sb(*p*-Tol)<sub>4</sub> (**429**) [277]. Координация атомов Sb(1,2) искаженная октаэдрическая, *транс*-углы CSbC и CSbO изменяются в интервале 158,8(3)–173,2(4)°, длины связей Sb–C 2,097(10)–2,198(10) Å. В двух шестичленных металлоциклах [SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>] расстояния Sb–O 2,262(7)–2,290(7) Å, O–C 1,255(12)–1,327(11) Å, C–C 1,318(14)–1,529(4) Å.

Проведен рентгеноструктурный анализ кристалла сольвата дибензоилметаната (асасPh<sub>2</sub>) тетра(*n*-толил)сурьмы с бензолом [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb(асасPh<sub>2</sub>)] · PhH (**430**), в двух кристаллографически независимых молекулах которого атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (аксиальные углы CSbC и CSbO составляют 159,9(2)° и 165,24(14)–169,51(15)°) [278]. Длины свя-

зей Sb–C изменяются в интервале 2,148(6)–2,165(5) Å, в гетероциклах (SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) расстояния Sb–O и O–C равны 2,240(6)–2,313(6) и 1,267(6)–1,281(6) Å соответственно.

Обсуждаются особенности строения ромбической кристаллической модификация карбоната бис(тетрафенилсурьмы) (**431**) и моноклинной модификации карбоната тетра(*n*-толил)сурьмы (**432**) [279]. По данным PCA, в молекулах присутствуют атомы сурьмы с тригонально-бипирамидальной и октаэдрической координацией; аксиальные углы CSbO составляют 179,0(2)° и 175,2(1)°, экваториальные CSbC углы изменяются в интервалах 113,6(3)–124,9(3)° и 115,9(1)–124,1(1)°. Длины связей Sb–O и Sb–C в комплексе **431** равны 2,247(5) и 2,107(8), 2,118(8), 2,124(7), 2,174(8) Å, а в комплексе **432** – 2,264(2) и 2,117(4), 2,120(3), 2,126(3), 2,171(3) Å. Валентные углы CSbO, CSbC в составе составляют 163,3(2)°, 152,8(2)°, 161,6(3)° (**431**) и 151,8(1)°, 162,9(1)°, 165,6(1)° (**432**); расстояния Sb–O и Sb–C в первом равны 2,273(5), 2,246(5) и 2,158(8)–2,179(8) Å (**431**) и 2,217(2), 2,251(2) и 2,159(3)–2,177(3) Å (**432**).

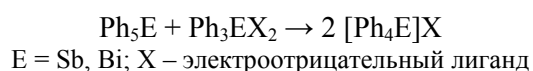
Взаимодействием хлорида тетрафенилсурьмы с натриевой солью октантетраона-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в тетрагидрофуране синтезирован сурьмаорганический комплекс (**433**), строение которого после перекристаллизации из хлороформа установлено методом PCA [280]. Показано, что координация атомов сурьмы в двух кристаллографически независимых centrosymmetric молекулах биядерного хелатного комплекса Ph<sub>4</sub>Sb[OC(Me)CHC(O)(O)CCH(Me)CO]SbPh<sub>4</sub> · CHCl<sub>3</sub> – искаженная октаэдрическая, *транс*-углы CSbC и CSbO изменяются в интервале 158,2(5)–169,4(4)°, длины связей Sb–C 2,133(11)–2,175(17) Å. В шестичленных металлоциклах [SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>] расстояния Sb–O 2,209(10)–2,344(8) Å, O–C 1,258(17)–1,300(17) Å, C–C 1,360(20)–1,380(20) Å.

В обзоре [281] представлены результаты по методу синтеза органических соединений пятивалентной сурьмы окислением органических производных Sb(III). Основное внимание уделено реакциям окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы, пероксида водорода и кислоты.

Растворением гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде синтезирован молекулярный комплекс – дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)<sub>2</sub>Pt(SH)<sub>2</sub> (**434**) и определена его кристаллическая структура [282]. По данным PCA, в кристалле комплекса присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, в которых *цис*-диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы. Длины координационных связей Pt–S<sub>DMSO</sub> составляют 2,227(2)–2,274(2) Å и согласуются с соответствующими длинами связей в других диметилсульфоксидхлоридных комплексах платины; длины связей Pt–S(H) составляют 2,300(2); 2,330(2) Å.

Взаимодействием триарилсурьмы с карбоновой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) в эфире синтезированы дикарбоксилаты триарилсурьмы: Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2]<sub>2</sub> (**435**), Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-4]<sub>2</sub> (**436**), Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-*cyclo*)]<sub>2</sub> (**437**), Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2]<sub>2</sub> (**438**), (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2]<sub>2</sub> (**439**) [283]. Карбоксилаты тетрафенилсурьмы: Ph<sub>4</sub>SbOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2 (**440**), Ph<sub>4</sub>SbOC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-4 (**441**), Ph<sub>4</sub>SbOC(O)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-*cyclo*) (**442**) и Ph<sub>4</sub>SbOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2 (**443**) получены из пентафенилсурьмы и дикарбоксилатов трифенилсурьмы (1:1 мольн.) в толуоле. По данным PCA, атомы сурьмы в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях.

В работе [284] представлены результаты по фенилированию органических производных элементов пентафенильными соединениями сурьмы и висмута. Большое внимание уделено реакциям перераспределения лигандов с участием производных сурьмы(V) и висмута(V) общей формулы Ph<sub>3</sub>EX<sub>2</sub> (E = Sb, Bi; X – электроотрицательный лиганд). Обсуждено влияние условий проведения реакций на строение и выход целевого продукта.



Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлороплатинатом калия и гексахлороплатиноводородной кислотой в растворе диметилсульфоксида синте-

зированы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PtCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**444**) и  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PtCl}_5(\text{DMSO-S})]$  (**445**) соответственно [285]. Атомы фосфора в катионах имеют тетраэдрическое окружение, углы CPC и расстояния P–C составляют  $105,63(13)^\circ$ – $112,13(14)^\circ$ ,  $1,795(3)$ – $1,797(3)$  Å и  $105,67(3)^\circ$ – $112,9(3)^\circ$ ,  $1,783(7)$ – $1,791(6)$  Å. Координационные полиэдры атомов платины в анионах  $[\text{PtCl}_3(\text{DMSO-S})]^-$  и  $[\text{PtCl}_5(\text{DMSO-S})]^-$  представляют собой искаженные квадрат (Pt–S  $2,1937(8)$ ; Pt–Cl  $2,2894(10)$ – $2,3024(10)$  Å, *транс*-углы SPtCl  $177,38(4)^\circ$ , ClPtCl  $175,40(4)^\circ$ ) и октаэдр (Pt–S  $2,291(2)$ ; Pt–Cl  $2,312(2)$ – $2,334(2)$  Å, *транс*-углы SPtCl  $178,28(9)^\circ$ , ClPtCl  $178,80(9)^\circ$ ,  $178,88(8)^\circ$ ).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 1,2-дифенилэтандиондиоксимом и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимом в толуоле синтезированы сольват 1,2-дифенилэтандиондиоксимата *бис*(тетрафенилсурьмы) с толуолом  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{NOSbPh}_4 \cdot 2\text{TolH}$  (**446**) и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$  (**447**) [286]. Молекула первого centrosymmetricна с центром инверсии посередине связи C–C этанового фрагмента. В кристалле второго комплекса присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул А и В. Атомы сурьмы в комплексах имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение: экваториальные углы CSbC и аксиальные CSbO равны  $114,95(10)^\circ$ – $126,82(11)^\circ$  и  $173,24(9)^\circ$ ;  $117,2(2)^\circ$ – $122,9(2)^\circ$ ,  $178,15(18)^\circ$  (a);  $112,3(2)^\circ$ – $127,7(2)^\circ$ ,  $175,09(18)^\circ$  (b). Длины связей Sb–C и Sb–O составляют соответственно  $2,106(3)$ – $2,200(5)$  Å.

Взаимодействием три(*м*-толил)висмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода получены *бис*(2-метоксибензоат) (84 %), *д*ибензоат (91 %) и *бис*(трихлорацетат) три(*м*-толил)висмута (92 %) (**448–450**) [287]. По данным PCA атомы висмута в полученных дикарбоксилатах триарилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (без учета дополнительной координации карбонильных атомов кислорода) с *м*-толильными лигандами в экваториальных положениях. Интервалы изменения связей Bi–C в соединениях составляют  $2,193(3)$ – $2,228(5)$  Å, расстояния Bi–O и  $\text{Bi} \cdots \text{O}(\text{=C})$  равны  $2,267(3)$ – $2,296(3)$  и  $2,791(6)$ – $3,115(9)$  Å соответственно. Экваториальные углы CBiC со стороны контактов  $\text{Bi} \cdots \text{O}(\text{=C})$  значительно увеличены ( $150,6^\circ$ ,  $140,2^\circ$ ,  $140,2^\circ$ ), что приводит к уменьшению двух других углов.

Взаимодействием трифенилсурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии пероксида водорода (молярное соотношение 1:2:1, 1:1:1) в диэтиловом эфире синтезированы дипропионат - трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}]_2$  (**451**) и  $\mu_2$ -*оксо-бис*[(пропиолато)трифенилсурьмы]  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}]_2\text{O}$  (**452**) [288]. Из пентафенилсурьмы и пропиоловой или ацетилендикарбоновой кислот в толуоле получен пропионат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}$  (**453**). По данным PCA, атомы сурьмы в комплексах имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения. Аксиальные углы OSbO и OSbC равны  $170,17(15)^\circ$ – $178,78(14)^\circ$  и  $173,2(5)^\circ$ ,  $174,4(5)^\circ$ . Экваториальные углы CSbC изменяются в интервалах  $108,2(3)^\circ$ – $143,1(3)^\circ$ . Длины связей Sb–C составляют  $2,076(12)$ – $2,166(13)$  Å. Расстояния Sb–O равны  $2,139(6)$ – $2,156(7)$  Å,  $2,206(4)$ ,  $2,218(3)$  Å и  $2,338(10)$ ,  $2,340(10)$  Å.

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 4-нитрофенилуксусной, 2-метоксибензойной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) синтезированы *бис*(4-нитрофенилацетат), *бис*(2-метоксибензоат) и *бис*(фенилпропионат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**454–456**) [289]. По данным PCA, атом сурьмы в комплексах имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbO и валентные углы в экваториальной плоскости CSbC равны  $173,27(15)^\circ$ ,  $172,96(11)^\circ$ ,  $172,99(10)^\circ$  и  $115,5(2)^\circ$ – $123,3(2)^\circ$ ,  $108,81(16)^\circ$ – $129,32(17)^\circ$ ,  $110,66(17)^\circ$ – $127,91(17)^\circ$  соответственно. Длины связей Sb–O составляют  $2,092(4)$ ,  $2,115(4)$  Å;  $2,088(3)$ ,  $2,097(2)$  Å и  $2,096(3)$ ,  $2,120(3)$  Å. Связи Sb–C изменяются в интервалах  $2,095(6)$ – $2,123(6)$  Å,  $2,107(4)$ – $2,117(4)$  Å,  $2,097(4)$ – $2,116(4)$  Å соответственно. В комплексах, наряду с взаимодействиями  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  ( $3,121$ ,  $3,139$  Å;  $2,944$ ,  $3,038$  Å;  $3,111$ ,  $3,120$  Å) наблюдаются внутримолекулярные контакты  $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$  ( $3,169$ – $3,226$ ,  $3,134$ – $3,174$ ,  $3,147$ – $3,196$  Å соответственно).

Взаимодействием трифенилвисмута с пентахлорбензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире синтезирован *бис*(пентахлорбензоат) трифенилвисмута (**457**) [290]. По данным PCA атомы висмута в двух кристаллографически независимых молекулах (А, Б) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Углы между аксиальными и экваториальными заместителями OBiO и CBiC равны  $171,7(3)^\circ$ ,  $173,6(3)^\circ$  и  $105,3(4)^\circ$ – $146,9(4)^\circ$ . Длины

связей Bi–O и Bi–C составляют 2,291(8)–2,315(8) Å и 2,197(11)–2,204(10) Å. Расстояния Bi···O(=C) равны 2,843(10)–2,857(11) Å.

Проведен рентгеноструктурный анализ кристалла ацетилацетоната тетрафенилсурьмы, в состав которого входят два типа кристаллографически независимых молекул (**458**) [291]. Атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,111(13)–2,173(12) Å, в гетероциклах (SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) расстояния Sb–O и O–C равны 2,225(10)–2,274(10) Å и 1,22(2)–1,28(2) Å соответственно.

Взаимодействием 4-нитрофенола с три(*n*-толил)сурьмой в присутствии гидропероксида третичного бутила с выходом 86 % синтезирована бис(4-нитрофеноксо)три(*n*-толил)сурьма (**489**), в молекуле которой атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [292]. Аксиальный угол OSbO и суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны 177,8(1)° и 360°. Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,091(3) и 2,091(7), 2,111(4), 2,115(5) Å.

Взаимодействием дибромид три(*m*-толил)сурьмы с *m*-толилмагнийбромидом получен бромид тетра(*m*-толил)сурьмы (**490**), в кристалле которого, по данным РСА присутствуют два типа кристаллографически независимых тригонально-бипирамидальных молекул с атомом брома в аксиальном положении [293]. Длины связей Sb–C, Sb–Br, экваториальные углы CSbC и аксиальные углы BrSbC равны 2,117(5)–2,165(5); 2,8803(8), 2,9390(8) Å; 118,3(2)–119,6(2)° и 174,9(1)°, 171,9(2)°.

Взаимодействием бромид тетрафенилфосфония с додекавольфрамофосфорной гетерополи-кислотой в воде синтезирована и структурно охарактеризована соль состава [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (**491**) [294]. Атомы фосфора в двух типах кристаллографически независимых катионов [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> имеют искаженную тетрагональную координацию (расстояния P–C 1,74(4)–1,83(3) Å; углы CPC 107,2(15)–110,9(15)°). В centrosymmetричных анионах [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3–</sup> (центр инверсии – атом фосфора) связи W–O<sub>конц</sub>, W–O(μ<sub>2</sub>) и W–O(μ<sub>4</sub>) равны 1,63(4)–1,71(4), 1,87(4)–1,98(4) и 2,48(3)–2,50(3) Å.

Взаимодействием эквимольных количеств хлоридов трифенилбензилфосфония, тетрафенилфосфония, тетрафенилстибония с хлоридом палладия в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph][PdCl<sub>3</sub>(DMSO-S)] · DMSO (**492**), [Ph<sub>4</sub>P][PdCl<sub>3</sub>(DMSO-S)] (**493**) и [Ph<sub>4</sub>Sb(DMSO-O)][PdCl<sub>3</sub>(DMSO-S)] (**494**) [295]. По данным РСА, фосфониевые катионы комплексов (CPC 104,90(8)°–111,61(9)°) и (CPC 105,12(10)°–111,46(10)°) имеют малоискаженное тетраэдрическое строение, длины связей P–C составляют 1,786(2)–1,809(2) и 1,791(2)–1,799(2) Å соответственно. В катионе [Ph<sub>4</sub>Sb(DMSO-O)]<sup>+</sup> атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда (Sb···O 2,567(2) Å) в аксиальном положении. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах комплексов тетракоординированы, расстояния Pd–Cl равны 2,3101(5)–2,3104(5), 2,2950(7)–2,3038(7), 2,2986(9)–2,3073(9) Å соответственно. Диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pd атомом серы (Pd–S 2,2318(5) Å, 2,2383(6) Å, 2,2410(9) Å). Строение комплекса **494** представлено на рис. 8.

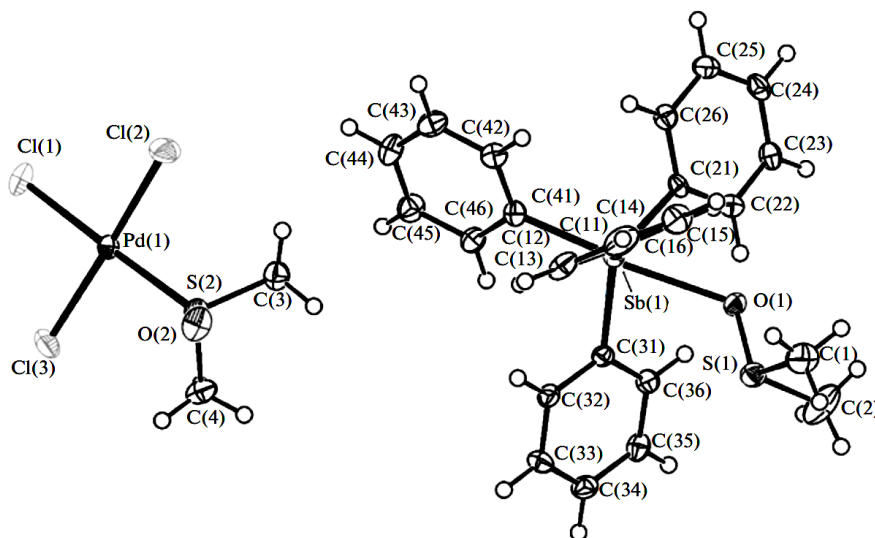


Рис. 8. Строение комплекса [Ph<sub>4</sub>Sb(DMSO-O)][PdCl<sub>3</sub>(DMSO-S)] (**494**)

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и малоновой кислоты в толуоле получен кислый малонат тетрафенилсурьмы с выходом 91 % (**495**) [296]. По данным рентгеноструктурного анализа, атом сурьмы в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода и углерода в аксиальных положениях. Расстояния Sb–C<sub>эkv</sub>, Sb–C<sub>акс</sub>, Sb–O и угол C<sub>акс</sub>SbO<sub>акс</sub> равны 2,105(3), 2,107(3), 2,118(3) Å; 2,148(3) Å; 2,406(4) Å и 176,91(11)° соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4,5,7-октантетраоном (2:1 мольн.) в толуоле синтезирован биядерный хелатный комплекс Ph<sub>4</sub>Sb[OC(Me)CHC(O)(O)CCH(Me)CO]SbPh<sub>4</sub> (**496**) [297]. Координация атомов Sb(1,2) искаженная октаэдрическая, *транс*-углы CSbC и CSbO изменяются в интервале 158,3(8)°–169,1(9)°, длины связей Sb–C 2,06(2)–2,25(2) Å. В двух шестичленных металлоциклах [SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>] расстояния Sb–O 2,25(1)–2,29(1) Å, O–C 1,20(2)–1,32(2) Å, C–C 1,32(3)–1,53(3) Å.

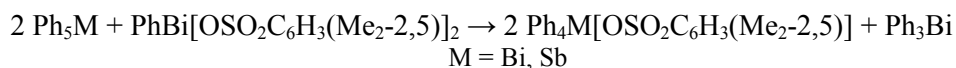
Взаимодействием трифенилсурьмы с *о*-фталевой кислотой в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) синтезирован гидрат дифталата трифенилсурьмы (**497**), в котором по данным PCA, атом сурьмы в симметричной молекуле (координационный узел SbC<sub>3</sub>O<sub>2</sub> характеризуется точечной группой симметрией C<sub>2v</sub>) имеет тригонально-бипирамидальную координацию [298]. Аксиальный угол OSbO и углы CSbC в экваториальной плоскости равны 179,83(12)° и 106,04(9)°, 147,93(18)° соответственно. Длины связей: Sb–O 2,153(2) Å, Sb–C 2,110(4) и 2,120(3) Å; внутримолекулярные контакты Sb···O=C (2,802(3) Å).

Взаимодействием трифенилсурьмы с 4-оксибензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире получен сольват Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH-4)]<sub>2</sub> · ½Et<sub>2</sub>O (**498**) [299]. Из пентафенилсурьмы и *бис*(4-оксибензоата) трифенилсурьмы или 4-оксибензойной кислоты синтезирован 4-оксибензоат тетрафенилсурьмы, который кристаллизуется из ДМСО в виде сольвата Ph<sub>4</sub>SbOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH-4) · DMSO (**499**). По данным PCA, атомы сурьмы в молекулах имеют тригонально-бипирамидальную координацию. В кристаллах первого комплекса имеются два типа кристаллографически независимых молекул (А и Б). Расстояния Sb–C, Sb–O, экваториальные (CSbC) и аксиальные (OSbO) углы равны соответственно: 2,083(9)–2,103(8); 2,068(5), 2,128(5) Å; 117,6(3)°–124,2(3)° и 171,5(2)° (А); 2,103(9)–2,135(8) Å; 2,086(5), 2,154(6) Å; 110,2(3)°–138,0(4)° и 174,8(2)° (Б). Во втором комплексе Sb–C 2,117(2)–2,175(2) Å, Sb–O 2,247(2) Å; углы C<sub>эkv</sub>SbC<sub>эkv</sub> 110,89(9)°–133,30(9)°, OSbC<sub>акс</sub> 177,05(7)°. Внутримолекулярные контакты Sb···O=C составляют 3,151(7), 3,153(8) Å (А), 2,985(8), 3,008(9) Å (Б), во втором – 2,975(5) Å. Молекулы А и Б являются конформационными изомерами, различающимися положением карбоксильных групп относительно экваториальной плоскости.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с янтарной, яблочной и винной кислотами (мольное соотношение 2:1) в толуоле получены сукцинат (**500**), малат (**501**) и тартрат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**502**) с выходами 98, 92, 94 % соответственно [300]. По данным PCA, молекулы первого и второго комплекса центросимметричны. В кристалле третьего есть два типа кристаллографически независимых молекул (а и б). Атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы C<sub>акс</sub>SbO<sub>акс</sub> равны 166,80(8)°–177,4(3)°. Экваториальные углы C<sub>эkv</sub>SbC<sub>эkv</sub> изменяются в интервалах 99,3(1)°–154,5(1)°, 115,2(2)°–123,3(2)°, 107,9(4)°–129,1(4)°. Связи Sb–C, Sb–O равны 2,138(3)–2,176(3), 2,319(2) Å; 2,111(6)–2,163(5), 2,243(4) Å; 2,047(11)–2,190(11), 2,252(7), 2,284(7) Å (а), 2,047(11)–2,190(11), 2,224(7), 2,256(7) Å (б). Внутримолекулярные расстояния Sb···O=C 2,528(3), 3,267(7), 3,436(7) Å (а); 3,351(7), 3,162(7) Å (б).

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получен дибензоат три(*м*-толил)сурьмы (**503**) с выходом 95 % [301]. По данным PCA, молекулы три(*м*-толил)сурьмы (**504**) имеют конфигурацию тригональной пирамиды с неподеленной электронной парой на атоме сурьмы (Sb–C 2,146(3), 2,148(3), 2,152(3) Å; CSbC 96,49(11)°, 96,91(11)°, 97,28(11)°). Атомы сурьмы в дибензоате три(*м*-толил)сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Расстояния Sb–C и Sb–O равны 2,107(3)–2,121(3) и 2,134(2), 2,140(2) Å соответственно. Углы OSbO и CSbC составляют 175,68(9)° и 108,02(14)°–140,36(15)°. Внутримолекулярные контакты Sb···O 2,869(4) и 2,925(4) Å.

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.) в толуоле синтезирован и структурно охарактеризован *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат) фенилвисмута (**505**), представляющий собой координационный полимер, в котором атомы висмута имеют искаженную квадратно-пирамидальную координацию с атомом углерода в аксиальном положении (Bi–C 2,247(5) Å) и атомами кислорода в основании (Bi–O 2,390(9)–2,403(10) Å) [302]. Пентафенилвисмут и пентафенилсурьма фенилируют дисульфонат фенилвисмута (2:1 мольн.) до трифенилвисмута.



Взаимодействием гексабромородиата натрия с бромидом метилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован ионный комплекс *транс-бис*(диметилсульфоксидо)тетрабромородиат метилтрифенилфосфония (**506**), в катионе которого  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$  атом фосфора имеет практически неискаженную тетрагональную координацию (углы CPC 108,3(2)°–110,5(2)°, связи P–C 1,779(6)–1,798(4) Å) [303]. В октаэдрическом комплексном анионе  $[\text{RhBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-trans}]^-$  диметилсульфоксидные лиганды координированы атомами серы (Rh–S 2,344(1), 2,336(1) Å; Rh–Br 2,4839(7)–2,4934(7) Å; углы SRhS 179,56(7)°, *транс*-BrRhBr 179,30(3)°, 179,56(7)°).

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксибензальдоксимом в присутствии пероксида водорода синтезирована *бис*( $\mu_3$ -2-оксибензальдоксимато-*O,O',N*)-( $\mu_2$ -оксо)-*бис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма (**507**), которая кристаллизуется из толуола в виде сольвата [304]. По данным РСА, в молекуле биядерного комплекса структурно эквивалентные атомы сурьмы, связанные двумя тридентатно-мостиковыми лигандами и атомом кислорода, имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением  $\text{C}_2\text{O}_3\text{N}$ . *Транс*-углы октаэдра CSbO 168,7(1)°, CSbN 164,1(1)°, OSbO 159,3(1)°, длины связей Sb–C 2,127(4), 2,159(3) Å, Sb–N 2,238(3) Å. В молекуле три типа расстояний Sb–O: с мостиковым атомом кислорода 1,950(1) Å, с атомами кислорода оксигрупп 2,002(2) Å, с атомами кислорода оксимных групп 2,091(2) Å. Имеют место внутримолекулярные контакты Sb...OMe (3,097, 3,290 Å).

В работе [305] установлено, что *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьма и *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьма проявляют умеренный антибактериальный эффект, вызывая гибель как лактозоположительных, так и лактозоотрицательных культур кишечной палочки. Увеличение координации центрального атома в дибензоате *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и дибензоате *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы значительно снижает антибактериальный эффект по сравнению с исходными соединениями сурьмы(III).

Проанализированы геометрические параметры и особенности строения молекул органических производных сурьмы(V) общей формулы  $\text{R}_4\text{SbL}$  (R = Alk, Ar; L = S, S', O, O', O, N-, O, S-бидентатный лиганд), в которых атом сурьмы гексакоординирован, а лиганды имеют, как правило, анизобидентатный характер [306]. Асимметрия координации лиганда определяется природой лиганда.

Взаимодействием три(*о*-толил)- и три(*м*-толил)сурьмы с 2-гидроксибензальдоксимом в присутствии окислителя (пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида) синтезированы *бис*(2-гидроксибензальдоксимат) три(*о*-толил)сурьмы (**508**) и *бис*( $\mu_3$ -2-гидроксибензальдоксимато-*O,O',N*)-( $\mu_2$ -оксо)-*бис*[ди(*м*-толил)сурьма] (**509**) [307]. По данным РСА, в двух типах кристаллографически независимых молекул соединения **508** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода оксиматных лигандов в аксиальных положениях. В биядерном комплексе **509** атомы сурьмы связаны двумя тридентатно-мостиковыми лигандами и атомом кислорода и имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением  $\text{C}_2\text{O}_3\text{N}$ .

Взаимодействием пента(*п*-толил)сурьмы с бензойной кислотой или дибензоатом три(*п*-толил)сурьмы в толуоле получен бензоат тетра(*п*-толил)сурьмы (**510**) [308]. Дибензоат три(*п*-толил)сурьмы (**511**) синтезирован по реакции окислительного присоединения из три(*п*-толил)сурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. Проведен рентгеноструктурный анализ полученных соединений, в которых координация атомов сурь-

мы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях, а также присутствуют внутримолекулярные контакты между карбонильными атомами кислорода и центральным атомом.

$\mu$ -Оксо-бис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьма] (**512**) синтезирована из трифенилсурьмы и 2,4,6-тринитрофенола в эфире в присутствии пероксида водорода [309]. Взаимодействием пентафенилсурьмы с полученным оксо-соединением или 2,4,6-тринитрофенолом в толуоле получен 2,4,6-тринитрофеноксид тетрафенилсурьмы (**513**), в кристалле которого присутствуют два типа кристаллографически независимых катионов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и пикрат-анионов, связанных между собой слабыми водородными связями  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{Ar})$  (2,34, 2,44 Å). В молекулярном комплексе первого соединения координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с мостиковым атомом кислорода ( $\text{Sb}-\text{O}$  1,956(3), 1,965(3) Å) и атомами кислорода пикратных групп в аксиальных положениях ( $\text{Sb}-\text{O}$  2,287(4), 2,268(3) Å).

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с фенилантраниловой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в тетрагидрофуране получен сольват *бис*(фенилантранилата) трифенилсурьмы с тетрагидрофураном (**514**), строение которого доказано рентгеноструктурным анализом [310]. Атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,110(2), 2,111(2), 2,116(2) Å;  $\text{Sb}-\text{O}$  2,127(2), 2,127(2) Å;  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  2,752(4), 2,842(5) Å;  $\text{OSbO}$  174,99(5)°,  $\text{CSbC}$  104,19(8)°, 109,11(8)°, 146,69(7)°).

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с трихлоруксусной и бромуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтезированы *бис*(трихлорацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**515**) и *бис*(бромацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**516**) [311]. По данным РСА, атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах (а, б) комплекса **515** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы  $\text{OSbO}$  и  $\text{CSbC}$  равны 171,62(17)° (а), 177,97(16)° (б) и 113,8(2)°–127,4(2)° (а), 118,1(2)–123,0(2)° (б). Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,117(4), 2,123(4) и 2,100(6)–2,105(5) Å (а); 2,107(4), 2,115(4) и 2,098(6)–2,106(6) Å (б). В тригонально-бипирамидальных молекулах комплекса **516** углы  $\text{OSbO}$  и  $\text{CSbC}$  составляют 176,2(3)° и 107,1(4)°, 110,9(3)°, 142,0(4)°. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,130(7), 2,130(7) и 2,101(9), 2,102(9), 2,121(9) Å. Внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  во втором (2,879(6), 2,946(6) Å) меньше, чем в первом (3,197(6), 3,337(6) Å (а), 3,176(6), 3,196(6) Å (б)).

Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы (**517**) был синтезирован из пентафенилсурьмы и янтарной кислоты в диоксане с выходом 92 % [312]. По данным РСА в тригонально-бипирамидальных молекулах расстояние  $\text{Sb}-\text{O}$  (2,5147(17) Å) больше длин связей  $\text{Sb}-\text{C}$  (2,097(2), 2,104(2), 2,107(2), 2,140(2) Å; аксиальный угол  $\text{CSbO}$  составляет 173,56(7)°.

Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура *бис*(2-фуранкарбоксилата) три(*n*-толил)сурьмы (**518**) [313]. В молекуле атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами и экваториальными фенильными группами, углы  $\text{OSbO}$  и  $\text{CSbC}$  составляют 174,2(1)° и 116,3(4)°, 117,9(4)°, 125,8(1)° соответственно. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,055(8), 2,191(8) Å и 2,110(7), 2,118(3), 2,124(7) Å. Внутримолекулярные расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  составляют 3,274(12) и 3,319(13) Å.

Взаимодействием три-*м*-толилвисмута с бромуксусной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире получен *бис*(бромацетат) три(*м*-толил)висмута (**519**) [314]. По данным РСА, атомы висмута в двух кристаллографически независимых молекулах а и б имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (углы  $\text{OBiO}$  и  $\text{CBiC}$  составляют 173,4(4)° и 109,4(5)–139,1(4)° (а), 172,7(3)° и 109,2(5)–140,1(5)° (б). Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  и  $\text{Bi}-\text{O}$  равны 2,174(12)–2,222(12) Å и 2,266(9)–2,307(9) Å. Карбонильные атомы кислорода находятся напротив наибольшего экваториального угла  $\text{CBiC}$  (109,4(5), 111,3(4), 139,1(4)° (а) и 109,2(5), 110,7(5), 140,1(5)° (б)).

Взаимодействием трифенилсурьмы с *трет*-бутилгидропероксидом и с 4-нитрофенолом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтезированы  $\mu$ -оксо-бис[(*трет*-бутилпероксо)трифенилсурьма] (**520**) и  $\mu$ -оксо-бис[(4-нитрофеноксо)трифенилсурьма] (**521**), строение которых установлено методом РСА [315]. Атомы сурьмы в биядерных молекулах име-

ют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C равны 2,111(3)–2,119(3) Å, Sb–O<sub>мост</sub> 1,9698(2) Å, Sb–O<sub>терм</sub> 2,078(2) Å, углы O<sub>мост</sub>SbO<sub>терм</sub> 170,17(6)°, SbOSb 180° для первого комплекса и Sb–C 2,085(6)–2,108(5) Å, Sb–O<sub>мост</sub> 1,979(3), 1,982(3) Å, Sb–O<sub>терм</sub> 2,143(3), 2,141(3) Å, O<sub>мост</sub>SbO<sub>терм</sub> 177,12(16)°, 177,70(14)°, SbOSb 138,0(2)° для второго.

Взаимодействием *μ*-оксо-бис[(хлоро)трифенилсурьмы] с нитратом серебра получен сольват *μ*-оксо-бис[(нитрато)трифенилсурьмы] с бензолом (**522**), строение которого установлено методом РСА [316]. Атомы сурьмы в биядерной молекуле имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мостиковым атомом кислорода и нитро-группами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C равны 2,105(2)–2,113(2) Å, Sb–O<sub>мост</sub> 1,968(2), 1,962(2) Å, Sb–O(NO<sub>2</sub>) 2,241(2), 2,301(2) Å, OSbO 174,37(6)°, 177,59(7)°, SbOSb 142,22(6)°.

В продолжение изучения триарильных соединений сурьмы уточнено строение трифенилсурьмы и сделана попытка обобщить закономерности изменения геометрических параметров в ряду молекул Ar<sub>3</sub>Sb, в которых ароматические радикалы имеют заместители различной природы [317]. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в двух типах кристаллографически независимых молекулах Ph<sub>3</sub>Sb (a, b) имеют искаженную тетрагональную координацию с атомами углерода фенильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра. Длины связей Sb–C и величины углов CSbC равны 2,151(3), 2,156(3), 2,161(4) Å (a); 2,150(3), 2,154(3), 2,158(3) Å (b) и 97,60(12)°, 94,87(13)°, 95,82(12)° (a); 95,58(12)°, 96,24(12)°, 97,81(12)° (b) соответственно. Проанализированы геометрические характеристики молекул триарильных соединений сурьмы, выявлены факторы, влияющие на значения длин связей Sb–C и валентных углов CSbC.

В работе [318] методом РСА определена кристаллическая структура 4-диметиламинобензальдоксима. Расстояния C=N равны 1,265(2) Å, O–N 1,407(2) Å, C<sub>Ar</sub>–N 1,376(2) Å, C<sub>Me</sub>–N 1,426(2), 1,433(3) Å.

Методом РСА определена кристаллическая структура иодида трифенилбутилфосфония (**523**), кристалл которого состоит из тетраэдрических катионов [Ph<sub>3</sub>PBu]<sup>+</sup> и анионов [I]<sup>–</sup> [319]. Атомы P в катионе имеют обычную тетраэдрическую координацию (CPC 106,32(12)°–111,09(12)°, P–C<sub>Ph</sub> 1,796(3)–1,797(3) Å, P–C<sub>Bu</sub> 1,798(2) Å).

Взаимодействием пентафенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфонатом дифенилсурьмы получен 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (**154**), строение которого установлено методом РСА [320]. Атом Bi в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей Bi–C равны 2,198(3)–2,208(3) Å, расстояние Bi–O и величина аксиального угла CBiO составляют 2,658(3) Å и 174,24(12)° соответственно.

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы с гидропероксидом третичного бутила в эфире синтезирована *μ*<sub>2</sub>-оксо-бис[(*трет*-бутилпероксо)три(*м*-толил)сурьма] (**524**), в центросимметричной биядерной молекуле которой (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальное окружение с атомами кислорода в аксиальных положениях (CSbC 115,95(17)°, 118,11(16)°, 125,41(17)°; SbOSb 180°, OSbO 175,63(13)°, Sb–C 2,109(4), 2,115(4), 2,121(4) Å, Sb–O<sub>мост</sub> 1,9904(12) Å, Sb–O<sub>терм</sub> 2,089(3) Å, O–O 1,462(5) Å) [321]. Строение комплекса **524** представлено на рис. 9.

Взаимодействием дибромида 1,2-винилена-бис(трифенилфосфония) и дибромида триметилен-бис(трифенилфосфония) с бромидом серебра синтезированы комплексы серебра [Ph<sub>3</sub>PCH=CHPPh<sub>3</sub>][Ag<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**525**) и [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ag<sub>5</sub>Br<sub>9</sub>] · DMSO (**526**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [322]. Кристаллы состоят из биядерных катионов тетраорганилфосфония, в которых атомы фосфора тетракоординированы (P–C 1,787(3)–1,907(12) Å; CPC 104,1(6)–112,1(9)° и P–C 1,758(8)–1,815(8) Å; CPC 107,1(4)–112,1(4)°). В кристаллах комплексов присутствуют центросимметричные анионы [Ag<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> (Ag–Br 2,4855(5)–2,6633(6) Å, BrAgBr 79,30(2)–132,76(2)°) и [Ag<sub>5</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>4–</sup> (Ag–Br 2,6603(13)–2,9355(12) Å, BrAgBr 71,63(3)–126,79(5)°).

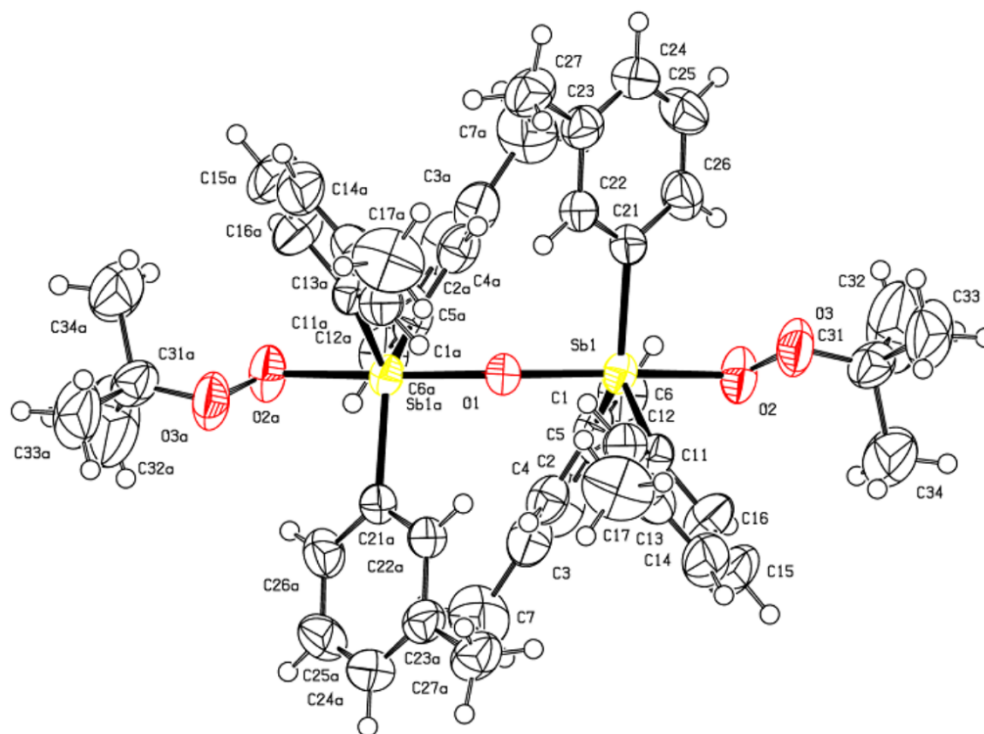


Рис. 9. Строение комплекса  $[(t\text{-BuOO})\text{Sb}(\text{Tol-}m)_3]_2\text{O}$  (524)

Взаимодействием гексабромоосмата натрия с диметилсульфоксидом синтезирован сольват гексабромоосмата натрия с диметилсульфоксидом  $[\text{Na}_2(\text{DMSO}-\text{O})_8][\text{OsBr}_6]$  (**527**), строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа [323]. Кристалл комплекса состоит из centrosymmetricheskikh oktaedricheskikh anionov  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  ( $\text{Os}-\text{Br}$  2,4796(9), 2,4799(9), 2,4885(11) Å;  $\text{BrOsBr}$  180°, 89,72(4)–90,26(4)°) и centrosymmetricheskikh biadernykh kationov  $[\text{Na}_2(\text{DMSO}-\text{O})_8]^{2+}$ , в которых атомы натрия связаны между собой мостиковыми атомами кислорода молекул диметилсульфоксида ( $\text{Na}\cdots\text{DMSO}\cdots\text{Na}$  2,353(7), 2,381(7) Å). Каждый атом натрия координирован атомами кислорода трех терминальных молекул диметилсульфоксида ( $\text{Na}\cdots\text{OSMe}_2$  2,176(9), 2,341(8), 2,380(8) Å). Циклы  $\text{Na}_2\text{O}_2$  плоские, угол  $\text{NaONa}$  составляет 97,9(2)°.

Взаимодействием иодида тетра-*n*-толилфосфония с иодидом серебра в диметилсульфоксиде синтезирован ионный комплекс серебра  $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$  (**528**), состоящий, по данным рентгеноструктурного анализа из катионов тетра-*n*-толилфосфония и трехядерных серебросодержащих анионов [324]. Атомы фосфора имеют тетрагональную координацию (CPC 106,6(4)–110,3(2)°, C–P 1,782(5)–1,802(5) Å), терминальные атомы серебра в анионе  $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$  трехкоординированы (Ag–I 2,653(2)–2,8032(12) Å), центральный атом серебра связан с терминальными атомами серебра через четыре мостиковых атома иода и имеет КЧ = 4 (Ag–I 2,9014(14)–2,9049(15) Å). Угол между плоскостями двух ромбических фрагментов  $\text{Ag}_2\text{I}_2$  (AgIAg 77,60(4)°), связанных в целое через центральный атом серебра, в анионах составляет 59,53°.

Взаимодействием 2,6-дихлорфенола с трифенилсурьмой в присутствии гидропероксида третичного бутила в гексане с выходом 95 % синтезирован сольват бис(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьмы с гексаном (**529**), в молекулах которого атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [325]. Аксиальные углы OSbO и суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны 178,4(6)° и 360°. Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,079(3), 2,084(2) Å и 2,095(4), 2,102(5), 2,111(5) Å. Расстояния C–O равны 1,324(5), 1,338(5) Å; углы CSbC (114,5(6)°, 122,2(6)°, 123,6(6)°) близки к идеальному значению (120°).

В работе [326] проанализированы геометрические характеристики и особенности строения соединений сурьмы с мостиковым атомом кислорода общей формулы  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{OAr}, \text{OSO}_2\text{R}$ ). Геометрические параметры координационных узлов атомов сурьмы в их молекулах

имеют близкие значения. Зависимости между длиной связи  $\text{Sb}-\text{O}_{\text{мост}}$  и значением валентного угла при мостиковом атоме кислорода не выявлено.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с щавелевой кислотой (2:1 мольн., 2 ч, 90 °C) в диоксане получен сольват оксалата *бис*(тетрафенилсурьмы) с диоксаном (**530**), строение которого определено методом РСА [327]. Атомы сурьмы в биядерном комплексе имеют искаженную октаэдрическую координацию (аксиальные углы  $\text{CSbC}$  156,6(3)°–158,9(3)°,  $\text{OSbC}$  161,6(2)°–165,0(2)°) с тетраденатным мостиковым оксалатным лигандом ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,142(7)–2,339(5) Å). В двух пятичленных металлоциклах  $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$  расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  2,329(5)–2,357(4) Å,  $\text{O}-\text{C}$  1,239(8)–1,262(8) Å,  $\text{C}-\text{C}$  1,571(9) Å.

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы и три(*n*-толил)сурьмы с 2-бромбензальдоксимом и фурфуральдоксимом соответственно в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) синтезированы диоксиматы триарилсурьмы (3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub> $\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{Br}-2)]_2$  (**531**) и  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}]_2 \cdot \text{PhH}$  (**532**) [328]. Атомы Sb в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы  $\text{OSbO}$  равны 176,48(13)° и 175,5(2)°. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,062(3), 2,069(3) и 2,108(4)–2,116(4) Å в первом; 2,075(5), 2,076(6) и 2,109(7)–2,117(8) Å во втором. Внутримолекулярные расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{N}$  (2,830(4)–2,883(10) Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и N на ~1 Å.

Структурно охарактеризованы сольваты бромида бензилтрифенилфосфония (**533**) и хлорида 4-цианобензилтрифенилфосфония (**534**), кристаллы которых состоят из слабо искаженных тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония (CPC 107,70(16)°–111,45(17)°,  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$  1,790(3), 1,793(4), 1,803(3) и  $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$  1,803(3) Å для первого и  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$  1,799(10), 1,774(10), 1,784(10) и CPC 107,6(5)°–111,6(4)°,  $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$  1,790(9) Å для второго), галоген-анионов и сольватных молекул диметилсульфоксида.

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетрафенилсурьмы с малеиновой кислотой в присутствии триэтиламина в воде получен кислый малеинат тетрафенилсурьмы (**535**), строение которого определено методом РСА [330]. Атом Sb в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксильным и фенильным лигандами в аксиальных положениях ( $\text{OSbC}_{\text{акс}}$  173,56(7)°,  $\text{Sb}-\text{C}$  2,097(2)–2,140(2) Å,  $\text{Sb}-\text{O}$  2,515(2) Å).

Взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридами тетраорганилфосфония (-аммония) получены и структурно охарактеризованы комплексы платины  $[\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$  (**536**),  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{PtCl}_6]$  (**537**), состоящие из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония (-аммония) и октаэдрических гексахлороплатинат-анионов ( $\text{Pt}-\text{Cl}$  2,3167(7)–2,3198(8), 2,3199(6)–2,3246(6) Å для первого и второго комплекса соответственно) [331].

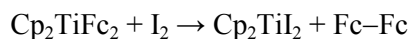
Дибензоилметанат тетрафенилсурьмы (**538**) был получен реакцией замещения из пентафенилсурьмы и дибензоилметана в толуоле [332]. Атом сурьмы имеет октаэдрическую координацию (*транс*-углы  $\text{CSbO}$  и  $\text{CSbC}$  165,7(1)°, 168,7(1)° и 159,4(2)°, расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  2,256(3), 2,235(3) Å,  $\text{Sb}-\text{C}$  2,157(4)–2,170(4) Å).

Взаимодействием бромида палладия с дибромидом 1,2-винилен-*бис*(трифенилфосфония) в присутствии бромистоводородной кислоты в воде с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида синтезирован комплекс палладия  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]_2 \cdot \text{DMSO}$  (**539**) [333]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах имеют мало искаженное тетраэдрическое окружение (CPC 107,8(3)°–111,7(3)°, длины связей  $\text{P}-\text{C}$  составляют 1,779(6)–1,816(5) Å. В плоскоквадратных анионах углы  $\text{SPdBr-транс}$  176,89(5)° и 178,11(6)° и  $\text{BrPdBr-транс}$  177,59(4)° и 177,82(3)°; диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомами Pd посредством атомов серы:  $\text{Pd}-\text{S}$  2,2634(17) и 2,2666(18) Å, длины связей  $\text{Pd}-\text{Br}$  изменяются в интервале 2,4200(18)–2,4486(9) Å. Структурная организация в кристалле обусловлена межмолекулярными водородными связями  $\text{H} \cdots \text{Br}$  2,90–3,02 Å и  $\text{H} \cdots \text{O}$  2,30–2,56 Å.

Строение 4-нитробензальдоксима и циннамальдоксима определено методом рентгеноструктурного анализа [334]. В молекулах оксимов расстояния  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{O}$  имеют обычные для оксимов значения. Для 4-нитробензальдоксима – 1,267(3), 1,403(2) Å; для циннамальдоксима – 1,278(4), 1,284(4) Å ( $\text{C}=\text{N}$ ) 1,395(3), 1,384(3) Å ( $\text{N}-\text{O}$ ). В кристаллах оксими находятся в виде димеров: две молекулы 4-нитробензальдоксима связываются между собой двумя водородными связями  $\text{N} \cdots \text{H}$

(2,12 Å), две молекулы циннамальдоксима связаны между собой единственной водородной связью N...H (1,66 Å).

Взаимодействие *бис*(циклопентадиенил)диферроценилтитана  $\text{Cr}_2\text{TiFc}_2$  с иодом (толуол, 20 °С, 24 ч) протекает с образованием диферроценила Fc–Fc и диiodида *бис*(циклопентадиенил)титана  $\text{Cr}_2\text{TiI}_2$  [335]. Взаимодействие с оксидом углерода (100 атм, бензол, 50 °С, 3 ч) приводит к синтезу диферроценилкетона и дикарбонила *бис*(циклопентадиенил)титана.



Взаимодействием гексабромосмата натрия с бромидом тетрафенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован гексабромосмат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{OsBr}_6]$  (**540**) [336]. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы CPC 106,23(11)°–113,23(10)°, расстояния P–C составляют 1,791(2)–1,801(2) Å). В октаэдрических анионах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  длины связей Os–Br равны 2,4752(2)–2,5020(3) Å, углы *транс*–BrOsBr составляют 180°.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой кислотой (2:1 или 1:1 мольн.) в толуоле получен ацетилендикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**541**), в молекуле которой остаток кислоты выполняет мостиковую функцию, соединяя фрагменты  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  [337]. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода в аксиальном положении. Длина связей Sb–O 2,287(4) и 2,389(4) Å, Sb–C 2,110(7)–2,179(6) Å и 2,108(6)–2,165(6) Å.

Окисление три(*о*-толил)сурьмы эквимольным количеством *трет*-бутилгидропероксида в эфире приводит к образованию *бис*[ $\mu_2$ -оксо-три(*о*-толил)сурьмы] (**542**). При соотношении реагентов 1:2 или 1:4 (мольн.) продуктом реакции является  $\mu_2$ -оксо-[(бутилпероксо)три(*о*-толил)сурьма] (**543**) [338]. По данным PCA, в молекулах комплексов атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Длина связей Sb–O изменяется в интервалах 1,937(2)–2,078(2) Å и 1,975(17)–2,216(15) Å (2).

Взаимодействием эквимольных количеств иодидов тетра(*n*-толил)фосфония и тетра(*n*-толил)стибония с трииодидом висмута в 2-этоксигтаноле получены комплексы  $[p\text{-Tol}_4\text{E}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}] \cdot (\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})$ , E = P (**544**), Sb (**545**) [339]. Показано, что в катионах координация атомов фосфора и сурьмы тетраэдрическая (углы CPC 107,3(3)°–113,4(4)°, CSbC 105,4(3)°–113,7(3)°; связи P–C 1,761(9)–1,815(7) Å, Sb–C 2,085(8)–2,099(8) Å. В трехъядерных анионах  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  концевые фрагменты  $\text{BiI}_3$  (Bi–I<sub>терм</sub> 2,8714(5)–2,9181(5) Å в первом и 2,8867(5)–2,9248(6) Å во втором) связаны с центральным атомом висмута посредством шести  $\mu_2$ -мостиковых атомов иода (Bi–I<sub>мост</sub> 3,0454(6)–3,3891(6) Å и 3,0595(4)–3,3694(6) Å).

Взаимодействием хлорида тетрафенилстибония с гексахлороиридатом(III) натрия в воде синтезирован комплекс иридия  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})][\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$  (**546**) [340]. По данным PCA, в кристалле присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^+$  и анионов  $[\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$ . Атомы сурьмы в катионах имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение с аксиально расположенным *О*-диметилсульфоксидным лигандом, (экваториальные углы CSbC 113,6(2)°–121,2(2)°, аксиальные углы CSbO 178,33(18)°, 176,47(18)°, длины связей Sb–C<sub>экв</sub> 2,106(6)–2,119(6) Å, Sb–C<sub>акс</sub> 2,126(6), 2,130(6) Å, Sb–O 2,545(4), 2,465(4) Å). В моноядерных октаэдрических анионах экваториальные положения занимают атомы хлора (углы ClIrCl-*транс* 178,69(7)°–179,56(7)°, SlrS-*транс* 178,35(7)°, 175,88(7)°; диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомами иридия посредством атомов серы (Ir–S 2,2958(16)–2,3148(17) Å), длины связей Ir–Cl изменяются в интервалах 2,3407(19)–2,3681(17) Å. Структурная организация в кристалле обусловлена межмолекулярными водородными связями (H...Cl 2,80–2,94 Å и H...O 2,56–2,71 Å).

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в растворе эфира синтезирован *бис*(бензолсульфонат) три(*м*-толил)сурьмы (*m*-Tol)<sub>3</sub>Sb[OSO<sub>2</sub>Ph]<sub>2</sub> (**547**), атомы сурьмы в котором имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях (OSbO 171,05(11)°, CSbC 116,21(19)°, 117,38(18)°, 126,40(15)°) [341]. Расстояния Sb–C и Sb–O

равны 2,091(4), 2,098(4), 2,115(4) и 2,105(2), 2,116(3) Å. Между центральным атомом и атомом кислорода сульфонатной группы имеет место внутримолекулярный контакт ( $\text{Sb} \cdots \text{O}$  3,421(3) Å).

Взаимодействием хлорида тетра(*n*-толил)стибония с золотохлористоводородной кислотой в толуоле и ацетоне синтезирован  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{AuCl}_4]$  (**548**) [342]. В той же работе из золотохлористоводородной кислоты, полученной растворением ювелирного золота в царской водке, и пента(*n*-толил)сурьмы в толуоле и ацетоне синтезирован комплекс золота  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{p-TolAuCl}_3]$  (**549**). По данным PCA, катионы тетра(*n*-толил)стибония – тетраэдрические ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,076(7)–2,097(9),  $\text{CSbC}$  106,5(3)°–111,5(4)° (**548**);  $\text{Sb}-\text{C}$  2,091(7)–2,097(6) Å,  $\text{CSbC}$  106,1(3)°–112,7(3)° (**549**)). Анионы  $[\text{AuCl}_4]^-$  ( $\text{Au}-\text{Cl}$  2,248(3)–2,278(3) Å,  $\text{ClAuCl}$  89,17(9)°–90,74(13)°, 177,24(16)°, 177,61(13)°) и  $[\text{p-TolAuCl}_3]^-$  ( $\text{Au}-\text{Cl}$  2,286(2)–2,389(2) Å,  $\text{Au}-\text{C}$  2,028(7) Å,  $\text{ClAuCl}$  89,92(9)°, 92,42(9)°, 176,68(8)°,  $\text{CAuCl}$  88,27(18)°, 89,57(18)°, 175,59(19)°) – плоскостные. Анион  $[\text{p-TolAuCl}_3]^-$  изображен на рис. 10.

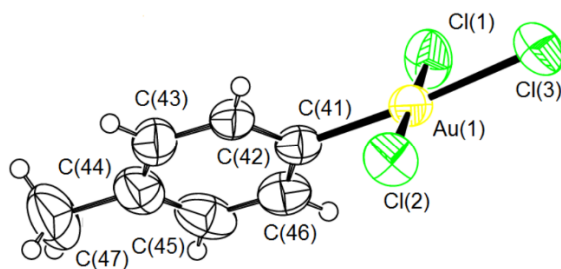


Рис. 10. Строение аниона  $[\text{p-TolAuCl}_3]^-$

Кристаллизацией бензолсульфоната тетра(*n*-толил)сурьмы из толуола или воды получены два структурных изомера (**550** и **551**) [343]. В первом атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$  2,097(11), 2,103(10), 2,111(10) Å,  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$  2,139(10),  $\text{Sb}-\text{O}$  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)°). Кристалл второго состоит из тетраэдрических катионов тетра(*n*-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)°).

Взаимодействием бромида трифенилбутилфосфония с додекавольфрамофосфорной гетерополиоксидной кислотой в воде синтезирована и структурно охарактеризована соль состава  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**552**) [344]. Атомы фосфора в двух типах кристаллографически независимых катионов  $[\text{Ph}_3\text{PBU}]^+$  имеют искаженную тетрагональную координацию (расстояния  $\text{P}-\text{C}$  1,745(16)–1,823(15) Å; углы  $\text{CPC}$  107,2(8)°–112,1(9)°). В centrosymmetric анионах  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (в центре инверсии – атом фосфора) связи  $\text{W}-\text{O}_{\text{конц}}$ ,  $\text{W}-\text{O}(\mu_2)$  и  $\text{W}-\text{O}(\mu_4)$  равны 1,61(1)–1,71(2), 1,87(2)–1,94(2) и 2,44(2)–2,50(2) Å соответственно.

Взаимодействием трифенилсурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1, 1:1:1) в диэтиловом эфире синтезированы дипропионат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}]_2$  и  $\mu_2$ -оксо-бис[(пропиолато)трифенилсурьмы]  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}]_2\text{O}$  (**553**) [345]. Из пентафенилсурьмы и пропиоловой или ацетилендикарбоновой кислот в толуоле получен пропионат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}$  (**554**). По данным PCA, атомы сурьмы в молекулах имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения. Аксиальные углы  $\text{OSbO}$  и  $\text{OSbC}$  равны 170,17(15)°–178,78(14)°. Экваториальные углы  $\text{CSbC}$  изменяются в интервалах 108,2(3)°–143,1(3)°. Угол  $\text{SbOSb}$  во втором комплексе – 141,655(19)°. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,076(12)–2,166(13) Å. Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  в ряду соединений увеличиваются: 2,139(6)–2,156(7); 2,206(4), 2,218(3) Å; 2,338(10), 2,340(10) Å.

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с дибромидом три(*n*-толил)сурьмы получен с 97 %ным выходом бромид тетра(*n*-толил)сурьмы (**555**) [346]. Строение полученного соединения доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с хлор-, бром- и иодуксусной кислотами в присутствии пероксида водорода синтезированы *бис*(моногоалогенацетаты) *трис*(5-бром-

2-метоксифенил)сурьмы (**556–558**) [347]. По данным РСА, атом сурьмы в полученных комплексах имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию.

Взаимодействием три(*о*-толил)сурьмы с циклогексаноноксидом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) синтезирован *бис*(циклогексаноноксидат) три(*о*-толил)сурьмы ( $(o\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{ON}=(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-cyclo}))_2$ ) (**559**) [348]. При мольном соотношении реагентов 1:1:1 из реакции выделен аддукт  $(o\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{ON}=(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-cyclo}))_2 \cdot [(o\text{-Tol})_3\text{SbO}]_2$  (**560**). По данным РСА, в первом комплексе аксиальный OSbO и экваториальные углы CSbC равны  $168,61(7)^\circ$  и  $112,4(1)^\circ$ – $124,2(1)^\circ$ . Связи Sb–C и Sb–O составляют  $2,123(3)$ – $2,126(2)$  и  $2,062(2)$ ,  $2,068(2)$  Å. В аддукте геометрические параметры молекул близки к аналогичным характеристикам соединений, кристаллизующихся индивидуально.

Взаимодействием эквимольных количеств *бис*(2-оксибензальдоксимата) трифенилсурьмы с дихлоридом трифенилсурьмы (толуол, 1 ч,  $100^\circ\text{C}$ ) синтезирован хлоро(2-оксибензальдоксидат) трифенилсурьмы, который фенилируется пентафенилсурью до 2-оксибензальдоксимата тетрафенилсурьмы (**561**) и хлорида тетрафенилсурьмы [349]. По данным РСА, атом сурьмы в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях (OSbCl  $179,84(8)^\circ$ , CSbC  $115,05(13)^\circ$ ,  $122,06(12)^\circ$ ,  $122,84(13)^\circ$ ; Sb–C  $2,106(3)$ ,  $2,111(3)$ ,  $2,117(3)$ , Sb–Cl  $2,5012(18)$  Å, Sb–O  $2,076(2)$  Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с тетрахлорфталевой кислотой в толуоле синтезирован тетрахлорфталат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**562**) [350]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекуле комплекса имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы CSb(1,2)O составляют  $170,14(6)^\circ$ ,  $175,31(6)^\circ$ , экваториальные CSb(1,2)C  $117,48(7)^\circ$ – $1119,83(7)^\circ$ ,  $117,95(7)^\circ$ – $120,05(7)^\circ$  соответственно. Длины связей Sb(1,2)–O и Sb(1,2)–C равны  $2,474(1)$ ,  $2,310(1)$  и  $2,098(2)$ – $2,147(2)$ ,  $2,100(2)$ – $2,164(2)$  Å.

При взаимодействии гексахлориридата натрия с хлоридами ацетонил-, цианометил- и бут-2-енилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезированы ионные комплексы иридия  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2\text{-trans}]$  (R =  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (**563**),  $\text{CH}_2\text{CN}$  (**564**),  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$  (**565**) [351]. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+$  имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию. В октаэдрических анионах  $[\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2\text{-trans}]$  – диметилсульфоксидный лиганд координирован к металлу атомами серы.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с фенилпропиоловой кислотой или *бис*(фенилпропиолатом) трифенилсурьмы в толуоле получен фенилпропиолат тетрафенилсурьмы (**566**) [352]. *Бис*(фенилпропиолат) трифенилсурьмы (**567**) синтезирован из трифенилсурьмы и фенилпропиоловой кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. По данным РСА, в комплексах координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная, аксиальные углы CSbO и OSbO равны  $178,63(7)^\circ$  и  $177,68(7)^\circ$ . Длины связей Sb–C, Sb–O и экваториальные углы CSbC составляют соответственно  $2,120(3)$ – $2,166(3)$ ,  $2,267(2)$  Å и  $113,44^\circ$ ,  $114,80^\circ$ ,  $128,12^\circ$  для первого;  $2,104(2)$ – $2,109(3)$ ,  $2,136(2)$  Å и  $108,38^\circ$ ,  $108,38^\circ$ ,  $143,23^\circ$  для второго. Внутримолекулярные контакты  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  равны  $3,357(3)$  Å и  $2,919(5)$  Å.

Взаимодействием гексахлорорутената(IV) калия с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в смеси диметилсульфоксида и этанола в присутствии соляной кислоты синтезирован комплекс рутения  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$  (**568**) [353]. Строение полученного комплекса подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Взаимодействием дибромид палладия с бромистоводородной кислотой и бромидом трифенилциклопропилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила или диметилформамида синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)]_2[\text{PdBr}_4]$  (**569**) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**570**) [354]. Перекристаллизация комплексов из диметилсульфоксида приводит к образованию  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**571**). По данным РСА, в тетраэдрических катионах трифенилциклопропилфосфония комплексов длины связей P–C равны  $1,773(5)$ – $1,802(5)$  Å (**569**),  $1,778(5)$ – $1,802(5)$  Å (**590**),  $1,767(5)$ – $1,797(5)$  Å (**571**); углы CPC составляют  $107,4(2)^\circ$ – $111,1(2)^\circ$  (**569**),  $107,2(2)^\circ$ – $111,2(2)^\circ$  (**570**),  $108,4(2)^\circ$ – $110,5(2)^\circ$  (**571**). В квадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длина связи Pd–Br  $2,4333(5)$ – $2,4459(5)$  Å. В плоских центросимметричных биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  расстояния Pd–Br<sub>мост</sub> и Pd–Br<sub>конц</sub> составляют  $2,4559(7)$ ,  $2,4600(7)$  и  $2,3952(7)$ ,  $2,4045(8)$  Å, углы PdBrPd и Br<sub>конц</sub>PdBr<sub>конц</sub> равны  $92,57(2)^\circ$  и  $91,98(3)^\circ$  соответственно. В квадрат-

ных анионах  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]^-$  молекула диметилсульфоксида координирует атом палладия ( $\text{Pd-Br}$  2,3986(7)–2,4288(6) и  $\text{Pd-S}$  2,2633(13) Å).

Взаимодействием тетрахлорозолотоводородной кислоты с дихлоридом 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (2:1 мольн.) и с хлоридом 2-карбоксиэтилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{AuCl}_4]$  (**572**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}][\text{AuCl}_4]$  (**573**) [355]. Атомы фосфора в катионах комплексов имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию (CPC 106,5(7)°–112,5(8)°), длины связей P–C составляют 1,768(14)–1,819(17) Å. Квадратная координация атома золота в анионах практически не искажена: углы  $\text{ClAuCl}$  равны 88,53(6)°–91,3(3)°, длины связей Au–Cl составляют 2,254(5)–2,289(6) Å. В кристаллах катионы связаны с анионами водородными связями  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  2,72–2,85 Å. Катионы второго комплекса за счет прочных связей  $\text{H}\cdots\text{O}$  (1,85 Å) между карбоксильными группами образуют димеры.

Фенилацетат тетрафенилсурьмы (**574**) синтезирован взаимодействием пентафенилсурьмы с бис(фенилацетатом) трифенилсурьмы (**575**) в толуоле с выходом 94 % [356]. Соединение (**575**) получено с выходом 76 % из трифенилсурьмы, фенилуксусной кислоты и пероксида водорода в эфире. Атомы Sb в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях: аксиальные (CSbO или OSbO) и экваториальные углы CSbC составляют соответственно 174,98(10)° и 116,05(11)°–121,77(12)° в первом; 172,54(17)° и 108,0(6)°–141,24(17)° во втором. Длины связей Sb–O и Sb–C равны соответственно 2,239(2) и 2,101(3)–2,182(3) Å в первом; 2,116(8), 2,131(10) и 2,109(10)–2,125(5) Å во втором. Имеют место внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  3,353(3) Å в первом; 2,923(3) и 2,947(3) Å во втором. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями  $\text{H}\cdots\text{O}$  (2,42–2,65 Å).

Взаимодействием бис(4-нитрофеноксо)трифенилсурьмы и дихлорида трифенилсурьмы получена хлоро(4-нитрофеноксо)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)]$  (**576**) [357]. Из трифенилсурьмы и 4-нитрофенола в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в гептане синтезирована бис(4-нитрофеноксо)трифенилсурьма (**577**), кристаллизующаяся из толуола в виде сольвата  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)]_2 \cdot 2\text{TolH}$ . По данным PCA, атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, аксиальные углы OSbCl 179,56(6)°, OSbO 178,21(12)°, экваториальные углы 113,33(11)°–126,99(11)° (**576**), 117,51(15)°–121,54(16)° (**577**), длины экваториальных связей Sb–C 2,118(3)–2,129(3) Å (**576**), 2,104(4)–2,116(4) Å (**577**), аксиальные связи Sb–Cl 2,4606(9) Å, Sb–O 2,075(2) Å (**576**), Sb–O 2,060(3), 2,068(3) Å (**577**). Структурная организация в кристаллах обусловлена межмолекулярными водородными связями типа  $\text{H}_{\text{Ph}}\cdots\text{Cl}$  2,82 Å (**576**) и  $\text{H}_{\text{Ph}}\cdots\text{OAr}$  2,56–2,59 Å (**577**).

Сольват димерного оксида сурьмы с тетрагидрофураном  $\{[(2-\text{MeO})(5-\text{Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbO}\}_2 \cdot \text{THF}$  (**578**) синтезировали окислением *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в тетрагидрофуране [358]. Согласно данным PCA, атомы сурьмы в сольвате имеют координацию тригональной бипирамиды смостиковыми атомами кислорода в аксиальных положениях. В молекуле присутствуют короткие контакты  $\text{MeO}\cdots\text{Sb}$  (3,077(3)–3,257(4) Å).

Взаимодействием дигидрата гексахлороосмата(IV) натрия с хлоридами (2-оксопропил)- и (2-карбоксиэтил)трифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 4\text{DMSO}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (**579**) и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (**580**) [359]. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+$  имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию, анионы  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  – октаэдрическую.

Реакция эквимольных количеств пентафенилсурьмы и карборанилдикарбоновой кислоты в толуоле приводит к образованию карборанилкарбоксилата тетрафенилсурьмы (**581**), при мольном соотношении 2:1 имеет место замещение двух активных атомов водорода в карбоксильных группах [360]. Атомы сурьмы в комплексах имеют тригонально-бипирамидальную координацию, присутствуют внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ , равные 3,203(4) и 3,213(4) Å.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4,6-трихлорфенолом или с бис(2,4,6-трихлорфеноксо)трифенилсурьмой (**582**) в толуоле получена (2,4,6-трихлорфеноксо)тетрафенилсурьма (**583**) [361]. Реакция трифенилсурьмы с *трет*-бутилгидропероксидом и 2,4,6-трихлорфенолом приводит к образованию **582**, последующее взаимодействие которой с дихлоридом трифенилсурьмы дает хлорид (2,4,6-трихлорфеноксо)трифенилсурьмы (**584**). По данным

РСА, атомы Sb в полученных соединениях имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Взаимодействием *bis*(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьмы (**585**) с дихлоридом трифенилсурьмы получена хлоро(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)$  (**586**), а из пентафенилсурьмы и *bis*(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьмы синтезирована 2,6-дихлорфеноксотетрафенилсурьма  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)$  (**587**) [362]. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, аксиальные углы  $\text{OSbCl}$  179,59(5)°,  $\text{CSbO}$  178,20(14)°, экваториальные – 115,72(9)–124,87(10)° (**586**), 111,43(18)–123,18(19)° (**587**), длины экваториальных связей  $\text{Sb}-\text{C}$  2,099(3)–2,111(2) Å (**586**), 2,111(4)–2,122(5) Å (**587**), аксиальных –  $\text{Sb}-\text{Cl}$  2,4740(7) Å,  $\text{Sb}-\text{O}$  2,0802(16) Å (**586**),  $\text{Sb}-\text{O}$  2,237(3),  $\text{Sb}-\text{C}$  2,167(4) Å (**587**).

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с адамантанкарбоновой и циклопропанкарбоновой кислотами в эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила получены с высоким выходом дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ , где  $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}$  (**588**),  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$  (**589**) [363]. Атомы Sb в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (углы  $\text{OSbO}$  составляют 174,02(10)°, 176,53(5)°. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$  равны 2,120(3), 2,121(2) и 2,110(3)–2,117(3) Å (**588**); 2,147(1), 2,122(1) и 2,120(3)–2,123(2) Å (**589**). В молекулах присутствуют внутримолекулярные контакты между Sb и атомом O карбонильной группы (2,740(3), 2,867(4) Å (**588**), (2,694(3), 2,773(4) Å (**589**)). Для соединения **589** характерны межмолекулярные контакты  $\text{H}\cdots\text{F}$  (2,63 Å) и  $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  (2,50 Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с *N*-бензоилглицином в толуоле синтезирован *N*-бензоилглицинат тетрафенилсурьмы (**590**) [364]. По данным РСА, в молекуле комплекса координация атома сурьмы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода в аксиальном положении. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$ ,  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$  и  $\text{Sb}-\text{O}$  равны соответственно 2,116(6)–2,138(6), 2,183(6) и 2,200(4) Å. Внутримолекулярное расстояние  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  между карбонильным атомом кислорода и центральным атомом сурьмы составляет 3,35(2) Å.

Взаимодействием гексабромосмата натрия с бромидом тетрафенил- или тетра(*n*-толил)стибония в диметилсульфоксиде синтезированы ионные комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-\text{O})_2][\text{OsBr}_6]$  (**591**) и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-\text{O})][p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{OsBr}_6]$  (**592**) [365]. По данным РСА, атомы сурьмы в катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-\text{O})]^+$  и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-\text{O})]^+$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода диметилсульфоксида в аксиальном положении, при этом аксиальные  $\text{CSbO}$  и экваториальные углы  $\text{CSbC}$  равны 173,7(2)°, 172,8(3)° и 111,3(2)°–121,8(2)°, 107,4(3)°–120,3(3)° соответственно. В тетраэдрическом катионе  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+$  углы  $\text{CSbC}$  равны 106,1(4)°–111,3(4)°. В октаэдрических анионах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  длины связей  $\text{Os}-\text{Br}$  – 2,4765(6)–2,4981(6) Å (**591**), 2,4795(11)–2,5063(11) Å (**592**); углы *транс*- $\text{BrOsBr}$  составляют 180,00(2)° (**591**), 178,83(4)°–179,34(4)° (**592**).

Взаимодействием бромиды трифенилциклопропилфосфония с бромидом серебра (мольное соотношение 2:1 или 1:2) синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo})]_2[\text{AgBr}_3]$  (**593**) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo})]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$  (**594**) [366]. По данным РСА, комплексы состоят из тетраэдрических катионов трифенилциклопропилфосфония и мономерных  $[\text{AgBr}_3]^{2-}$  или полимерных  $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$  анионов.  $\text{KЧ}(\text{Ag}^+)$  в первом равно 3, а во втором – 4; в полимерном анионе  $\text{KЧ}(\text{Br}^-)$  – 4 или 2. Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями.

Взаимодействием гексахлороосмата натрия с хлоридом тетрафенил- или тетра(*n*-толил)стибония в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{OsCl}_6]$  (**595**) и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{OsCl}_6]$  (**596**) [367]. По данным РСА, в тетраэдрических катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+$  углы  $\text{CSbC}$  составляют 105,97(17)°–117,98(16)° и 103,1(3)°–118,0(2)°; длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  изменяются в интервалах 2,090(4)–2,104(4) Å и 2,086(6)–2,107(7) Å. В октаэдрических анионах  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  длины связей  $\text{Os}-\text{Cl}$  равны 2,3364(10)–2,3435(12) Å и 2,3159(16)–2,3361(19) Å соответственно.

Взаимодействием трифенилвисмута с 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в эфире синтезирован *bis*(3,4-диметилбензолсульфонат) трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-3,4)_2$  (**597**) [368]. Атом висмута в комплексе имеет тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными замести-

телями в аксиальных положениях (аксиальный угол  $\text{OViO}$   $173,99(8)^\circ$ , экваториальные углы  $\text{SViC}$   $106,94(11)^\circ$ ,  $112,24(11)^\circ$ ,  $140,77(11)^\circ$ ). Расстояния  $\text{Vi-C}$  равны 2,189(3), 2,192(3), 2,197(3) Å; расстояния  $\text{Vi-O}$  составляют 2,284(2), 2,301(2) Å. Со стороны максимального экваториального угла наблюдаются внутримолекулярные контакты между центральным атомом и атомами кислорода сульфонатных групп ( $\text{Vi}\cdots\text{O}$  3,122(3), 3,189(4) Å).

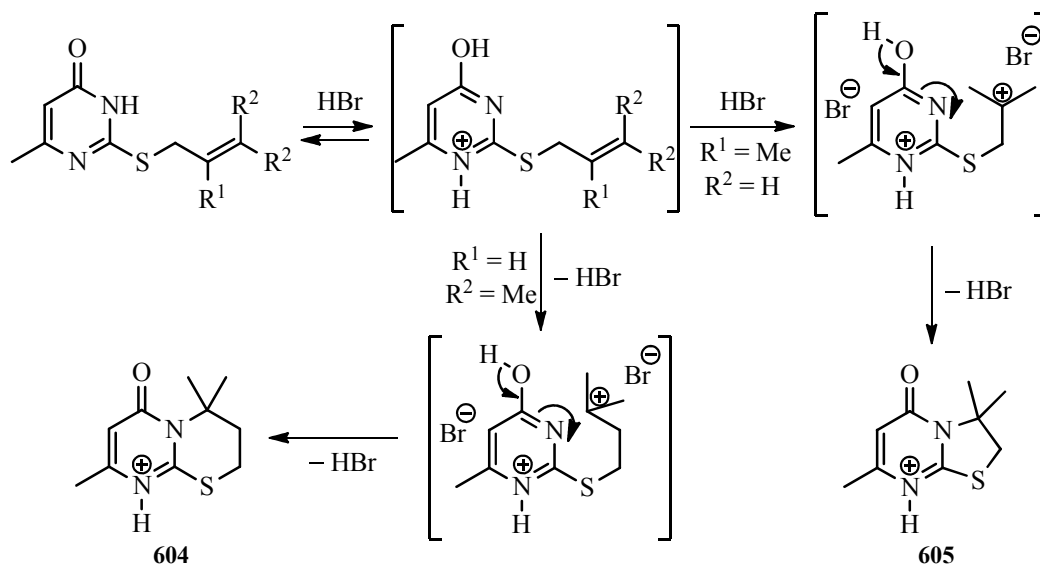
Взаимодействием трифенилсурьмы с 4-иодфенолом в присутствии пероксида водорода получена *бис*(4-иодфенокс)трифенилсурьма (**598**), последующая реакция которой с пентафенилсурьмой приводит к 4-иодфенокситетрафенилсурьме (**599**) [369]. Строение сурьмаорганических соединений исследовано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА.

Взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония с хлоридом или бромидом серебра в диметилсульфоксиде синтезировано семь комплексов серебра:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$  (**600**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$  (**601**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Am})]_2[\text{Ag}_2\text{Br}_4]$  (**602**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})]_2[\text{Ag}_2\text{Br}_4]$  (**603**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{Ag}_2\text{Br}_4]$  (**604**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$  (**605**),  $[\text{Me}_4\text{P}]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$  (**606**) [370]. По данным РСА, ионные комплексы состоят из катионов тетраорганилфосфония и биядерных или полядерных анионов, в которых атомы серебра четырехкоординированы, а атомы брома имеют КЧ 2 и 4.

При взаимодействии три(*м*-толил)висмута, 3,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и пероксида водорода (1:2:1) в диэтиловом эфире получен *бис*(3,4-диметилбензолсульфонат) три(*м*-толил)висмута (**607**), в молекуле которого атомы висмута имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях [371].

По реакции окислительного присоединения из три(*п*-толил)сурьмы, фенола и *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире получены диароксиды три(*п*-толил)сурьмы ( $p\text{-Tol}$ ) $_3\text{Sb}(\text{OAr})_2$  ( $\text{Ar} = 2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**608**),  $2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**609**)) выделенные из реакционной смеси с выходом до 87 % [372].

Взаимодействие бромистоводородной кислоты с 2-пренилтио-6-метил- и 2-металлилтио-6-метил-4(3*H*)пиримидинонами протекает с участием двойной связи с образованием продуктов гетероциклизации линейного строения (**610**, **611**), а с 2-аллилтио-6-метил- и 2-пропаргилтио-6-метил-4(3*H*)-пиримидинонами (**612**, **613**) – с сохранением кратной связи и образованием гидробромидов [373].



Взаимодействием *бис*(бензолсульфоната) три(*м*-толил)сурьмы с дихлоридом три(*м*-толил)сурьмы (толуол, 0,5 ч,  $100^\circ\text{C}$ ) синтезирован хлоро(бензолсульфонат) три(*м*-толил)сурьмы (**614**) [374]. По данным РСА, атом сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах а, б имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях:  $\text{OSbCl}$   $177,8(4)^\circ$  (а),  $178,6(4)^\circ$  (б);  $\text{CSbC}$   $114,0(9)^\circ$ – $127,6(8)^\circ$  (а),  $114,4(8)^\circ$ – $128,0(8)^\circ$  (б);  $\text{Sb-C}$  2,01(2)–2,139(18),  $\text{Sb-Cl}$  2,453(7),  $\text{Sb-O}$  2,163(13) Å (а);  $\text{Sb-C}$  2,07(2)–2,14(2),  $\text{Sb-Cl}$  2,442(7),  $\text{Sb-O}$  2,187(14) Å (б).

При взаимодействии иодидов алкил(трифенил)фосфония с иодидом серебра в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$  (**615**) и  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_n[\text{Ag}_3\text{I}_4]_n$  (**616**) [375]. Катионы трифенилалкилфосфония имеют тетраэдрическую конфигурацию. В биядерных анионах  $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$  атомы Ag характеризуются тригональной координацией, КЧ атомов иода 2 или 1. В полимерных анионах  $[\text{Ag}_3\text{I}_4]^{n-}$  КЧ атомов серебра 4, иода – 2,3 или 4.

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с 2,6-дихлорфенолом, 2,4-динитрофенолом и 2,4,6-тринитрофенолом в толуоле синтезированы ароксиды тетра(*n*-толил)сурьмы –  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,6}] \cdot \frac{1}{2}\text{TolH}$  (**617A**, **617B**),  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$  (**618**),  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{-2,4,6}$  (**619**), строение которых установлено методом РСА [376]. Атомы Sb в **617**, **618** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с ароксигруппами в аксиальных положениях (аксиальные углы CSbO 178,01(6)°, 177,74(7)°, 174,42(11)° и Sb–O 2,244(1), 2,230(2), 2,507(3) Å). В кристалле **619** в тетраэдрическом катионе  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}]^+$  углы CSbC составляют 103,6(2)°–116,22(2)°. Между катионом и пикрат-анионом  $[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{-2,4,6}]^-$  наблюдается слабое взаимодействие (расстояние  $\text{Sb} \cdots \text{O}$  3,472(3) Å).

Взаимодействием бромидов тетра(*n*-толил)стибония с гексабромoirидатом(IV) натрия в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})][\text{IrBr}_6]$  (**620**) [377]. В растворе **620** медленно переходит в комплекс  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})][\text{IrBr}_4(\text{DMSO-S})_2]$  (**621**). Атомы сурьмы в катионе  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+$  комплекса **620** 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  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^+$  координация атомов сурьмы искаженная тригонально-бипирамидальная с атомами кислорода и углерода в аксиальных положениях. Аксиальный угол OSbC и экваториальные углы CSbC равны соответственно 172,5(4)° и 107,6(3)°, 115,9(3)°, 120,0(3)° для **620**; 177,2(9)° и 113,7(9)°, 116,9(9)°, 117,8(9)° для **621**. Расстояния Sb–C и Sb–O составляют 2,086(7)–2,117(8) и 2,945(9) Å (**620**), 2,09(2)–2,16(2) и 2,60(2) Å (**621**). В октаэдрических анионах  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_4(\text{DMSO-S})_2]$  – углы *транс*-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 соответственно, Ir–S 2,291(7), 2,340(5) Å.

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с бензолсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) в эфире синтезирован *бис*(бензолсульфонат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута **622**, кристаллизующийся из толуола в форме сольвата  $(5\text{-Br-2-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ph})_2 \cdot \text{TolH}$  [378]. В кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (а, b), атомы висмута в которых имеют тригонально-бипирамидальную координацию с бензолсульфонатными заместителями в аксиальных положениях. Аксиальный угол OBiO 175,4(3)° (а) и 175,5(3)° (b), экваториальные углы SBiC 111,2(3)°, 122,0(4)°, 126,7(4)° (а) и 111,3(4)°, 123,3(3)°, 125,2(4)° (b). Расстояния Bi–C равны 2,189(9), 2,198(9), 2,200(10) Å (а) и 2,198(9), 2,202(9), 2,209(9) Å (b). Длины связей Bi–O составляют 2,274(8), 2,306(8) Å (а) и 2,248(8), 2,303(8) Å (b). В молекулах имеют место внутримолекулярные контакты между атомом висмута и атомами кислорода метокси- и сульфонатных групп.

При взаимодействии *трис*(4-фторфенил)сурьмы с хлоруксусной, 4-нитрофенилуксусной и бензойной кислотами в диэтиловом эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**623–625**), атомы Sb в молекулах которых имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях [379]. В молекулах возникают внутримолекулярные контакты между атомами Sb и O карбонильной группы. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями типа  $\text{H} \cdots \text{F}$  и  $\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ .

Взаимодействие *трис*(4-фторфенил)сурьмы с дибромидом меди в ацетоне приводит к образованию дибромидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**626**), гидролиз которого дает аддукт дибромидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы с оксидом *трис*(4-фторфенил)сурьмы  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2 \cdot [(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O}$  (**627**) [380]. Оксид  $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCNS}]_2\text{O}$  (**628**) получали из дибромидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы и роданида калия в водно-ацетоновом растворе. Строение полученных в работе соединений доказано методом РСА. Атомы сурьмы в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроноакцепторными лигандами в аксиальных положениях.

Установлено, что *транс*-бис(диметилсульфоксидо)тетрабромородат тетрабутилфосфония (**629**) образуется из гексабромородата натрия и бромида тетрабутилфосфония в диметилсульфоксиде [381]. Строение полученного комплекса установлено методом РСА. Кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионов тетрабутилфосфония и октаэдрических анионов  $[\text{RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$ .

При взаимодействии тетрабутилфосфония бромида с гексабромоплатинатом калия (2:1, моль) в ацетоне получен комплекс  $[\text{Bu}_4\text{P}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**630**), перекристаллизация которого из диметилсульфоксида привела к образованию комплекса  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{PtBr}_5(\text{DMSO-S})]$  (**631**) [382]. Атомы фосфора в катионах обоих комплексов имеют тетраэдрическое окружение.

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 4-хлорфенолом, 4-бромфенолом и 2,4-дибромфенолом в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с последующей перекристаллизацией из смеси бензол–гептан (2:1) получены сольваты диароксидов трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OAr})_2 \cdot 1/2\text{PhH}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$  (**632**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  (**633**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{-2,4}$  (**634**)) [383]. Атомы сурьмы в **632–634** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Углы  $\text{OSbO}$  составляют  $177,23(8)^\circ$ ,  $177,34(12)^\circ$ ,  $179,47(16)^\circ$ . Связи  $\text{Sb-O}$  и  $\text{Sb-C}$  равны  $2,0519(16)$ ,  $2,0508(18)$  и  $2,105(2)$ – $2,121(2)$  Å (**632**);  $2,045(3)$ ,  $2,055(3)$  и  $2,105(4)$ – $2,126(4)$  Å (**633**);  $2,066(3)$ ,  $2,058(3)$  и  $2,100(6)$ – $2,107(5)$  Å (**634**). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  ( $\text{H}\cdots\text{F}$   $2,52$  Å (**632**),  $2,52$  Å (**633**),  $2,61$  и  $2,51$  Å (**634**)).

Взаимодействием гексабромородиата натрия с бромидом тетра(*n*-толил)стибония в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован методом РСА комплекс  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})_2]_2[\text{trans-RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2][\text{cis-RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2]$  (**635**) (рис. 11) [384]. Атомы сурьмы в двух типах кристаллографически независимых катионов  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^\oplus$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами кислорода диметилсульфоксида  $\text{Sb-C}$   $2,088(9)$ – $2,135(10)$ ,  $\text{Sb}\cdots\text{O}$   $2,641(10)$ ,  $2,690(10)$  Å. В октаэдрических анионах  $[\text{trans-RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  и  $[\text{cis-RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  диметилсульфоксидные лиганды координированы на металл атомами серы. Расстояния  $\text{Rh-S}$  в *транс*-изомере ( $2,333(2)$ ,  $2,339(2)$  Å) длиннее, чем в *цис*-изомере ( $2,303(3)$ ,  $2,318(4)$  Å).

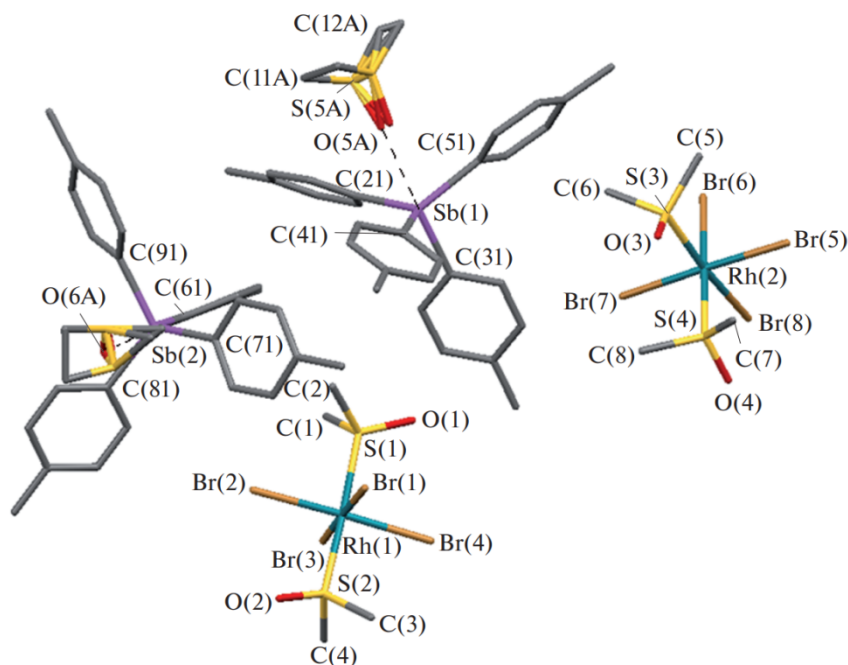


Рис. 11. Строение комплекса **635**

Взаимодействием три(*о*-толил)сурьмы с оксимами 5-нитрофурфурола и тиофен-2-карбальдегида в эфире в присутствии пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) синтезированы диоксиматы три(*о*-толил)сурьмы (**636**, **637**), атомы  $\text{Sb}$  в которых имеют

искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, а внутримолекулярные расстояния Sb–N меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и N на  $\sim 1$  Å [385].

Взаимодействием *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 (**638**), и дибромид *трис*(4-этилфенил)сурьмы (**639**) соответственно, строение которых установлено методом РСА [386].

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с 2-нитробензойной, фенилпропиоловой кислотами и 4-диметиламинобензальдоксимом в бензоле синтезировали производные тетра(*n*-толил)сурьмы ( $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbX}$ , X = OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-2) (**640**), OC(O)C≡CPh (**641**), ON=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>-4) (**642**) [387]). Методом РСА установлено, что атомы Sb в молекулах (**640–642**) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с группами X в аксиальных положениях. Длины связей Sb–O равны 2,2797(16) (**640**), 2,2925(17) (**641**), 2,1357(17) Å (**642**). Аксиальные углы CSbO составляют 178,28(7)°, 178,57(9)°, 176,09(8)° соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4-диоксибензойной кислотой в толуоле синтезирован 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы (**643**) [388]. По данным РСА, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы CSb(1,2)O равны 169,28(16)° и 166,45(15)°, экваториальные углы CSb(1,2)C варьируют в интервалах 116,6(3)°–120,1(3)° и 117,6(3)°–120,5(3)°. Длины связей Sb(1,2)–O и Sb(1,2)–C<sub>акс</sub> составляют 2,245(3), 2,254(3) Å и 2,150(7), 2,193(5) Å соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 4-циклогексадиенилфенолом, 2,6-дибром-4-трет-бутилфенолом, 2,6-дибром-4-нитрофенолом, 2,4-динитрофенолом получены ароксиды тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOAr, где Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> (**644**), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>-2,6)(*t*-Bu-4) (**645**), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>-2,6)(NO<sub>2</sub>-4) (**646**), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4 (**647**) [389]. В молекулах атомы сурьмы имеют искаженную в разной степени тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксигрупп в аксиальных положениях. Углы OSbC: 177,63(13)° (**644**), 174,29(7)° (**645**), 177,8(6)° (**646**), 174,01(7)° (**647**). Длина связей Sb–O: 2,117(3) (**644**), 2,2613(15) (**645**), 2,409(11) (**646**), 2,4296(15) Å (**647**).

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 [390]. Вне зависимости от мольного соотношения образуются биядерные хелатные комплексы Ph<sub>4</sub>Sb[OC(R)CHC(O)(O)CCH(R)CO]SbPh<sub>4</sub> (R = Et, *t*-Bu) (**648**, **649**). Строение полученных комплексов установлено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с оксимами или диоксиматами трифенилсурьмы в толуоле получены оксиматы тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbON=CHR, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2 (**650**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2 (**651**), C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S-2 (**652**) [391]. Диоксиматы трифенилсурьмы (**653–655**) синтезированы по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы и оксима в диэтиловом эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. По данным РСА координация атомов сурьмы в молекулах (**650–652**) искаженная тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода оксиматного лиганда в аксиальном положении. Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями.

Взаимодействием пентаарилсурьмы (Ar = Ph, *p*-Tol) с пентафтор- и пентахлорфенолом в толуоле получены 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетрафенилсурьма (**656**), 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетрафенилсурьма (**657**), 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетра(*n*-толил)сурьма (**658**) и 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетра(*n*-толил)сурьма (**659**), которые синтезированы также с выходом до 95 % из пентаарилсурьмы и диароксидов триарилсурьмы [392]. Диароксиды триарилсурьмы Ph<sub>3</sub>Sb(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**660**), Ph<sub>3</sub>Sb(OC<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**661**), *p*-Tol<sub>3</sub>Sb(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**662**), *p*-Tol<sub>3</sub>Sb(OC<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**663**) получены из триарилсурьмы, *трет*-бутилгидропероксида и фенола в эфире. Атомы Sb в комплексах **660–663** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Взаимодействием дихлорида три(*n*-толил)сурьмы с *бис*(4-нитрофенокси)три(*n*-толил)сурьмой (3:1 мольн.) в толуоле синтезирован аддукт хлоро(4-нитрофенокси)три(*n*-толил)сурьмы с дихлоридом три(*n*-толил)сурьмы *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) (**664**), строение которого установлено методом РСА [393].

Взаимодействием трифенилсурьмы с оксимами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) синтезированы диоксиматы трифенилсурьмы Ph<sub>3</sub>Sb(ON=CHR)<sub>2</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2 (**665**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-3 (**666**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2 (**667**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-3 (**668**),

$C_4H_2ONO_2-5$  (**669**) [394]. Атомы Sb в **665–669** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbO  $174,8(3)^\circ$ ,  $174,4(3)^\circ$  (**665**),  $175,02(19)^\circ$  (**666**),  $175,62(9)^\circ$  (**667**),  $176,34(5)^\circ$  (**668**),  $172,0(4)^\circ$  (**669**). Длины связей Sb–O и Sb–C равны  $2,046(7)–2,088(6)$  и  $2,075(9)–2,185(8)$  Å в **665**;  $2,079(5)$ ,  $2,090(7)$  и  $2,090(7)–2,115(7)$  Å в **666**,  $2,0712(19)$ ,  $2,0744(19)$  и  $2,096(3)–2,109(3)$  Å в **667**,  $2,065(4)$ ,  $2,083(3)$  и  $2,089(5)–2,140(5)$  Å в **668**,  $2,088(7)$  и  $2,110(10)–2,116(14)$  Å в **669**. Внутримолекулярные расстояния Sb $\cdots$ N  $2,779(10)–2,900(9)$  Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и N на  $\sim 1$  Å.

Взаимодействием *трис*(*n*-толил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2-окси-2-нитро- и 2-бромбензальдоксимом в диэтиловом эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтезированы *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(*n*-толил)сурьмы (**670**), *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(*n*-толил)сурьмы (**671**), *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(*n*-толил)сурьмы (**672**), *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**673**), *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**674**) и *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**675**) [395]. Атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с оксиматными лигандами в аксиальных положениях.

Взаимодействием *трис*(*n*-толил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 4-бром-, 4-нитро-, 2,3,4,5,6-пентафтор- и 2,3,4,5,6-пентахлорфенолом в диэтиловом эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены с высоким выходом *бис*(4-бромфеноксид) *трис*(*n*-толил)сурьма (**676**), *бис*(4-нитрофеноксид) *трис*(*n*-толил)сурьма (**677**), *бис*(4-нитрофеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьма (**678**), *бис*(2,3,4,5,6-пентафторфеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьма (**679**) и *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьма (**680**) [396], в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с ароксигруппами в аксиальных положениях (углы OSbO  $174,08(11)^\circ–179,4(5)^\circ$ ). Средние значения длины связей Sb–C в комплексах близки между собой и не зависят от природы *пара*-заместителя в арильных кольцах. Расстояния Sb–O близки к сумме ковалентных радиусов атомов Sb, O. Формирование кристаллической структуры комплексов происходит с участием водородных связей H $\cdots$ F.

Взаимодействием трифенил- и три(*m*-толил)сурьмы в эфире с 9,12-уноктадиеновой (линолевой) кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) синтезированы дилинолеаты трифенил- и три(*m*-толил)сурьмы (**681**, **682**), строение которых установлено методом ЯМР-спектроскопии [397]. В спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  наблюдаются сигналы протонов метиленовых и метильных групп, а также атомов углеродов по количеству и значениям химических сдвигов, характерные предложенным структурам.

Взаимодействием хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония с гидратом хлорида рутения(III) в присутствии соляной кислоты в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4]_2[RuCl_6]$  (**683**) [398]. В отсутствие соляной кислоты образуется комплекс  $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][trans-RuCl_4(DMSO-S)_2]$  (**684**). Строение комплексов изучено методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$  и РСА.

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы с карбоновыми кислотами в эфире в присутствии гидропероксида *трет*-бутила получены с высоким выходом дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы  $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$ , R =  $CH_2Cl$  (**685**), Ph (**686**),  $CH_2C_6H_4NO_2-4$  (**687**),  $C_{10}H_{15}$  (**688**) [399]. Атомы Sb в **685–688** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы OSbO  $176,61(11)^\circ$  (**679**),  $177,8(2)^\circ$ ,  $175,9(3)^\circ$  (**686**),  $173,25(16)^\circ$  (**687**),  $177,84(14)^\circ$  (**688**). Длины связей Sb–O и Sb–C $_{экр}$   $2,111(3)$ ,  $2,131(3)$  и  $2,102(5)–2,117(4)$  Å (**685**);  $2,101(1)–2,547(6)$  и  $2,103(8)–2,132(7)$  Å (**686**);  $2,035(7)$ ,  $2,144(6)$  и  $2,116(9)–2,130(10)$  Å (**687**);  $2,131(5)$ ,  $2,156(4)$  и  $2,103(2)–2,153(5)$  Å (**688**). Карбоксилатные лиганды проявляют анизобидентатные свойства, расстояния Sb $\cdots$ O=C  $2,804(4)$ ,  $2,923(4)$  Å (**685**),  $2,541(8)–2,747(9)$  Å (**686**),  $2,967(9)$ ,  $3,007(9)$  Å (**687**),  $2,561(9)$ ,  $2,617(9)$  Å (**688**). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями H $\cdots$ F ( $2,48–2,64$  Å) и H $\cdots$ O(=C) ( $2,55–2,71$  Å).

Взаимодействием *трис*(2-бром-5-метоксифенил)висмута (**689**) с трифторуксусной и трихлоруксусной кислотами в присутствии пероксида водорода в эфире синтезированы дикарбоксилаты *трис*(2-бром-5-метоксифенил)висмута  $[(C_6H_3(Br-2)(MeO-5))_3Bi[OC(O)CHAl_3]_2]$ , Hal = F (**690**), Cl (**691**) [400]. По данным РСА, кристалл **689** содержит два типа кристаллографически независимых молекул (а, б), имеющих конфигурацию тригональной пирамиды. Атомы висмута

в **690** и **691** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными заместителями в аксиальных положениях. Аксиальные углы  $\text{O}(\text{BiO})$   $166,3(3)^\circ$  (**690**),  $171,6(2)^\circ$  (**691**); экваториальные  $\text{C}(\text{BiC})$   $118,0(3)^\circ$ – $123,1(3)^\circ$  (**690**),  $113,6(3)^\circ$ – $127,4(3)^\circ$  (**691**). Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  равны  $2,189(7)$ – $2,200(8)$  Å (**690**),  $2,190(8)$ – $2,219(7)$  Å (**691**), расстояния  $\text{Bi}-\text{O}$  составляют  $2,280(6)$ ,  $2,459(16)$  Å (**690**) и  $2,264(5)$ ,  $2,266(5)$  Å (**691**). Со стороны максимальных экваториальных углов наблюдаются внутримолекулярные контакты между центральным атомом и атомами кислорода карбонильных групп ( $\text{Bi}\cdots\text{O}$   $3,028(9)$ ,  $3,162(9)$  Å (**690**);  $3,117(9)$ ,  $3,202(9)$  Å (**691**). Атомы кислорода метоксигрупп координированы с атомом висмута. Расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  в **690** и **691** ( $3,028(16)$ ,  $3,157(16)$ ,  $3,162(16)$  и  $3,17(16)$ ,  $3,143(16)$ ,  $3,202(16)$  Å соответственно) несколько больше, чем в **689** ( $3,007(9)$ – $3,136(4)$  Å).

Взаимодействием три(*о*-толил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) синтезирован *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат) три(*о*-толил)сурьмы (**692**) и исследована его кристаллическая и молекулярная структура [401].

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы и три(*о*-толил)сурьмы с 5-нитрофурфуральдоксимом в присутствии окислителя (пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида) синтезированы *бис*(5-нитрофурфуральдоксимато)три(*м*-толил)сурьма (**693**),  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(5-нитрофурфуральдоксимато)три(*м*-толил)сурьма] (**694**), *бис*(5-нитрофурфуральдоксимато)три(*о*-толил)сурьма (**695**) и *бис*(5-нитрофурфуральдоксимато)три(*о*-толил)сурьма (**696**) [402]. Соединения **694**, **696** охарактеризованы методом РСА.

Взаимодействием сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с иодом в бензоле получен сольват  $[(\text{Ph}_4\text{Sb})_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{Ph}_4\text{Sb})_2][\text{I}_3]_2 \cdot 4\text{PhH}$  (**697**) [403]. Симметрично неэквивалентные атомы  $\text{Sb}(1)$  и  $\text{Sb}(2)$  в центросимметричном катионе **697** 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  $\text{I}-\text{I}-\text{I}$   $179,41(4)^\circ$ , расстояния  $\text{I}-\text{I}$   $2,880(1)$ ,  $2,921(1)$  Å).

Взаимодействием иодидов висмута и иодидов тетрабутил- и тетрафенилфосфония, тетра(*н*-толил)фосфония и -стибония в тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, ацетоне и этилцеллозольве синтезированы комплексы  $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$  (**698**),  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$  (**699**),  $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$  (**700**),  $[\text{Bu}_4\text{P}]_n[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n$  (**701**),  $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n$  (**702**),  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n$  (**703**) [404]. Методом РСА определены кристаллические структуры полученных комплексов, содержащих би- и полиядерные анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию.

Взаимодействием хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония с хлоридом рутения(III) в присутствии соляной кислоты в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4]_2[\text{RuCl}_6]$  (**704**) [405]. 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.

Взаимодействием хлоридов тетрафенилфосфония и тетрафенилстибония в диметилсульфоксиде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO}-S)_2]$  (**705**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)][\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO}-S)_2]$  (**706**) [406]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах **705** имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию ( $\text{P}-\text{C}$   $1,756(16)$ – $1,794(19)$  Å,  $\text{CPC}$   $105,4(7)^\circ$ – $111,8(5)^\circ$ ), атомы сурьмы в катионах **706** – искаженную тригонально-бипирамидальную с атомом кислорода диметилсульфоксида в аксиальном положении ( $\text{Sb}-\text{O}$   $2,633(15)$  Å,  $\text{Sb}-\text{C}$   $2,094(15)$ – $2,146(15)$  Å,  $\text{CSbO}$   $178,54(16)^\circ$ ). В октаэдрических анионах  $[\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO}-S)_2]$  – комплексов **705** и **706** диметилсульфоксидные лиганды координируются на атом металла атомом серы ( $\text{Ru}-\text{S}$   $2,349(3)$ ,  $\text{Ru}-\text{Cl}$   $2,353(5)$ ,  $2,355(3)$  Å и  $2,332(3)$ ,  $2,344(6)$ ,  $2,336(4)$ – $2,353(3)$  Å соответственно), углы  $\text{SRuS}$  и *транс*- $\text{ClRuCl}$  составляют  $180^\circ$ .

Взаимодействием гексабромосмата натрия с бромиды фосфония в диметилсульфоксиде получены комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{OsBr}_6]$ ,  $\text{R} = \text{cyclo-C}_3\text{H}_5$  (**707**),  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  (**708**),  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  (**709**),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (**710**),  $[\text{Ph}_3\text{PPr}]_2[\text{OsBr}_6] \cdot \text{DMSO}$  (**711**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{OsBr}_6] \cdot \text{DMSO}$  (**712**) [407]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CPC}$   $105,2(3)^\circ$ – $115,5(3)^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}$   $1,773(6)$ – $1,814(6)$  Å). В октаэдрических анионах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  длины связей  $\text{Os}-\text{Br}$  равны  $2,4734(8)$ – $2,5203(5)$  Å, углы *цис*- $\text{BrOsBr}$  и *транс*- $\text{BrOsBr}$  составляют  $88,38(2)^\circ$ – $91,53(3)^\circ$  и  $177,276(18)^\circ$ – $180^\circ$  соответственно. Структурная организация в

кристаллах обусловлена межмолекулярными водородными связями  $\text{H}\cdots\text{Br}$  2,74–3,04 Å и  $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{DMSO}}$  2,28–2,63 Å.

При взаимодействии тетрабромопалладийводородной кислоты с дибромидом триметиленис(трифенилфосфония) в воде с последующей перекристаллизацией из *N,N*-диметилформамида (DMF) получены комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$  (**713**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot \text{DMF}$  (**714**) [408]. Перекристаллизация первого из них из диметилсульфоксида приводит к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]_2$  (**715**). Строение комплексов исследовано методом рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействием тетрахлороплатината калия и хлорида ацетонилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PtCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**716**), строение которого установлено методом РСА [409]. Тетраэдрическая конфигурация катиона практически не искажена: валентные углы CPC изменяются в интервале  $105,75(13)^\circ$ – $112,99(15)^\circ$ , длины связей P–C мало отличаются друг от друга (P–C<sub>Ph</sub> 1,788(3)–1,797(3) Å, P–C<sub>Alk</sub> 1,805(3) Å). 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  $180^\circ$ .

Взаимодействием бромид трифенилциклогексилфосфония с гексабромоплатинатом калия (2:1, моль) в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**717**), перекристаллизация которого из диметилсульфоксида привела к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{PtBr}_5(\text{DMSO-S})]$  (**718**) [410]. Атом фосфора в катионе комплекса имеет тетраэдрическое окружение (углы CPC и расстояния P–C составляют  $105,7(8)^\circ$ – $111,3(8)^\circ$  и 1,77(2)–1,80(2) Å). В октаэдрическом анионе  $[\text{PtBr}_5(\text{DMSO-S})]^-$  транс-углы SPtBr  $178,56(17)^\circ$ , BrPtBr  $178,32(8)^\circ$ ,  $178,52(9)^\circ$ , расстояния Pt–S 2,343(5), Pt–Br 2,443(2)–2,4674(16) Å.

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 (**719**) [411]. Атомы натрия в двух кристаллографически независимых катионах  $[\text{trans}-(\text{DMSO-O})_2\text{Na} \cdot (18\text{-crown-6})]^+$  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  $59,27(15)^\circ$ – $61,03(15)^\circ$ ,  $179,998(1)^\circ$ ,  $180,000(1)^\circ$ , связи Na–O<sub>экв</sub> 2,718(5)–2,869(7) Å, Na–O<sub>акс</sub> 2,255(7)–2,247(7) Å). В октаэдрическом анионе  $[\text{trans-RhBr}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  расстояния Rh–S 2,3332(14), 2,3242(14) Å; Rh–Br 2,4680(8)–2,4955(9) Å; углы SRhS  $179,11(6)^\circ$ , транс-BrRhBr  $177,22(3)^\circ$ ,  $178,80(3)^\circ$ .

При взаимодействии эквимольных количеств пентафенилфосфора с 2-метоксибензойной, 2-нитробензойной и малеиновой кислотами в бензоле синтезированы карбоксилаты тетрафенилфосфония (**720–722**) в виде гидратов [412]. Продукт реакции пентафенилфосфора с тетрафторфталевой кислотой (мольное соотношение 2:1) – гидрат тетрафторфталата бис(тетрафенилфосфония) (**723**). По данным РСА, кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и однозарядных или двухзарядных карбоксилатных анионов. Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями C–H $\cdots$ O, образованных с участием карбоксилатных групп и молекул воды или множества взаимодействий C–H $\cdots$ F между катионами и анионами.

Взаимодействием сольвата пентафенилфосфора ( $\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ) (**724**) с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в растворе бензола синтезирован термически устойчивый (температура плавления  $185^\circ\text{C}$ ) и устойчивый к действию воды и кислорода воздуха комплекс 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**725**), хорошо растворимый в воде, ацетоне, спирте, диоксане, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле, ксилоле и нерастворимый в алифатических углеводородах [413]. Кристаллы состоят из незначительно искаженных тетраэдрических катионов (длины связей P–C изменяются в интервалах 1,783(4)–1,801(4) Å; углы CPC составляют  $106,31(19)^\circ$ – $110,54(19)^\circ$ ) и 2,4-динитробензолсульфонатных анионов (расстояния S–O 1,443(3)–1,451(3) Å, S–C 1,813(4) Å; углы OSO  $113,36(16)^\circ$ – $114,72(16)^\circ$ , OSC  $104,14(17)^\circ$ ).

Хлор(пентафторфенокси)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{F}_5)$  (**726**) и хлор(пентахлорофенокси)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)$  (**727**) были синтезированы реакциями дихлорида три-

фенилсурьмы с *бис*(пентафторфенокси)трифенилсурьмой (**728**) и *бис*(пентахлорфенокси)трифенилсурьмой (**729**) соответственно [414]. Структура соединений была подтверждена ИК-спектроскопией, спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , элементным анализом и рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллах **726** и **727** существуют два типа кристаллографически независимых молекул. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях. Аксиальные углы OSbCl в **726** и **727** составляют  $177,07(19)^\circ$ ,  $177,09(19)^\circ$  и  $178,25(5)^\circ$ ,  $178,28(5)^\circ$  соответственно; экваториальные углы равны  $118,0(9)$ – $122,2(4)^\circ$  (**726**) и  $113,49(8)$ – $129,23(8)^\circ$  (**727**). Длины экваториальных связей Sb–C составляют  $2,090(11)$ – $2,136(9)$  Å (**726**),  $2,099(2)$ – $2,119(2)$  Å (**727**), а длины аксиальных связей Sb–Cl составляют  $2,464(4)$ ,  $2,466(4)$  Å (**726**),  $2,4920(10)$ ,  $2,4912(9)$  Å (**727**). Длины связей Sb–O составляют  $2,102(7)$ ,  $2,092(7)$  Å (**726**) и  $2,0922(16)$ ,  $2,0910(16)$  Å (**727**).

Реакция пентафенилсурьмы с *мета*-карборанилдикарбоновой кислотой приводит к замещению водорода в двух карбоксильных группах указанной кислоты на  $\text{Ph}_4\text{Sb}$ -группы и образованию биядерного дикарбоксилата тетрафенилсурьмы (**730**) [415].

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 2,4-дибром- и 2,3,4,5,6-пентахлорфенолами и с 2-нитробензойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтезированы *бис*(2,4-дибромфенокси)д*трис*(3-фторфенил)сурьма (**731**), *бис*(пентахлорфенокси)д*трис*(3-фторфенил)сурьма (**732**) и *бис*(2-нитробензоато)д*трис*(3-фторфенил)сурьма (**733**) [416]. Атомы сурьмы в которых имеют искаженную координацию тригональной бипирамиды с ароксидными (карбоксильными) группами в аксиальных положениях (углы OSbO  $176,0(2)^\circ$  (**731**),  $174,89(7)^\circ$  (**732**),  $173,04(8)^\circ$  (**733**), расстояния Sb–O равны  $2,057(5)$ ,  $2,048(5)$  Å (**731**);  $2,098(2)$ ,  $2,106(2)$  Å (**732**);  $2,120(6)$ ,  $2,090(6)$  Å (**733**)).

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы ( $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$ ) с 3,5-динитробензойной, бромуксусной, хлоруксусной и коричной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены *бис*(3,5-динитробензоато)д*трис*(3-фторфенил)сурьмы (**734**), *бис*(бромацетат)д*трис*(3-фторфенил)сурьмы (**735**), *бис*(хлорацетат)д*трис*(3-фторфенил)сурьмы (**736**) и дициннаматд*трис*(3-фторфенил)сурьмы (**737**), в которых атомы Sb имеют, по данным PCA координацию тригональной бипирамиды [417]. Аксиальные углы OSbO  $174,70(6)^\circ$ ,  $175,92(15)^\circ$ ,  $176,62(6)^\circ$ ,  $175,81(11)^\circ$ . Длины связей Sb–O и Sb–C равны  $2,117(2)$ ,  $2,137(2)$  и  $2,105(3)$ – $2,119(2)$  Å в **734**;  $2,110(4)$ ,  $2,129(4)$  и  $2,096(5)$ – $2,112(5)$  Å в **735**;  $2,118(2)$ ,  $2,136(2)$  и  $2,120(2)$ – $2,128(2)$  Å в **736**,  $2,142(3)$  и  $2,115(3)$ – $2,119(4)$  Å в **737**. Внутримолекулярные расстояния Sb...O с карбонильным атомом кислорода ( $2,895(3)$ ,  $2,968(4)$  Å (**734**);  $2,814(6)$ ,  $2,930(6)$  Å (**735**);  $2,809(3)$ ,  $2,933(4)$  Å (**736**);  $2,601(4)$  Å (**737**)) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O на  $\sim 1,0$  Å.

Взаимодействием *трис*(*n*-толил)сурьмы с 2,4,6-трибром-, 2,3,4,5,6-пентахлор- и 2,4-динитрофенолом в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены с высоким выходом  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(2,4,6-трибромфенокси)д*трис*(*n*-толил)сурьма] (**738**),  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(2,3,4,5,6-пентахлорфенокси)д*трис*(*n*-толил)сурьма] (**739**) и  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(2,4-динитрофенокси)д*трис*(*n*-толил)сурьма] (**740**) соответственно [418], атомы Sb в которых имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с ароксильными лигандами и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях. Центральный фрагмент Sb–O–Sb в молекулах имеет угловое строение.

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) (**741**), выделенный после перекристаллизации из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Sb}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{PhH}$  (**742**), и при эквимольном соотношении исходных реагентов – гексафенилдиштибоксан-1,3-диил-*бис*(3,4-диметилбензолсульфонат), выделенный после перекристаллизации из толуола в виде сольвата с толуолом  $3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OSO}_2\text{SbPh}_3\text{OSbPh}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4} \cdot \text{TolH}$  (**743**) [419]. 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 (мольное соотношение 1:2:1) приводят к образованию *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы  $(5\text{-Br-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5})_2$  (**744**), (4-

$\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-3,4})_2$  (**745**). Атомы Sb в структурах **741–745** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Взаимодействием триарилсурьмы с этиленгликолем или пирокатехином в присутствии окислителя и диметилсульфоксида получены комплексы  $\text{Ph}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdot \text{DMSO}$  (**746**),  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdot \text{DMSO}$  (**747**) и  $(p\text{-Tol})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdot \text{DMSO}$  (**748**), 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 [420]. Аксиальные углы CSbO составляют  $173,59(5)^\circ$  (**746**);  $175,96(8)^\circ$ ,  $175,93(8)^\circ$  (**747**);  $174,07(8)^\circ$  (**748**). Расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SMe}_2$  ( $2,346(2)$ – $2,407(2)$  Å) значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов.

Взаимодействием тетрахлорида циркония с хлоридами трифенилорганилфосфония в ацетонитриле синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{ZrCl}_6]$ , R = Et (**749**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**750**) (солюват 1:1 с ацетонитрилом),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$  (**751**) [421]. Атомы фосфора в катионах трифенилорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы CPC  $108,29(9)^\circ$ – $110,84(8)^\circ$  (**749**),  $106,91(8)^\circ$ – $112,21(8)^\circ$  (**750**),  $107,26(9)^\circ$ – $112,83(9)^\circ$  (**751**), длины связей P–C  $1,793(2)$ – $1,803(2)$ ,  $1,791(2)$ – $1,824(2)$  и  $1,784(2)$ – $1,811(2)$  Å в **749**, **750** и **751** соответственно. В centrosимметричных октаэдрических анионах  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  комплекса **749** расстояния Zr–Cl составляют  $2,4625(11)$ – $2,4634(11)$  Å. В **750** и **751** октаэдрическая конфигурация анионов искажена: углы *транс*-ClZrCl составляют  $176,80(2)^\circ$ ,  $177,12(2)^\circ$ ,  $179,80(2)^\circ$  и  $175,53(3)^\circ$ ,  $175,97(2)^\circ$ ,  $177,75(2)^\circ$  соответственно, связи Zr–Cl равны  $2,4489(11)$ – $2,4953(15)$  Å (**750**) и  $2,4510(8)$ – $2,4864(9)$  Å (**751**).

Взаимодействием хлорида рутения(III) с хлоридами трифенилорганилфосфония в диметилсульфоксиде получены комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$  (**752**) и  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$ , где R =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$  (**753**),  $\text{CPh}_3$  (**754**), Ph (**755**),  $\text{CH}_2\text{OMe}$  (**756**) [422]. По данным PCA, атомы фосфора в катионах имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию (углы CPC  $105,04(14)^\circ$ – $113,1(2)^\circ$ , связи P–C  $1,791(3)$ – $1,829(4)$  Å). В октаэдрических анионах  $[\text{транс-RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$  – диметилсульфоксидные лиганды координируются на атомы металла атомами серы (Ru–S  $2,3279(9)$ – $2,3494(7)$  Å, Ru–Cl  $2,3202(10)$ – $2,3598(10)$  Å). Углы SRuS, *цис*-ClRuCl и *транс*-ClRuCl изменяются в интервалах  $178,92(4)^\circ$ – $180^\circ$ ,  $88,06(4)^\circ$ – $92,81(4)^\circ$  и  $176,52(4)^\circ$ – $180^\circ$  соответственно. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми водородными связями  $\text{H} \cdots \text{O}_{\text{DMSO}}$  ( $2,19$ – $2,66$  Å),  $\text{Cl} \cdots \text{H}$  ( $2,57$ – $2,93$  Å),  $\text{N} \cdots \text{H}$  ( $2,25$ – $2,54$  Å).

Взаимодействием хлорида рутения(III) с хлоридами трифенилорганилфосфония в диметилсульфоксиде в присутствии соляной кислоты получены комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{RuCl}_6]$ , R = Et (**757**),  $\text{CH}=\text{CHMe}$  (**758**),  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$  (**759**),  $\text{CH}_2\text{OMe}$  (**760**) [423]. Смешение солянокислого раствора гидрата хлорида рутения(III) с водным раствором дихлорида 2-бутилен-1,4-бис(трифенилфосфония) с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида сопровождается образованием комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**761**) (рис. 12). По данным PCA, атомы фосфора в моно- и биядерном катионах имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию (CPC  $105,54(13)^\circ$ – $113,00(8)^\circ$ , P–C  $1,758(9)$ – $1,839(7)$  Å). 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  $89,133(18)^\circ$ – $90,867(18)^\circ$  и  $179,53(13)^\circ$ – $180^\circ$  соответственно. В биядерном анионе  $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-}$  комплекса **761** фрагменты  $\text{RuCl}_5$  связаны мостиковым атомом кислорода. Длины связей Ru–Cl  $2,3375(8)$ – $2,3957(8)$ , Ru–O –  $1,7832(2)$  Å. Углы *цис*-ClRuCl, *транс*-ClRuCl, *цис*-ORuCl, *транс*-ORuCl составляют  $86,67(3)^\circ$ – $91,28(3)^\circ$ ,  $174,60(3)^\circ$ – $174,83(3)^\circ$ ,  $91,49(2)^\circ$ – $93,65(2)^\circ$ ,  $178,39(2)^\circ$  соответственно. Структурная организация в кристаллах **757–761** обусловлена межмолекулярными водородными связями  $\text{Cl} \cdots \text{H}_{\text{катион}}$  ( $2,63$ – $2,95$  Å). В кристалле **761** также наблюдаются контакты  $\text{Cl} \cdots \text{HOH}$  ( $2,35$ – $2,79$  Å) и  $\text{H}_{\text{катион}} \cdots \text{OH}_2$  ( $1,72$ – $1,93$  Å).

Взаимодействием тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидом (циклогексил)трифенилфосфония и тетрахлоропалладийводородной кислоты с хлоридом бутилтрифенилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией продуктов из диметилсульфоксида синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**762**) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{Bu})][\text{PdCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**763**) [424].

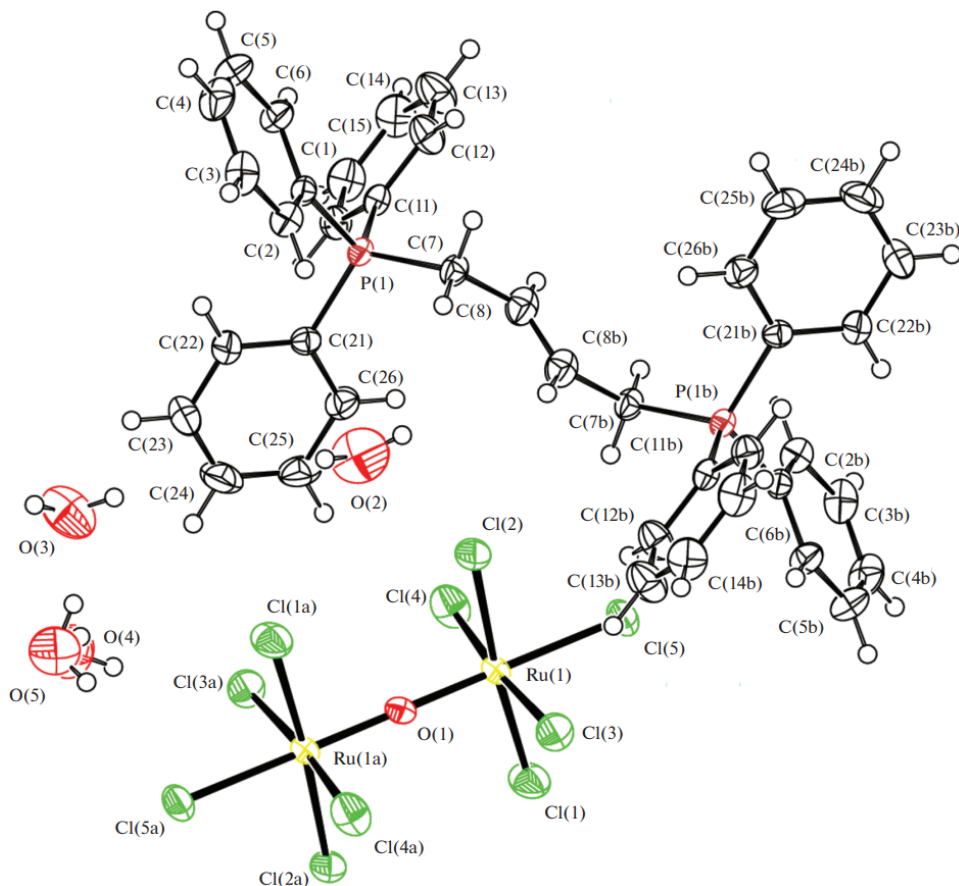


Рис. 12. Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (761)

Аналогичной реакцией тетрахлоропалладийводородной кислоты с дихлоридом бутилен-2-бис(трифенилфосфония) и перекристаллизацией продукта из *N,N*-диметилформамида получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PdCl}_4] \cdot \text{DMF}$  (764). По данным РСА, длины связей P–C и углы CPC в катионах изменяются в интервалах 1,778(2)–1,811(4) Å и 106,1(2)°–112,0(2)° соответственно. В анионах 762, 763 молекулы диметилсульфоксида *S*-координированы, связи Pd–S составляют 2,2478(14) и 2,2466(6) Å, в centrosymmetричных квадратных анионах 764 расстояния Pd–Cl равны 2,3143(5), 2,3170(5) Å, *транс*-углы ClPdCl – 180°. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми водородными связями C–H⋯Br, C–H⋯Cl и C–H⋯O.

Взаимодействием гексахлороплатиновой кислоты и хлорида 2-бутенил-бис(трифенилфосфония) в присутствии диэтилсульфоксида в ацетонитриле синтезирован комплекс *цис*-[дихлоро(трифенилфосфин)(диэтилсульфоксид)платина(II)] (765), *cis*-Cl<sub>2</sub>Pt(Et<sub>2</sub>SO-*S*)(PPh<sub>3</sub>) (766), выход которого после перекристаллизации из триэтиламина составил 75 % [425]. Соединение 766 охарактеризовано методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом. 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–P 2,295(5) и Pt–S 2,230(4) Å. *Цис*-углы ClPtCl 88,6(3)°, SPtCl 88,1(3)°, SPtP 92,13(17)° ClPtP 91,07(18)°, *транс*-углы SPtCl 175,3(2)°, ClPtP 177,8(3)°.

При взаимодействии хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлороплатинатом калия (2:1) в диметилсульфоксиде получены комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PtCl}_3(\text{DMSO}-\text{S})]$  (767),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{PtCl}_3(\text{DMSO}-\text{S})]$  (768) [426]. Реакция дихлорида бут-2-енилбис(трифенилфосфония) с гексахлороплатинатом калия или гексахлороплатиноводородной кислотой приводит к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PtCl}_5(\text{DMSO}-\text{S})]_2$  (769). Атомы фосфора в катионах полученных комплексов имеют тетраэдрическое окружение, анионы платины в анионах  $[\text{PtCl}_3(\text{DMSO}-\text{S})]^-$  – квадратные.

Тетраэтиламмоний гексатиоцианатоплатинат(IV) калия  $(\text{Et}_4\text{N})(\text{K})[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (**770**) был синтезирован реакцией гексатиоцианатоплатината(IV) калия с хлоридом тетраэтиламмония в водном растворе ацетонитрила [427]. Медленное испарение растворителя привело к образованию крупных красно-коричневых кристаллов. Тетраэдрическая конфигурация катиона тетраэтиламмония слегка искажена (углы  $\text{CNC}$  составляют  $105,5(5)^\circ$ – $111,8(4)^\circ$ , длины связей  $\text{N}-\text{C}$  составляют  $1,503(5)$ – $1,519(5)$  Å).

Взаимодействием хлоридов тетрафенилфосфония и тетра(*n*-толил)стибония с дицианоауратом калия синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**771**) и  $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**772**) соответственно [428]. По данным РСА, кристалл **771** состоит из centrosymmetricheskikh тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония ( $\text{CPC}$   $104,8(4)^\circ$ – $111,8(4)^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}$   $1,768(9)$ ,  $1,793(9)$  Å) и centrosymmetricheskikh линейных дицианоауратных анионов ( $\text{CAuC}$   $179,7(10)^\circ$ ,  $\text{Au}-\text{C}$   $1,981(13)$  Å). Кристалл **772** содержит четыре типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов тетра(*n*-толил)стибония ( $\text{CSbC}$   $102,2(16)^\circ$ – $120,2(15)^\circ$ ,  $\text{Sb}-\text{C}$   $2,03(4)$ – $2,28(5)$  Å) и четыре типа кристаллографически независимых практически линейных дицианоауратных анионов ( $\text{CAuC}$   $177(2)^\circ$ – $178,3(19)^\circ$ ,  $\text{Au}-\text{C}$   $1,94(7)$ – $2,00(6)$  Å).

Взаимодействием трицимантренилсурьмы с бромом и хлором в хлороформе синтезированы дибромид  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_3\text{SbBr}_2$  (**773**) и дихлорид трицимантренилсурьмы  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_3\text{SbCl}_2$  (**774**), которые при действии гидроксида калия в спирте превращаются в дигидроксид трицимантренилсурьмы  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_3\text{Sb}(\text{OH})_2$  (**775**) [429], в котором атомы  $\text{Sb}$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ( $\text{OSbO}$   $175,66(8)^\circ$ ;  $\text{Sb}-\text{O}$   $1,987(2)$ ,  $2,049(2)$ ,  $\text{Sb}-\text{C}$   $2,086(2)$ ,  $2,101(2)$ ,  $2,105(2)$  Å).

Взаимодействием дихлорида дицимантренилолова или хлорида олова с цимантрениллитием в растворе тетрагидрофурана при  $-78^\circ\text{C}$  синтезирован хлорид трицимантренилолова  $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_3\text{SnCl}$  (**776**) с выходом 92 и 96 % соответственно [430]. 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  $2016\text{ см}^{-1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова в **776** имеют искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 13): углы  $\text{CSnC}$   $104,68(10)$ – $106,79(10)^\circ$ , связи  $\text{Sn}-\text{C}$  изменяются в интервале  $2,108(3)$ – $2,116(4)$  Å, расстояние  $\text{Sn}-\text{Cl}$  составляет  $2,3503(16)$  Å. Структурная организация кристалла комплекса обусловлена межмолекулярными связями  $\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,57$ ,  $2,59$  Å),  $\text{C}\cdots\text{O}$  ( $3,157$  Å) и  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  ( $3,193$  Å).

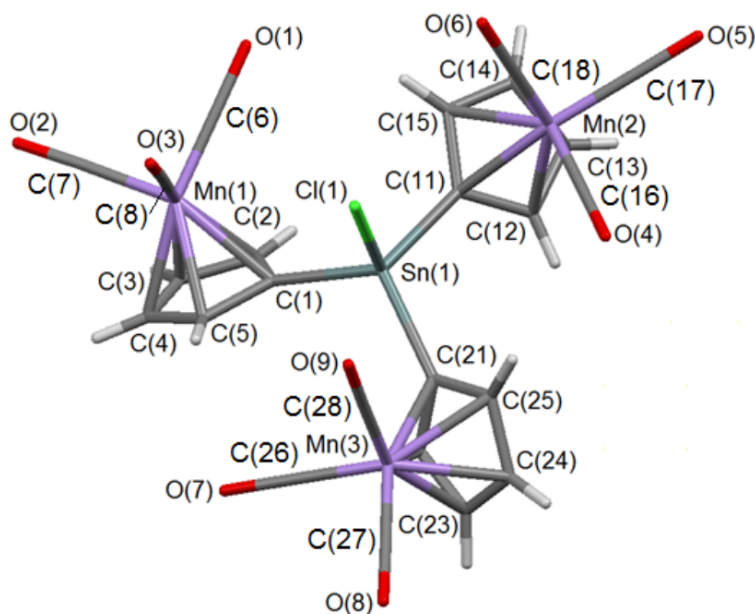
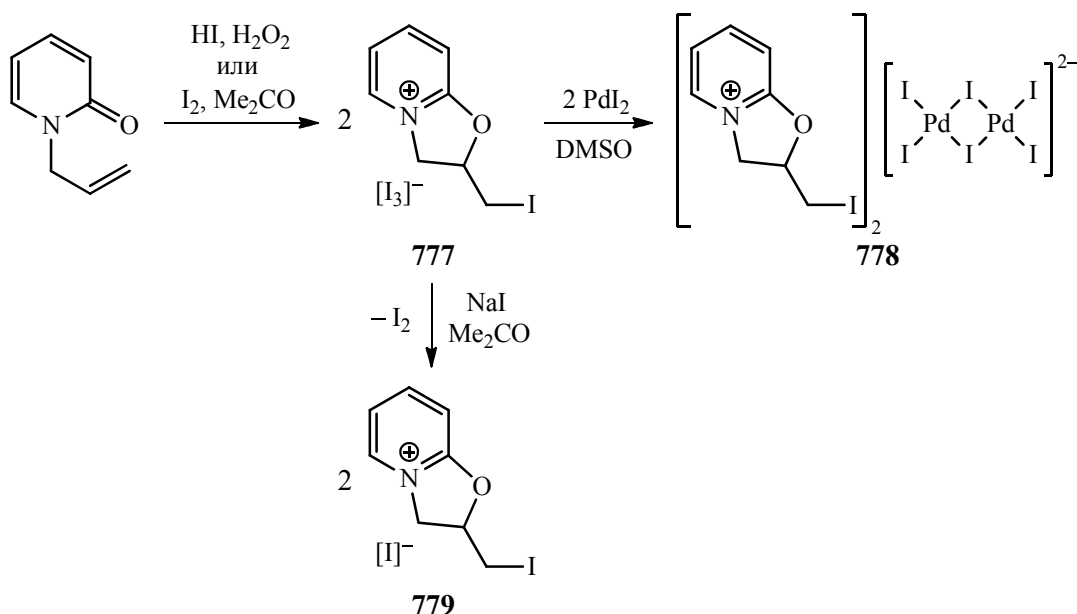


Рис. 13. Строение комплекса  $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_3\text{SnCl}$  (**776**)

Осуществлен синтез трииодида 2-иодметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]пиридиния (**777**) взаимодействием 1-аллил-2-пиридона с HI в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или иодом в ацетоне [431]. При взаимодействии трииодида с диiodидом палладия в ДМСО синтезирован кристаллический *бис*(2-иодметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]-пиридиний)*бис*(μ<sub>2</sub>-иодо)тетраakis(иодо)дипалладия (**778**), структура которого доказана методом РСА. Реакция трииодида с иодидом натрия в ацетоне приводит к образованию иодида 2-иодметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]-пиридиния (**779**), который при нагревании в метаноле распадается на исходный 1-аллил-2-пиридон и иод.



Окислением иодида 1-аллил-6(7)-метилхинолиния гексацианоферратом(III) калия синтезированы 1-аллил-6(7)-метилхинолин-2(1H)-он (**780**), реакцией которого с галогенами получен галогенид 2-галогенметил-7(8)-метил-1,2-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-*a*]хинолиния (**781**, **782**) [432].

В работе [433] определены энергии сгорания кристаллических адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы при T = 298,15 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные энтальпии сгорания указанных веществ в кристаллическом состоянии при T = 298,15 К. Проведен расчет стандартных функций образования изученных соединений Δf H°, Δf G° в кристаллическом состоянии при T = 298,15 К. Полученные термодинамические характеристики проанализированы, выявлены их зависимости от молярной массы заместителя при атоме сурьмы.

Взаимодействием трифенилсурьмы с 3,3,3-трифторпропановой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получен *бис*(3,3,3-трифторпропанат) трифенилсурьмы (**783**), превращающийся при обработке пентафенилсурьмой в 3,3,3-трифторпропанат тетрафенилсурьмы (**784**) [434], гидролиз которого приводит к образованию μ<sub>2</sub>-оксо-*бис*(3,3,3-трифторпропанатотрифенилсурьмы) (**785**). Соединение **784** синтезировано также из 3,3,3-трифторпропановой кислоты и пентафенилсурьмы. При избытке кислоты (2:1 мольн.) из реакционной смеси выделен аддукт Ph<sub>4</sub>SbOC(O)CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> · (HO(CO)CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) (**786**). По данным рентгеноструктурного анализа, в соединениях **784–786** атомы Sb имеют координацию в разной степени искаженной тригональной бипирамиды. Аксиальные углы CSbO в **784** и **786** равны 173,29(7)° и 178,06(11)° соответственно. В centrosymmetricной молекуле **785** (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) углы OSbO составляют 175,64(6)°. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,255(2) и 2,109(2)–2,167(2) Å в **784**; 1,8169(3), 2,045(2) и 2,065(2)–2,403(3) Å в **785**; 2,319(3) и 2,110(4)–2,168(3) Å в **786**. Внутримолекулярные расстояния Sb···O с карбонильным атомом кислорода (3,414(3) Å (**784**), 3,232(4) Å (**785**), 3,233(4) Å (**786**)) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O на ~0,3–0,5 Å.

Взаимодействием пентафенилфосфора с аренсульфоновыми кислотами в растворе бензола синтезированы аренсульфонаты тетрафенилфосфония общей формулы [Ph<sub>4</sub>P][O<sub>3</sub>SAg] (Ag = Ph

(787),  $C_6H_4Me-4$  (788),  $C_6H_3(Me_2-2,5)$  (789) (кристаллогидрат на 1,5 молекулы воды) с выходами 92, 93 и 95 % соответственно [435]. По данным РСА кристаллы состоят из тетраэдрических катионов (связи P–C 1,797(2)–1,799(2), 1,652(2)–1,999(3), 1,785(8)–1,815(7) Å; углы CPC 109,29(9)°–110,86(9)°, 104,04(13)°–115,14(12)°, 107,1(4)°–113,3(4)° в 787, 788, 789 соответственно) и арен-сульфонатных анионов (связи S–O 1,4355(18)–1,4446(17), 1,313(3)–1,597(3), 1,431(6)–1,457(7) Å; углы OSO равны 113,07(11)°–113,30(11)°, 107,5(2)°–117,2(2)°, 112,3(4)°–114,2(4)° соответственно).

В работе [436] показано, что гексахлороплатинат триметиламмония оказывает антибактериальный эффект в отношении бактерии *Escherichia coli* штамма M-17, штамма ATCC 25922 и *Staphylococcus aureus* штамм ATCC 6538.

Синтезированные с помощью реакции иодоциклизации три замещенных тиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиновых трийодида (790–792), охарактеризованные с использованием рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и термического анализа, проанализированы на различные типы нековалентных взаимодействий, и с помощью электронного критерия, основанного на рассчитанной электронной плотности и электростатическом потенциале, был подтвержден тип связи  $S \cdots I$  халькогена [437]. Участие трийод-анионов в галогенной связи  $I \cdots I$  и халькогенной связи  $S \cdots I$  отражается в рамановских спектроскопических свойствах связей  $I-I$ : одинаковые длины связей демонстрируют разные волновые числа симметричных колебаний трийодида и разные значения электронной плотности в критических точках связи. Халькогенные и галогенные связи, образуемые концевым атомом йода трийодид-аниона, а также многочисленные парные взаимодействия катион-катион могут служить одной из причин повышения термической стабильности и сохранения йода в расплаве при нагревании.

Соединения  $Ph_4Sb[O(O)CC_6H_3(OH)_2-2,5]$  (793),  $Ph_4Sb[O(O)CC_6H_3(OH)_2-2,6]$  (794) и  $[Ph_4Sb][Ph_4Sb(O_2C_6H_3CO_2H)]$  (795) были получены из пентафенилсурьмы и 2,5-, 2,6-, 2,3-дигидроксibenзойными кислотами в толуоле [438]. Структура синтезированных соединений и тип координации атомов сурьмы в 793–795 зависят от расположения гидроксильных групп в бензольном кольце. Атомы сурьмы в 793, 794 имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию в различной степени. Атом сурьмы в анионе соединения 795 гексакоординирован с окружением  $[C_4O_2]^-$ . Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

В работе [439] на основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2009 г. по 2020 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения арильных соединений пятивалентной сурьмы и примеры их возможного использования. Некоторые более ранние работы учтены в обзоре из-за их особой важности. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к получению арильных соединений, например, реакциям перераспределения лигандов, замещения и окислительного присоединения. Рассмотрены реакции образования гетероциклических соединений сурьмы. Приведены сведения о биологической и каталитической активности некоторых производных сурьмы.

В обзоре [440] на основе анализа литературы, опубликованной за период с конца XX века до начала XXI века, систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений висмута и примеры их возможного использования. В работе приведены достижения в области методов синтеза, в исследовании реакционной способности и особенностей строения соединений висмута.

Взаимодействием 2-метокси-5-хлорфениллития с  $SbCl_3$  (3:1) в диэтиловом эфире синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма (796), кристаллизующаяся из бензола в виде сольвата [441]. Обработка сольвата бромом в хлороформе приводит к образованию дибромиды *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (797), выделенного из бензола также в форме сольвата. Продукт аналогичной реакции с хлором – дихлорид *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (798) – получен также окислением *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы дихлоридом меди в ацетоне. Особенности строения полученных соединений установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Результат реакций триарилсурьмы  $Ar_3Sb$  с йодом в бензоле зависит от природы заместителей. Для  $Ar = p-Tol$  (799),  $m-Tol$  (800) и 4-FPh (801) образуются производные  $Ar_3SbI_2$  (802), тогда как для (2-MeO-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb реакция приводит к образованию [(2-MeO-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbI][I<sub>3</sub>] (803), где атом йода связан с атомом металла [442]. Особенности нековалентных взаимодействий в

структуре последнего соединения, а также электронная структура катиона  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{SbI}]^+$  были изучены теоретическими методами.

Взаимодействием трифенилвисмута и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты (1:1 мольн.) в бензоле получен с выходом 91 % 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута (**804**) [443]. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт **804** 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 бисфеноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода карбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара. Аксиальные углы  $\text{O}(\text{Bi})\text{O}$  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 *a*.

Бис(2,3,4,5-тетрафторбензоат)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,4,5}]_2$  (**805**) был синтезирован с выходом 91 % в результате реакции трифенилсурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой и *трет*-бутилгидропероксидом (в молярном соотношении 1:2:1) в диэтиловом эфире [444]. Тетрафторбензоат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,4,5}$  (**806**) был получен в результате взаимодействия пентафенилсурьмы с соединением **805** в бензоле (выход 95 %), а также в результате реакции пентафенилсурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой (выход 86 %). Согласно данным рентгеновской дифракции, в соединениях **805** и **806** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода (**805**) или углерода и кислорода (**806**) в аксиальных положениях. Сумма экваториальных углов  $\text{CSbC}$  в соединениях **805** и **806** равна  $359,98(11)^\circ$  и  $356,52(6)^\circ$  соответственно. Среднее значение экваториальных связей  $\text{Sb}-\text{C}$  в соединении **805** ( $2,104(3)$  Å) меньше, чем в соединении **806** ( $2,1132(16)$  Å). Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  в соединении **805** ( $2,117(2)$ ,  $2,134(2)$  Å) значительно короче, чем в соединении **806** ( $2,2998(13)$  Å).

Взаимодействием пентаарилсурьмы  $\text{Ar}_5\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ) с фторсодержащими карбоновыми кислотами получены карбоксилаты тетраарилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CF}_2\text{Br}$  (**807**),  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (**808**),  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$  (**809**) и  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (**810**) [445]. Несмотря на избыточное количество карбоновой кислоты в реакционной смеси, сольваты карбоксилатов тетраарилсурьмы  $\text{Ar}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R} \cdot (\text{HOC}(\text{O})\text{R})$  с ней не образуются. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в соединениях атомы  $\text{Sb}$  имеют координацию искаженной в разной степени тригональной бипирамиды. Кристаллы **8091** и **810** содержат по два типа кристаллографически независимых молекул. Аксиальные углы  $\text{CSbO}$  в **807–810** равны  $175,32(14)^\circ$ ,  $178,87(8)^\circ$ ,  $178,56(13)^\circ$  и  $178,33(10)^\circ$ ,  $178,16(13)^\circ$  и  $179,58(15)^\circ$  соответственно. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны  $2,333(3)$  и  $2,106(4)$ – $2,151(5)$  Å в **807**;  $2,340(2)$  и  $2,101(2)$ – $2,154(3)$  Å в **808**;  $2,364(3)$ ,  $2,411(3)$  и  $2,096(4)$ – $2,159(4)$  Å в **809**;  $2,376(3)$ ,  $2,367(3)$  и  $2,105(4)$ – $2,161(4)$  Å в **810**. Внутримолекулярные расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  с карбонильным атомом кислорода составляют  $3,506(4)$  Å (**807**),  $3,517(6)$  Å (**808**),  $3,565(6)$  Å (**809**),  $3,527(6)$  Å (**810**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов  $\text{Sb}$  и  $\text{O}$  на  $\sim 0,2$  Å. Карбонильные атомы кислорода в кристаллах **809** и **810** не участвуют в координации с центральным атомом металла.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой в диоксане при нагревании протекает с участием карбоксильной и гидроксильной групп с образованием 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы (**811**) [446]. 1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая кислота в реакции с пентафенилсурьмой проявляет себя как полифункциональное соединение и образует тетраядерный комплекс – 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат *тетракис*(тетрафенилсурьмы) (**812**). Особенности строения синтезированных соединений установлены методом рентгеноструктурного анализа.

В реакциях с пентафенилсурьмой пиридин-2,6- и 2,5-дикарбоновые кислоты проявляют себя как бифункциональные соединения, образуя пиридин-2,6- и 2,5-дикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**813** и **814**) соответственно [447]. При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2-[(6-гидрокси-5-нитрозо-4(3*H*)-оксопиримидин-2-ил)сульфанил]уксусной кислотой с уча-

ствием карбоксильной группы и гидроксильной группы в пиримидиновом кольце образуется 2-[[5-нитрозо-4(3*H*)-оксо-6-(тетрафенилстибоксо)пиримидин-2-ил]сульфанил]ацетат тетрафенилсурьмы (**815**). Особенности строения синтезированных соединений установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмута  $\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{OH})$  (**816**), 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилвисмута  $\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4)$  (**817**) и гидрат нитрата тетрафенилвисмута  $\text{Ph}_4\text{BiNO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  (**818**) взаимодействием пентафенилвисмута с эквимольными количествами серной, 2,4-динитробензолсульфоновой или азотной кислот [448]. Определены их кристаллические структуры методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В **816** и **817** атомы висмута пентакоординированы (окружение  $\text{C}_4\text{BiO}$ ). В кристалле **818** присутствуют три типа катионов тетрафенилвисмутония, два из которых координированы с нитрат-анионом и молекулой воды.

При кристаллизации продуктов реакций пентафенилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой и пента(*n*-толил)сурьмы с бромоводородной кислотой из смеси бензол–октан на воздухе наряду с целевыми продуктами – 2,4-динитробензолсульфонатом тетрафенилсурьмы и бромидом тетра(*n*-толил)сурьмы – выделены новые ионные комплексы сурьмы с трехкоординированным атомом углерода в катионе  $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4] \cdot 3\text{PhH}$  (**819**) (32 %) и  $[(p\text{-Tol}_4\text{SbO})_3\text{C}]\text{Br}$  (**820**) (следовое количество) [449]. Катионы имеют практически плоские центральные фрагменты  $\text{CO}_3\text{Sb}_3$ . Углы  $\text{OCO}$  и  $\text{COSb}$  близки к  $120^\circ$ , 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 *бис*(тетраарилсурьмы), которые также образуются в условиях реакций из пентаарилсурьмы и углекислого газа воздуха.

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с эквимольными количествами 2,4,6-трихлорфенола или 3,4,5-трифторбензойной кислоты в бензольном растворе синтезированы 2,4,6-трихлорфеноксид тетра(*n*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6$  (**821**) и 3,4,5-трифторбензоат тетра(*n*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5$  (**822**), которые получали также по реакции перераспределения лигандов из пента(*n*-толил)сурьмы и соответствующих диароксида и дикарбоксилата три(*n*-толил)сурьмы [450]. Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры и особенности строения соединений, в которых атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию заместителей с аксиально расположенными кислородсодержащими лигандами.

Описан синтез четырех биядерных дикетонатных комплекса дифторида бора (**823–826**). Полученные комплексы содержат следующие пары лигандов, соединенных через атом серы с центральными атомами углерода: ацетилацетон-ацетилацетон, ацетилацетон-ацетоуксусный эфир, ацетилацетон-добензоилметан, ацетилацетон-бензоилацетон [451]. Для трех комплексов была определена молекулярная и кристаллическая структура. Их структура аналогична структуре ароматических сульфидов. Обсуждено влияние  $\gamma$ -заместителей на структуру хелатного цикла и на заместители, расположенные рядом с  $\beta$ -атомами углерода.

Трифенилвисмут, 2,5-динитрофенол и *трет*-бутилгидропероксид (мольное соотношение 1:2:1) реагируют в диэтиловом эфире с образованием *бис*(2,5-динитрофеноксида) трифенилвисмута, выделенного после перекристаллизации из бензола в виде сольвата  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,5]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**827**) [452]. 2,5-Динитрофеноксид тетрафенилвисмута (**828**) получен по реакции **827** с пентафенилвисмутом, а также дефенилированием пентафенилвисмута 2,5-динитрофенолом. Кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмута (**829**) образуется в реакции перераспределения лигандов между пентафенилвисмутом и дибромидом трифенилвисмута. Структуры кристаллов определены методом РСА. Атомы висмута в **827–829** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, в экваториальной плоскости молекулы **827** располагаются фенильные лиганды ( $\text{Bi}-\text{C}$  2,196(5)–2,212(5) Å), а в аксиальной – два ароксильных ( $\text{Bi}-\text{O}$  2,227(4), 2,228(3) Å) лиганда. Атом кислорода одной из *орто*-нитрогрупп остатка фенола координируется с атомом висмута ( $\text{Bi} \cdots \text{O}$  2,890(7) Å). В молекулах **828** и **829** экваториальные положения занимают фенильные лиганды ( $\text{Bi}-\text{C}_{\text{экр}}$  2,195(3)–2,200(3) Å (**828**)), 2,188(4)–2,199(4) Å (**829**), а аксиальные – фенильный и 2,5-динитрофеноксидный лиганды ( $\text{Bi}-\text{C}_{\text{акс}}$  2,242(3) Å,  $\text{Bi}-\text{O}$  2,527(2) Å,

ОВiC<sub>акс</sub> 175,55(9)° в **828**; фенильный лиганд и атом брома (Bi–C<sub>акс</sub> 2,231(4), Bi–Br 3,139(2) Å, BrBiC<sub>акс</sub> 174,87(10)° в **829**).

В реакциях окислительного присоединения к трифенил- и три(*n*-толил)сурьме (окислитель – пероксид водорода) 2,6- и 2,3-дигидроксibenзойные кислоты проявляют себя как монофункциональные соединения, образуя дикарбоксилаты триарилсурьмы **830–833** [453]. Молекулярные структуры синтезированных соединений установлены методом рентгеноструктурного анализа. Выявлена склонность соединений в кристаллах к димеризации с образованием межмолекулярных водородных связей O–H...O=C.

По реакции окислительного присоединения синтезированы и структурно исследованы комплексы *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной, бромдифторуксусной и гептафторбутановой кислотами [454]. По данным рентгеноструктурного анализа, продуктами реакций являются дикарбоксилаты триарилсурьмы общей формулы (2-MeO-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, где R = C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>-2,3,4,5 (**834**), CF<sub>2</sub>Br (**835**), CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**836**). Атомы сурьмы в молекулах имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Средние значения длин экваториальных связей Sb–C составляют 2,119 (**834**), 2,106 (**835**), 2,109 Å (**836**), связей Sb–O – 2,112 (**834**), 2,104 (**835**), 2,118 Å (**836**). Углы OSbO равны 177,5(2)° (**834**), 172,6(4)° (**835**), 176,8(3)° (**836**), OSbC – 89,3(3)°–93,5(3)° (**834**), 84,4(5)°–97,0(5)° (**835**), 84,2(3)°–98,9(3)° (**836**). Изучена фотокаталитическая активность синтезированных соединений на примере фотодеструкции органических красителей – метиленового синего и метилового фиолетового.

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с хлоруксусной, пентафторбензойной, тетрафторбензойной, пентафторпропионовой и гептафторбутановой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, где R = CH<sub>2</sub>Cl (**837**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**838**), C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-2 (**839**), CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**840**), CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**841**), и (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-2]<sub>2</sub> (**842**) [455]. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы Sb в комплексах имеют координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют 177,68(9)°, 177,44(12)°, 176,59(7)°, 179,59(6)°, 179,63(9)° и 175,72(12)°. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,125(2), 2,136(2) и 2,101(3)–2,112(3) Å в **837**; 2,118(3), 2,119(3) и 2,094(5)–2,109(5) Å в **838**; 2,120(2), 2,137(2) и 2,114(2)–2,122(3) Å в **839**; 2,133(2), 2,153(2) и 2,086(2)–2,098(2) Å в **840**; 2,146(3), 2,164(3) и 2,090(4)–2,093(4) Å в **841**; 2,123(3), 2,140(3) и 2,109(5)–2,122(5) Å в **842**.

В результате реакции трифенилсурьмы с 3,4-дигидроксibenзойной кислотой в диэтиловом эфире в присутствии перекиси водорода был получен тетраядерный макроциклический комплекс (**843**), который был охарактеризован с помощью рентгенодифракционного анализа [456].

Окислением триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-динитрофенола получены ароксиды сурьмы [Ph<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub>O (**844**) и [(*p*-Tol)<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub>O (**845**) [457]. Фрагменты SbOSb в **844** и **845** изогнуты (соответствующие углы составляют 139,70(10)° и 142,32(12)°). Длины связей Sb–O<sub>мост</sub> (1,973(3), 1,980(3) Å в **844**; 1,975(2), 1,977(2) Å в **845**) существенно короче, чем Sb–O<sub>терм</sub> (2,211(3), 2,213(3) и 2,191(2), 2,191(2) Å в **844** и **845** соответственно). Из Ar<sub>3</sub>Sb и **844**, **845** в присутствии кислорода и углекислого газа воздуха образуются ароксиды Ar<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5, Ar = Ph (**846**), *p*-Tol (**847**) и карбонаты (Ar<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ar = Ph (**848**), *p*-Tol (**849**). В тригонально-бипирамидальных молекулах **846** и **847** аксиальные углы CSbO составляют 175,80(7)° и 176,86(10)° (Sb–O 2,290(2) и 2,342(2) Å соответственно). Один из атомов сурьмы в **848** и двух типах кристаллографически независимых молекул **849** пентакоординирован (связи Sb–O<sub>акс</sub> 2,245(6) Å в **848** и 2,263(3), 2,263(3) Å в **849a**, **849b**), а второй атом сурьмы – гексакоординирован (Sb–O 2,249(6), 2,273(5) Å в **848** и 2,216(2), 2,251(2) Å; 2,217(2), 2,251(2) Å в **849a**, **849b**).

Продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмута Ph<sub>4</sub>BiCl (**850**), синтезированного дефенилированием пентафенилвисмута соляной кислотой, с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является *S*-диметилсульфоксидотрибромоплатинат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмута [Ph<sub>4</sub>Bi(DMSO-*O*)] [PtBr<sub>3</sub>(DMSO-*S*)] (**851**) [458]. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из **850** и гексахлороплатината калия, дает гексахлороплатинат тетрафенилвисмута [Ph<sub>4</sub>Bi]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (**852**), структуры которых исследованы методом РСА. Координационный полиэдр

атомов висмута в **850** и **851** (в кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых ионов) – искаженная тригональная бипирамида с гетероатомами в аксиальных положениях, аксиальные углы  $\text{CBiCl}$  и  $\text{CBiO}$  составляют  $175,8(1)^\circ$  и  $177,4(3)^\circ$ ,  $177,3(4)^\circ$  соответственно; расстояния  $\text{Bi-Cl}$  равны  $2,912(2)$  Å (**850**),  $\text{Bi-O}$  –  $2,78(1)$  и  $2,76(1)$  Å (**851**); в экваториальной плоскости связи  $\text{Bi-C}$  и углы  $\text{CBiC}$  составляют соответственно  $2,204(4)$ – $2,224(4)$  Å и  $113,42(16)^\circ$ – $123,35(15)^\circ$  в **850**,  $2,170(13)$ – $2,181(12)$ ,  $2,155(12)$ – $2,187(13)$  Å и  $110,9(4)^\circ$ – $123,8(4)^\circ$ ,  $111,0(4)^\circ$ – $123,3(5)^\circ$  в **851**. Катион **852** имеет конфигурацию искаженного тетраэдра, связи  $\text{Bi-C}$  изменяются в интервале  $2,199(4)$ – $2,231(4)$  Å, а углы  $\text{CBiC}$  – в интервале  $102,6(2)^\circ$ – $126,5(2)^\circ$ . Атомы платины в анионах **851** тетракоординированы, *транс*-углы  $\text{BrPtBr}$  и  $\text{SPtBr}$  варьируются в диапазоне  $176,51(11)^\circ$ – $177,62(6)^\circ$ ; связи  $\text{Pt-Br}$  составляют  $2,402(3)$ – $2,424(3)$  Å, расстояния  $\text{Pt-S}$  равны  $2,200(4)$  и  $2,182(4)$  Å. В centrosимметричных октаэдрических анионах **852** *транс*-углы  $\text{ClPtCl}$  составляют  $180^\circ$ , *цис*- $\text{ClPtCl}$  –  $88,71(6)^\circ$ – $91,29(6)^\circ$ ; связи  $\text{Pt-Cl}$  –  $2,329(2)$ – $2,3350(18)$  Å.

Взаимодействием тетрахлорида гафния с хлоридами тетраорганилфосфония в растворе ацетонитрила получены и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{HfCl}_6]$ ,  $\text{R} = \text{Et}$  (**853**),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$  (**854**),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$  (**855**) [459]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах тетраорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CPC}$   $108,07(8)^\circ$ – $110,89(8)^\circ$  (**853**),  $105,0(3)^\circ$ – $113,8(3)^\circ$  (**854**),  $99,5(4)^\circ$ – $115,7(4)^\circ$  (**855**), длины связей  $\text{P-C}$   $1,7958(17)$ – $1,8042(19)$  Å (**853**),  $1,758(6)$ – $1,834(6)$  Å (**854**),  $1,714(8)$ – $1,930(10)$  Å (**855**). В centrosимметричных октаэдрических анионах  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  комплекса **853** расстояния  $\text{Hf-Cl}$  составляют  $2,4549(8)$ – $2,4584(10)$  Å. В **854** и **855** октаэдрическая конфигурация анионов искажена: углы *транс*- $\text{ClHfCl}$  составляют  $177,23(13)^\circ$ – $180,00^\circ$  и  $177,73(9)^\circ$ ,  $178,07(10)^\circ$ ,  $178,84(9)^\circ$  соответственно, связи  $\text{Hf-Cl}$  равны  $2,3949(18)$ – $2,4976(17)$  Å (**854**) и  $2,411(2)$ – $2,527(5)$  Å (**855**). Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями  $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$  ( $2,75$ – $2,92$ ,  $2,63$ – $2,94$ ,  $2,75$ – $2,83$  Å) между анионами и катионами.

Трихлоро(диметилсульфоксидо)платинат (метоксиметил)трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{PtCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**856**) был синтезирован реакцией гексахлорплатиновой кислоты с (метоксиметил)трифенилфосфонийхлоридом в диметилсульфоксиде [460]. В ходе реакции  $\text{Pt(IV)}$  восстанавливалась до  $\text{Pt(II)}$ . Реакции сопровождаются обменом лигандов в анионах с заменой одного из атомов хлора на *S*-координированную молекулу диметилсульфоксида. Медленное испарение растворителя привело к образованию крупных оранжевых кристаллов, структура которых была определена методом рентгеновской дифракции.

Гексабромоплатинаты органилтрифенилфосфония и -стибония синтезированы из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле или воде [461]. Комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**857**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtBr}_6]$  (**858**) получены перекристаллизацией из диметилсульфоксида; комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO-S})]$  (**859**),  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{Et}_2\text{SO-O})]_2[\text{PtBr}_6]^-$  (**860**) перекристаллизацией гексабромоплатинатов бензилтрифенилфосфония и тетрафенилстибония из диэтилсульфоксида. По данным рентгеноструктурных исследований, атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, атомы сурьмы – искаженную тригонально-бипирамидальную координацию за счет взаимодействия  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{SEt}_2$ .

Взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридами органиламмония в ацетонитриле получены комплексы  $[\text{Et}_2\text{NH}_2]_2[\text{PtCl}_6]$  (**861**),  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_6]$  (**862**) и  $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\text{PtCl}_6]$  (**863**) [462]. Строение полученных соединений установлено методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. Синтезированные кристаллы состоят из тетраэдрических катионов органиламмония и гексахлороплатиновых октаэдрических анионов. Изучена антимикробная активность синтезированных комплексов в отношении *Escherichia coli* штамма *M-17*.

По реакции дицианоаргентата калия с бромидом органилтрифенилфосфония в воде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Br}]$  (**864**),  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**865**),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$  (**866**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [463]. Известно, что в ИК-спектрах органических и неорганических соединений область поглощения циано-групп находится в достаточно узком интервале значений,  $2200$ – $2000$   $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на отсутствие сильного влияния окружения на колебания этих связей. Полосы поглощения в области  $1450$ – $1435$   $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связей  $\text{P-Ph}$ , присутствующие в спектрах соединений **1**, **2**, **3**, проявляют себя в области  $1437$ – $1439$   $\text{cm}^{-1}$ . По данным РСА кристаллы комплексов содержат катионы тетраорганилфосфония и линейные дицианоауратные анионы.

Взаимодействием дицианодииодоаурата калия с хлоридами тетраорганилфосфония в ацетонитриле синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]$ , R = Et (**857**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**858**), Ph (**869**) [464]. Окружение атомов фосфора в катионах тетраэдрическое. В centrosymmetric квадратных анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$  комплексов расстояния Au–I (2,617(2), 2,623(2), 2,611(2) Å соответственно) близки между собой, максимальная длина связи наблюдается в комплексе **868**. Длины связей Au–C и C–N в комплексах составляют 1,993(5), 2,002(4), 2,003(19) Å и 1,130(6), 1,074(7), 1,12(2) Å соответственно. В тетраэдрических катионах  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+$  (углы CPC 105,5(10)–111,2(7)°) расстояния P–C изменяются в интервале 1,797(4)–1,816(4) Å. Структурная организация кристаллов соединений обусловлена, главным образом, слабыми водородными связями  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$  (2,44–2,74 Å) между атомами водорода катионов и атомами азота анионов.

Взаимодействием дицианодииодоаурата калия с галогенидами тетра(*n*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония в водном растворе синтезированы кристаллические комплексы золота красного цвета  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**870**),  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**871**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**872**), строение которых установлено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА [465]. Катионы тетра(*n*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Дицианодииодоауратные анионы имеют плоское строение с квадратной координацией атома золота. Образование пространственной сетки кристаллов обусловлено слабыми водородными связями  $\text{CN}\cdots\text{H}-\text{C}$  между катионами и анионами (2,39, 2,59 Å (**870**), 2,70, 2,48, 2,52, 2,68 Å (**871**), 2,73, 2,50, 2,67, 2,44 Å (**872**)). В комплексе **872** анионы одного из двух типов взаимодействуют между собой, образуя 1D ступенчатые цепочки вдоль направления кристаллографической оси *a* благодаря взаимодействиям  $\text{I}\cdots\text{I}$ .

В работе [466] методом РСА определено строение четырех минорных продуктов реакций дииодоцианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$  (**873**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$  (**874**),  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$  (**875**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$  (**876**), полученных смешением иодидов алкилтрифенилфосфония (-стибония) с дииодоцианоаурата калия в ацетонитриле или воде.

Дицианодибромоаурат метилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  (**877**) был синтезирован реакцией дицианодибромоаурата калия с метилтрифенилфосфонийбромидом в водном растворе и структурно охарактеризован [467]. Комплекс представляет собой желтые кристаллы с четкой температурой плавления. Структура соединения была установлена с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа. В ИК-спектре соединения наблюдалась интенсивная полоса поглощения при  $2220\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям цианогрупп. Полоса поглощения деформационных колебаний связей P–C в ИК-спектре находится при  $1438\text{ см}^{-1}$ . В записанных спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  наблюдаются сигналы с числом, значением химических сдвигов и интегральной интенсивностью, которые не противоречат предложенной структуре комплекса. Кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионов метилтрифенилфосфония и квадратных дицианодибромоауратных анионов.

Из дицианодибромоаурата калия и хлоридов алкилтрифенилфосфония в воде синтезированы кристаллические комплексы желтого цвета  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , где Alk =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$  (**878**),  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**879**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**880**),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-4$  (**881**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [468]. В кристаллах **878–881** присутствуют тетраэдрические катионы алкилтрифенилфосфония (CPC 104,8(2)°–114,1(2)°, P–C 1,782(6)–1,825(5) Å). В квадратных анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$  *транс*-углы CAuC и BrAuBr равны 178,8(2)°–180,0(5)° и 178,38(3)°–180,00(3)°, связи Au–C и Au–Br – 2,001(7)–2,205(9) Å и 2,4086(14)–2,4276(18) Å соответственно. В формировании структуры кристаллов участвуют слабые водородные связи  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$  и прочные связи  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$  в комплексе **878**, контакты  $\text{Br}\cdots\text{H}-\text{C}$  в кристаллах дицианодибромидов **878**, **880** и **881**.

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти органических соединений сурьмы  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{Sb}$  (**882**),  $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{SbI}_2$  (**883**),  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5]_2$  (**884**),  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5]_2 \cdot \text{PhH}$  (**885**) и  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5]_2 \cdot \text{PhH}$  (**886**) [469].

Циклизацией 4-пропаргилсульфанилхиназолина под действием иода получен трииодид 3-иодметил[1,3]-тиазоло[3,2-*c*]хиназолиния, который восстанавливается иодидом натрия с обра-

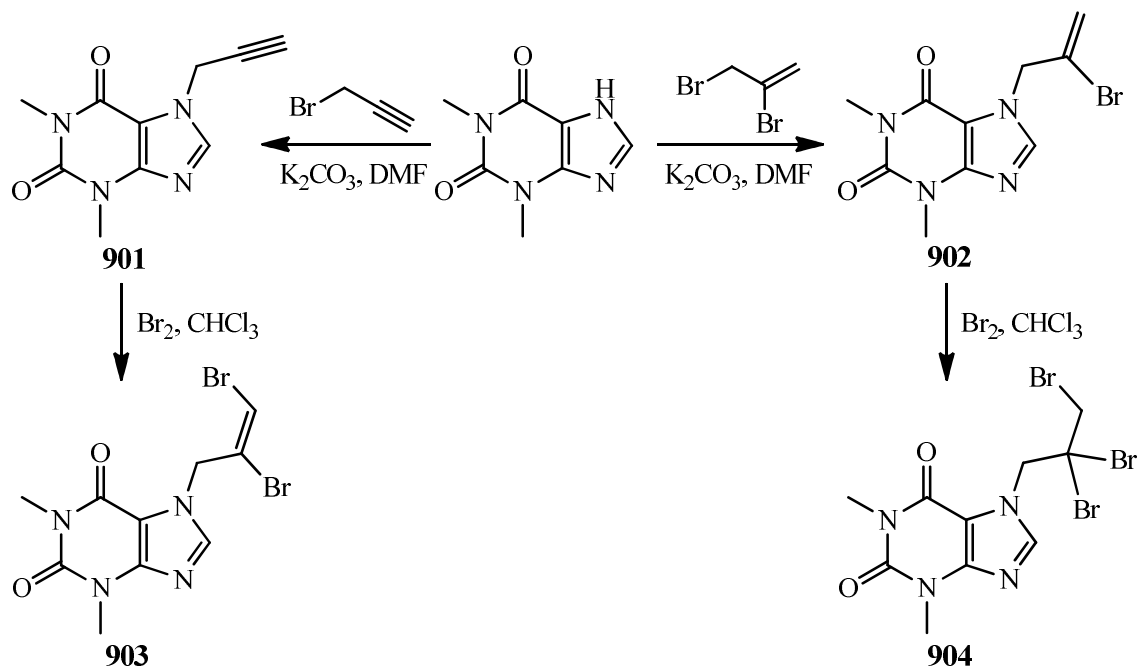
зованием иодида 3-метил[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**887**) [470]. Взаимодействие с бромом в дихлорметане приводит к образованию бромида 3-бромметил[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**888**), а в уксусной кислоте – гидробромида 2-(2-аминофенил)-4-дибромметил-1,3-тиазола (**889**).

Алкилирование 5-аллил-6-метил-2-тиоурацила бензилхлоридом и аллилбромидом протекает с образованием 2-бензил(аллил)сульфанил-5-аллил-6-метилпиримидин-4(3*H*)-онов (**890**, **891**) [471]. Взаимодействие 2-бензилсульфанил-5-аллил-6-метилпиримидин-4(3*H*)-она с бромом и иодом протекает с образованием замещенных фууро[2,3-*d*]пиримидинов (**892**, **893**). Реакция 2-аллилсульфанил-5-аллил-6-метилпиримидин-4(3*H*)-она с иодом в зависимости от условий может привести к образованию иодидов 6-аллил-3-(иодметил)-5-метил-7-оксо-2,3,7,8-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (**894**) или 3,7-бис(иодметил)-5-метил-2,3,6,7-тетрагидрофууро[2,3-*d*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (**895**).

Алкилированием хиназолин-4(3*H*)-тиона 3-хлор-2-метилпропеном, 2,3-дибромпропеном синтезированы 4-металлилсульфанилхиназолин (**896**), 4-(2-бром-2-пропенил)сульфанилхиназолин (**897**) [472]. Найдено, что взаимодействие 4-аллилсульфанилхиназолина с бромом протекает с образованием продукта бромциклизации и продукта присоединения брома по двойной связи. 4-Металлилсульфанилхиназолин реагирует с галогенами с аннелированием тиазольного цикла. При взаимодействии 4-(2-бром-2-пропенил)-сульфанилхиназолина с бромом образуется бромид 5-бром-3-метилено-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**898**), а с иодом – смесь иодидов 3-бром-3-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**899**) и 3-метилено-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**900**). Установлено, что реакция 4-металлилсульфанилхиназолина с двукратным избытком иода протекает с образованием три-, пентаиодидов, структура последнего исследована методом РСА.

О синтезе, превращениях и галоциклизации 8-(проп-2-енилсульфанил)хинолина и 8-(2-бромпроп-2-енилсульфанил)хинолина сообщалось в работе [473].

В работе [474] алкилированием теofilлина алкенилгалогенидами в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  при нагревании на водяной бане (100 °С) получены 7-циннамил- и 7-(2-бромаллил)теofilлины (**901**, **902**). Методом масс-спектрометрии проведен анализ спектров полученных алкенилтеofilлинов и изучено поведение при электронной ионизации, выявлены закономерности фрагментации молекул. 7-(2,3-Дибром-3-фенилпропил)теofilлин (**903**) и 7-(2,2,3-трибромпропил)теofilлин (**904**) получены присоединением брома по двойной связи 7-циннамил- и 7-(2-бромаллил)теofilлина в хлороформе при комнатной температуре. Структуры продуктов реакции подтверждены методами протонного магнитного резонанса и масс-спектрометрии. В кристалле **904** по данным РСА присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются.



Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$  в области 6–450 К [475]. Выявлено, что изученное соединение плавится с разложением. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ . Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ( $T \ll 50$  К) теплоемкости изученного соединения и установлена цепочно-плоскостная топология его структуры. В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$  при  $T = 298,15$  К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные энтальпия сгорания, энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ$ , энтропия образования  $\Delta_f S^\circ$  и энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического дибензоата трифенилсурьмы при  $T = 298,15$  К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К [476]. Проведен расчет стандартных функций образования изученного соединения  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К.

В работе [477] впервые измерена температурная зависимость теплоемкости бис(фенилпропиолата) трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}]_2$  с помощью прецизионных адиабатических вакуумных и дифференциальных сканирующих калориметров. В исследованном температурном диапазоне выявлено плавление, сопровождающее разложение соединения, и определена температура плавления 431,5 К. Используя полученные экспериментальные данные, были рассчитаны стандартные термодинамические функции ( $p^\circ = 0,1$  МПа)  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}]_2$  в кристаллическом состоянии в диапазоне температур от  $T \rightarrow 0$  К до 450 К. Была рассчитана стандартная энтропия образования вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К. Термодинамические данные исследованного в данной работе производного сурьмы были сопоставлены с данными  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  и других соединений типа  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ .

В работе [478] приведен обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования органических соединений висмута, основанный на анализе литературы, опубликованной за период с 2010 по 2020 г. Некоторые более ранние работы представлены в обзоре из-за их важности.

В кристалле  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}$  (**905**), полученном из треххлористого висмута и 2-метокси-5-хлорфениллития в эфире, атомы висмута имеют тригональное окружение лигандов [479]. 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). Действие гидропероксида третичного бутила на смесь **905** и бромдифторуксусной кислоты или  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}$  и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилвисмута  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$  (**906**),  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,4,5}]_2$  (**907**), соответственно, с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах **906** и **907** имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода O=C- и MeO-групп [3,05(16), 3,30(16) и 3,153(5)–3,117(5) Å для **906** и 3,004(7), 3,230(7) и 3,159(7)–3,199(7) Å для **907**.

При взаимодействии *трис*(3-фторфенил)сурьмы с хлором, бромом и иодом в бензоле получены дихлорид (**908**), дибромид (**909**) и диiodид *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**910**) [480]. Дихлорид и дибромид были также получены из *трис*(3-фторфенил)сурьмы и дигалогенидов меди в ацетоне. Дифторид *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**911**) получен в реакции обмена из дихлорида *трис*(3-фторфенил)сурьмы и фтористого натрия. По данным рентгеноструктурного анализа, центросимметричные молекулы дихлорида и дибромиды и четыре типа кристаллографически независимых молекул диiodида имеют конфигурацию тригональной пирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

В кристалле сольвата *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с бензолом  $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**912**), полученного из  $\text{SbCl}_3$  и 2-метокси-5-хлорфениллития в эфире и перекристаллизованного из бензола, атомы сурьмы имеют тригональное окружение лигандов с учетом

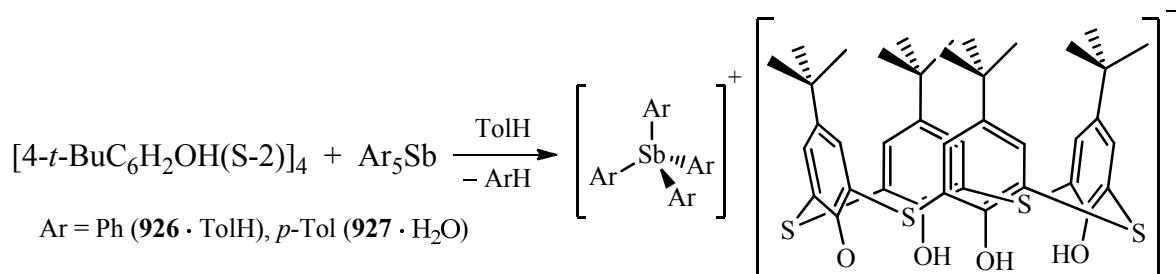
координации атомов кислорода МеО-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$  3,053(1), 3,054(1) и 3,011(1) Å, КЧ = 3+3) [481]. Действие гидропероксида третичного бутила на смесь *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы и бромуксусной, 3-фторфенилуксусной, 2,3-дифторбензойной кислот в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилсурьмы  $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC(O)R}]_2$ , где R =  $\text{CH}_2\text{Br}$  (**913**),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$  (**914**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$  (**915**), с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах **913–915** имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода O=C- и MeO-групп.

Взаимодействие дибромидов триарилсурьмы с нитратом, роданидом и фторидом натрия в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре приводит к образованию биядерных мостиковых соединений сурьмы  $[(p\text{-Tol})_3\text{SbONO}_2]_2\text{O}$  (**916**),  $(\text{Ph}_3\text{SbNCS})_2\text{O}$  (**917**),  $[(m\text{-Tol})_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$  (**918**),  $[(p\text{-Tol})_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$  (**919**) и мооядерных производных  $(o\text{-Tol})_3\text{Sb(NCS)}_2$  (**920**) и  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$  (**921**) [482]. Атомы металла в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными атомами в аксиальных положениях.

Взаимодействием пентафенилфосфора с оксидом серы  $\text{SO}_2$  (стеклянная ампула, 24 °С, 1 ч) с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды получен тиобензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PhSO}_2\text{S}]$  (**922**), который охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [483]. Представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 164 °С, растворимые в аренах и полярных растворителях. В ИК-спектре комплекса **922** присутствуют полосы, характеризующие колебания связей P–C ( $756\text{ см}^{-1}$ ), S–S ( $488\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{SO}_2$  ( $1109, 1234\text{ см}^{-1}$ ) и фенильных групп ( $3055, 1439, 1020, 691\text{ см}^{-1}$ ). Кристалл состоит из тетраэдрических тетрафенилфосфониевых катионов и тиобензолсульфонатных анионов, в которых отрицательный заряд локализован на терминальных атомах серы и кислорода (S–S 1,940(3) Å, S=O 1,443(5), 1,449(4) Å, S–C 1,775(6) Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4-дифтор-, 2,5-дифтор- и 2-фтор-4-хлорфенолом в бензольно-октановой смеси растворителей получены ароксиды тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$  (**923**),  $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$  (**924**),  $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{Cl-2})(\text{F-4})$  (**925**) [484]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в соединениях имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с ароксидным атомом кислорода в аксиальном положении. Аксиальные углы OSbC в соединениях составляют  $177,86(6)^\circ$ ,  $177,29(7)^\circ$ ,  $174,34(6)^\circ$  соответственно. Геометрические параметры молекул схожи длинами связей Sb–C<sub>экв</sub> и Sb–O (2,118(2)–2,127(2) и 2,1780(16) Å в **923**; 2,122(2)–2,130(2) и 2,179(2) Å в **924**; 2,116(2)–2,119(2) и 2,1803(16) Å в **925**). Структурная организация в кристаллах соединений обусловлена слабыми водородными связями с участием F и C–H $\cdots$ π-взаимодействий. Данные взаимодействия структурируют молекулы в кристалле соединения **923** в трехмерную сетку, в **924** – в парные цепочки, в **925** – в слои.

Пентафенилсурьма и пента(*n*-толил)сурьма реагируют с каликсареном  $[4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_2\text{OH(S-2)}]_4$  (CArH) с отщеплением арена и образованием ионных продуктов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{CAr}] \cdot \text{TolH}$  (**926**),  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{CAr}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**927**) с выходом до 96 % [485]. Соединения идентифицированы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



По данным РСА [485], соединения **926** и **927** представляют собой ионные комплексы с сольватными молекулами толуола и воды. Катион имеет тетраэдрическую координацию атома сурьмы с арильными лигандами в вершинах полиэдра, анион представлен депротонированной формой *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Три трет-бутильные группы, фенильное кольцо и сольватиро-

ванный толуол в структуре соединения **926** и два трет-бутильных фрагмента в структуре соединения **927** разупорядочены по двум позициям. 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)° (**926**), 105,75(15)–112,84(15)° (**927**). Среднее значение длин связей Sb–C составляет 2,101(3) и 2,106(4) Å в структурах **926** и **927** соответственно. Анион [CAr]<sup>–</sup> находится в конформации конуса, верхний обод которого представлен *трет*-бутильными группами в *n*-положении, а нижний – гидроксигруппами, одна из которых депротонирована. Длина одной связи CAr–O – (1,318(4) (1) и 1,326(4) (2) Å) меньше среднего значения длин связей CAr–OH (1,338(4) (**926**) и 1,343(4) (**927**) Å), что свидетельствует о повышении ее кратности и локализации отрицательного заряда именно на этом атоме кислорода. При этом протоны образуют внутримолекулярные водородные связи с соседним атомом кислорода. Расстояния H···O составляют 2,16; 1,69; 1,77 Å в **926** и 1,92, 1,79, 1,76 Å в **927**. Двугранные углы между противоположными феноксидными кольцами составляют 60,64 и 87,07° (**926**) и 83,85 и 80,42° (**927**), что указывает на менее симметричный анион в структуре **926**, чем в **927**. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием водородных связей между ионами с участием атомов кислорода и серы, а также CН···π-взаимодействий, при этом ионы в кристалле соединения **926** образуют цепочки, а в кристалле соединения **927** – слои.

Взаимодействием три(*n*-толил)сурьмы (4-МеС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb с хлоруксусной и трифенилсурьмы Ph<sub>3</sub>Sb с 3,4,5-трифторбензойной, 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены дикарбоксилаты триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, Ar = *p*-Tol, R = CH<sub>2</sub>Cl (**928**), Ar = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-3,4,5 (**929**), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (**930**) [486]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы Sb имеют координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют 174,47(6)° (**928**), 173,98(7)° (**929**) и 175,98(6)° (**930**). Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,145(2), 2,143(2) и 2,104(2)–2,109(2) Å в **928**; 2,121(2), 2,121(2) и 2,098(2)–2,112(3) Å в **929**; 2,1302(18), 2,1132(18) и 2,109(3)–2,117(3) Å в **930**. Внутримолекулярные расстояния Sb···O с карбонильным атомом кислорода (3,054(3), 3,080(3) Å (**928**); 3,033 Å (**929**); 2,959(3), 3,054(2) Å (**930**)) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O. Структурная организация соединений обусловлена водородными связями типа O···H и F···H, CН···π-, F···π-взаимодействиями и стэкинг-эффектом.

По реакции окислительного присоединения между *трис*(2-метоксифенил)сурьмой, 2,5-дифторкарбоновой кислотой и гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире получен с выходом 72 % *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**931**), которое идентифицировано методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [487]. По данным РСА, в кристалле соединения **931** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул *a* и *b*, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. В молекулах *a* и *b* атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Также в кристалле присутствует сольватная молекула диэтилового эфира, разупорядоченная по двум положениям. Уточненные соотношения вкладов положений составляют 0,50/0,50. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости молекул *a* и *b* составляют 359,9(3)° и 359,8(3)° соответственно. Аксиальные углы OSbO составляют 174,60(16)° (*a*) и 175,51(17)° (*b*). Выход атома сурьмы из экваториальной плоскости [C<sub>3</sub>] составляет 0,040 Å для обеих молекул. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости [C<sub>3</sub>] пропеллерная. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2,097(7)–2,127(6) Å в *a*, 2,107(7)–2,115(6) Å в *b*. Расстояния Sb–O (2,112(5), 2,131(5) Å в *a*, 2,107(5), 2,128(5) Å в *b*) соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O. Бидентатные карбоксилатные лиганды координируют на атом металла менее симметрично в молекуле *a*, при этом внутримолекулярные расстояния Sb···O(=C) равны 3,116(7), 3,063(7) Å в *a*, а в *b* – 3,120(6), 3,126(7) Å, что меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов атомов Sb и O. В молекулах *a* и *b* наблюдаются короткие расстояния между атомами кислорода метокси-групп и атомами сурьмы (3,080(6), 3,138(7), 3,164(4) Å для *a*, 3,023(6), 3,085(5), 3,194(7) Å для *b*), что повышает координационное число атома сурьмы. Сольватные молекулы диэтилового эфира, расположенные в одну цепочку вида (···CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Me···F···)<sub>n</sub>, окружены молекулами *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, образующими своего рода оболочку для цепочки из эфирных молекул. Данное взаимодействие обусловлено водородными связями: –OCH(Me)–H···F, Et<sub>2</sub>O···H<sub>Me</sub>O,

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-H...F. Молекулы типов *a* и *b* контактируют между собой посредством водородных связей C=O...H<sub>MeO</sub>, F...H<sub>MeO</sub>, F...H<sub>Ar</sub> и Sb-O...H<sub>Ar</sub>. Также в упаковке молекул наблюдаются CH...π-взаимодействия и стэкинг-эффект.

Взаимодействием три(*m*-толил)сурьмы с хлоруксусной и 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) в эфире синтезированы дикарбоксилаты три(*m*-толил)сурьмы (3-МеС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (**932**) и (3-МеС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3]<sub>2</sub> (**933**) [488]. В аналогичных условиях реакция три(*m*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой приводит к образованию *μ*-оксо-бис[(2,4-динитробензолсульфонато)три(*m*-толил)сурьмы] (**934**). Атомы Sb в полученных соединениях имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

В кристалле сольвата *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с бензолом (5-Cl-2-МеО-С<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb · ½PhH (**935**), полученного из SbCl<sub>3</sub> и 2-метокси-5-хлорфениллития в эфире и перекристаллизованного из бензола, атомы сурьмы имеют тригональное окружение лигандов с учетом координации атомов кислорода МеО-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния Sb...ОМе 3,053(1), 3,054(1) и 3,011(1) Å, КЧ = 3+3) [489]. Действие гидропероксида третичного бутила на смесь *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы и бромуксусной, 3-фторфенилуксусной, 2,3-дифторбензойной кислот в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилсурьмы (5-Cl-2-МеО-С<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, где R = CH<sub>2</sub>Br (**936**), CH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>F-3 (**937**), С<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (**938**), с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах производных пентавалентной сурьмы имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода О=C- и МеО-групп.

Взаимодействием *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с пентафторпропионовой, гептафторбутановой, пентафторбензойной и 2-метоксибензойной кислотами в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире синтезированы дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (2-МеО-5-ClC<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub>, R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (**939**), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> (**940**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**941**), C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>ОМе-2 (**942**) [490]. Изучено строение полученных соединений.

Из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и гидропероксида третичного бутила (1:2:1 мольн.) в эфире синтезированы соединения Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>ОМе-2 (**943**), C<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5 (**944**), C≡CPh (**945**), особенности строения которых установлены методом рентгеноструктурного анализа [491]. Атомы висмута в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы OBiO равны 172,95(13)°–175,6(2)°, расстояния Bi–C и Bi–O составляют 2,176(6)–2,251(5) и 2,280(4)–2,310(3) Å соответственно. Наличие внутримолекулярных контактов Bi...O(=C) (2,759(6)–2,982(7) Å) в молекулах обуславливает увеличение одного валентного угла CBiC (до 154,4(3)°, 140,2(2)°, 145,3(4)° соответственно) за счет уменьшения двух других.

Взаимодействием трифенилвисмута, карбоновой кислоты и гидропероксида третичного бутила (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире синтезированы соединения висмута Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>F-3 (**946**), C<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (**947**), C<sub>6</sub>НF<sub>4</sub>-2,3,4,5) (**948**), особенности строения которых установлены методом рентгеноструктурного анализа [492]. Атомы висмута в дикарбоксилатах трифенилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Наличие внутримолекулярных контактов Bi...O(=C) [2,833(8)–3,136(9) Å] обуславливает увеличение одного валентного угла CBiC до 151,07(15), 142,0(3), 138,53(14)° соответственно за счет уменьшения двух других.

Дикарбоксилаты триарилвисмута *p*-Tol<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3]<sub>2</sub> (**949**) и *m*-Tol<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3]<sub>2</sub> (**950**) синтезированы по реакции окислительного присоединения между триарилвисмутом и 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила [493]. По данным РСА атомы висмута имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных позициях. Аксиальные углы OBiO составляют 171,09(12)° (**949**) и 173,50(9)° (**950**). Длины связей Bi–C имеют близкие значения: 2,198(5)–2,213(4) Å в **949** и 2,165(3)–2,195(5) Å в **950**, а расстояния Bi–O (2,261(3) Å, 2,306(3) Å в **949** и 2,284(3) Å, 2,243(3) Å в **950**) соизмеримы с ковалентными длинами связей Bi–O. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости [C<sub>3</sub>] на 0,007 Å и 0,012 Å в **949** и **950** соответственно. Расстояния Bi...O=C равны 2,878(5) Å, 2,953(4) Å (**949**) и 2,891(3) Å, 3,056(4) Å (**950**), что значи-

тельно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3,9 Å). Формирование пространственной структуры кристаллов соединений **949** и **950** обусловлено наличием водородных связей типа  $C=O \cdots H$ ,  $C_{Ar}-H \cdots F$ ,  $CH \cdots \pi$ -взаимодействиями и стэкинг-эффектом.

Кристаллы комплекса  $[Ph_4Bi]_2[(\mu_2-Br)Br_3Ir(MeCN)]_2$  (**951**) получают взаимодействием нитрата тетрафенилвисмута с гексабромoirидатом(IV) натрия в воде и последующей перекристаллизацией из ацетонитрила [494]. Кристаллическая структура и структурные особенности **951** определены методом рентгеновской дифракции. Структура состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилвисмута и биядерных centrosymmetric анионов, где два атома иридия в октаэдрическом окружении связаны двумя атомами брома, компланарными с четырьмя концевыми атомами брома. Две аксиальные позиции у атома иридия заняты атомом брома и атомом азота молекулы ацетонитрила.

С целью расширения знаний об ионных гексабромсодержащих комплексах платины(IV), перспективных в качестве катализаторов химических реакций и биологически активных веществ, синтезирован ряд соединений:  $[Ph_3PMe]_2[PtBr_6]$  (**952**),  $[Ph_3PCH=CH_2]_2[PtBr_6]$  (**953**),  $[Ph_3PCH_2CH=CH_2]_2[PtBr_6]$  (**954**) [495]. Комплексы представляют собой кристаллы красного цвета, полученные из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле с выходом 90–94 %. Строение полученных соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. В кристаллах комплексов присутствуют тетраэдрические катионы фосфония, тетраэдрическая конфигурация которых приближается к идеальной. В гексабромоплатинатных октаэдрических анионах *транс*-углы  $BrPtBr$  равны  $180^\circ$ , *цис*-углы близки к теоретическому значению  $90^\circ$ . Структура кристаллов образована слабыми водородными связями  $Br \cdots H-C$  между катионами и анионами.

Взаимодействием хлоридов органилтрифенилфосфония с дицианоаргентатом калия в ацетонитриле синтезированы комплексы  $[Ph_3PCH_2Ph][Ag(CN)_2]$  (**955**),  $[Ph_3P(C_6H_{11}-cyclo)][Ag(CN)_2]$  (**956**),  $[Ph_3PCH_2CH=CH_2][Ag(CN)_2]$  (**957**), состоящие из тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и линейных дицианоаргентатных анионов [496]. Значения валентных углов  $CPC$  и  $CNC$  в комплексах приближаются к идеальному  $106,23(18)-111,11(19)^\circ$  для **955**,  $108,4(8)-111,0(8)^\circ$  для **956**,  $107,08(14)-110,91(13)^\circ$  для **957**. В дицианоаргентатных анионах комплексов углы  $CAuC$  близки к линейным ( $178,19(19)^\circ$  для **955**,  $179,999(2)^\circ$  для **956**,  $177,84(15)^\circ$  для **957**). Продуктами реакции дицианоаргентата калия и бромида бензоилметилтрифенилфосфония в ацетонитриле являются илид  $Ph_3P=CHC(O)Ph$  (**957**) с цианидом и бромидом серебра. По данным РСА в кристалле илида присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, в которых расстояния  $P-C_{Ph}$  ( $1,8083(17)-1,8138(18)$  Å) значительно превышают длины связей  $P-C_{Alk}$  ( $1,7127(16), 1,7150(16)$  Å).

Взаимодействием дицианоаурата и дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[Ph_3PCH_2CN][Au(CN)_2]$  (**958**) и  $[Ph_3PCH_2Ph][Ag(CN)_2]$  (**959**) [497]. Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $CPC$   $106,21(17)^\circ-111,02(16)^\circ$  (**958**),  $106,13(7)^\circ-111,06(7)^\circ$  (**959**), связи  $P-C$   $1,782(3)-1,818(3)$  Å (**958**) и  $1,7985(16)-1,8064(16)$  Å (**959**). В практически линейных анионах  $[Au(CN)_2]^-$  углы  $CAuC$  равны  $178,10(19)^\circ$  (**958**), расстояния  $Au-C$  составляют  $1,976(5)$  и  $1,989(5)$  Å. Аналогичные величины в анионах  $[Ag(CN)_2]^-$  равны  $178,29(8)^\circ$  и  $2,081(3), 2,089(3)$  Å соответственно.

Дигалогенодицианоаураты (4-фторбензил)трифенилфосфония  $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][Au(CN)_2Hal_2]$  ( $Hal = Cl$  (**960**),  $Br$  (**961**),  $I$  (**962**)) синтезированы из хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония и дигалогенодицианоаурата калия в воде [498]. Строение соединений охарактеризовано методами ИК,  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$  ЯМР спектроскопии, РСА и элементного анализа. Кристаллы полученных комплексов образованы тетраэдрическими катионами (4-фторбензил)трифенилфосфония и квадратными centrosymmetric анионами  $[Au(CN)_2Hal_2]^-$ .

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение семи органических и элементоорганических соединений  $[p-Tol_4Sb]\{[F_3CC(O)CHC(O)CF_3]_2Li\}$  (**963**),  $[Ph_4Sb][PhC(O)CHC(O)Ph]$  (**964**),  $HOOC(O)C_6H_4(NO_2-2)$  (**965**),  $[Ph_3PCH_2Ph]Br \cdot DMSO$  (**966**),  $[(2-MeO)(Br-5)C_6H_3]_3Sb \cdot \frac{1}{2} PhH$  (**967**),  $Ph_4SbNO_3 \cdot PhH$  (**968**),  $[(2-MeO)(Cl-5)C_6H_3]_3Bi \cdot \frac{1}{2} PhH$  (**969**) [499].

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти элементоорганических соединений:  $\text{Ph}_4\text{SbOCH}_2\text{Ph}$  (**970**),  $p\text{-Tol}_4\text{SbBr}$  (**971**),  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{I}_3]$  (**972**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CHMe}_2][\text{I}_3]$  (**973**) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]_2[\text{I}_2 \cdot \text{I}_2]$  (**974**) [500].

В работе [501] в калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического бис(фенилпропиолата) трифенилсурьмы при  $T = 298,15$  К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К и проведен расчет стандартных функций образования изученного соединения  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К.

Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в области температур 6–480 К впервые изучена методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в работе [502]. Выявлено, что изученное соединение плавится с разложением. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  ( $T$ ),  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 417 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ( $T < 50$  К) теплоемкости изученного соединения и установлена цепочно-плоскостная топология его структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитана стандартная энтропия образования  $\Delta_f S^\circ$  вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15$  К. Проведено сравнение термодинамических свойств дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы, термодинамических характеристик выявленных плавлений соединений.

В работе [503] приведен обзор, включающий описание современных достижений в области методов синтеза, изучения структурных особенностей и возможностей практического применения органических соединений висмута, основанный на анализе литературы, опубликованной в период с 2010 по 2020 год. В связи с их важностью в обзоре представлены некоторые более ранние работы.

Реакция 2-метоксифениллития с  $\text{SbCl}_3$  приводит к образованию *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**975**), обработка которой эквимольным количеством  $\text{I}_2$  приводит к образованию стиборана  $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{SbI}_2$  (**976**), тогда как нагревание с двумя эквивалентами иода приводит к образованию трийодида иодо-*трис*(2-метоксифенил)стибония  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{SbI}][\text{I}_3]$  (**977**), обладающего галогенной связью в твердом состоянии [504].

Взаимодействием три(*о*-толил)висмута с мезитиленсульфоновой кислотой ( $\text{HOSO}_2\text{Mez}$ ) в водном эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(*о*-толил)висмута (**978**). Методом рентгеноструктурного анализа определено его строение [505]. В кристалле гидрата его молекулы содержат координационно-связанную 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  $\text{CBiC}$  составляет 97,77(19)°. 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. Проанализированы особенности синтеза и строения аренсульфонатов диарилвисмута и их сольватов с амино- и кислородсодержащими лигандами. Если первые являются координационными полимерами, то вторые представляют собой молекулы с координационно-связанными *п*-донорными лигандами.

В работе [506] методом рентгеноструктурного анализа определено строение пентафенилсурьмы, пента(*п*-толил)сурьмы и сольватов пентафенилсурьмы с бензолом и диоксаном:  $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**979**) и  $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (**980**).

Взаимодействием пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы с 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получены с выходом до 90 % (2-карбокси)бензолсульфонаты тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$  (**981**) и тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$  (**982**) [507]. Соединения **981** и **982** были также синтезированы из хлоридов тетрафенилфосфония, -стибония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом до 89 %. Комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Представляют собой бесцветные кристаллы, растворимые в аренах и полярных растворителях. В ИК-спектрах комплексов **981** и **982** присутствуют полосы, характеризующие колебания связей  $\text{P}-\text{C}$  (763  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{Sb}-\text{C}$  (447  $\text{cm}^{-1}$ )

соответственно. Также в спектрах присутствуют колебания структурных фрагментов C=O (1705 (981) и 1718 (982)  $\text{см}^{-1}$ ), OSO<sub>2</sub> (1261, 1170, 1157 (981) и 1251, 1170, 1157 (982)  $\text{см}^{-1}$ ), O–H (3396 (981) и 3419 (982)  $\text{см}^{-1}$ ) и ароматических групп (3080, 3062, 1587, 14363, 1436, 723, 690 (981) и 3072, 3049, 1589, 1479, 1433, 738, 729 (982)  $\text{см}^{-1}$ ).

Взаимодействием эквимольных количеств пента(*n*-толил)сурьмы и карбоновой кислоты в бензоле синтезированы *n*-толильные производные сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>Sb(OC(O)R) (R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (983), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-3,4 (984) и C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5 (985), особенности строения которых установлены методом РСА [508]. Атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным лигандом в аксиальном положении. Наличие внутримолекулярных контактов Sb...O(=C) (3,346(4), 3,345(6) и 3,284(4) Å) в молекулах 983, 984 и 985 обуславливает увеличение одного валентного угла CSbC до 126,53(10)°, 126,83(9)° и 126,45(8)° соответственно за счет уменьшения двух других.

Реакция между пентафенилсурьмой и 3,5-динитросалициловой кислотой включает как гидроксильные, так и карбоксильные группы, образуя комплекс (986), содержащий анион с шестичленным металлоциклом и противоионом [Ph<sub>4</sub>Sb]<sup>+</sup> [509]. Молекулярная структура продукта реакции установлена методом рентгеноструктурного анализа. Фотокаталитические свойства изучены на примере фотодеградациии метиленового синего.

Были синтезированы и охарактеризованы восемь карбоксилатов тетраарилсурьмы Ar<sub>4</sub>SbOC(O)R, где Ar = Ph, *p*-Tol: R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (987, 988), CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (989, 990), CF<sub>2</sub>Br (991, 992), CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (993, 994). Два из них (990 и 992) имеют новую структуру [510]. Все структуры (987–994) были аналитически охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Ранее синтезированные структуры также были проанализированы методом рентгеновской дифракции, и их структуры в твердом состоянии были подтверждены. Структуры в твердом состоянии демонстрировали типичную тригонально-бипирамидальную геометрию атома сурьмы, при этом кислород карбоксильной группы и один из атомов углерода арильной группы занимали аксиальные положения, а остальные три арильные группы находились в экваториальной плоскости. Все комплексы были исследованы на антилейшманиозную активность и цитотоксичность по отношению к макрофагам млекопитающих.

Пять бис(пентафторпропионатов) триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>Sb[OC(O)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> с Ar = Ph (995), *m*-Tol (996), *p*-Tol (997), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 (998), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-OMe-2-Br-5 (999) были синтезированы методом окислительного присоединения [511]. Все комплексы были аналитически охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F. Твердотельные структуры, определенные методом рентгеновской дифракции, показали, что молекулы имеют типичную тригонально-бипирамидальную геометрию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях и атомами углерода арильных групп в экваториальной плоскости. Все комплексы были исследованы на предмет их антилейшманиозной активности и цитотоксичности по отношению к макрофагам млекопитающих. Значения IC<sub>50</sub> находятся в диапазоне 2,32–28,7 мкМ для анализа промастигот и 5,14–41,6 мкМ для макрофагов. Были оценены два комплекса с индексами селективности SI = 2,49 (2) и 3,75 (5) на предмет их антиамастиготной активности. Получены значения процента инфицирования 10,00 % ± 2,25 (2) и 27,50 % ± 2,94 (5), что указывает на необходимость дальнейших исследований изменения арильной группы и взаимосвязи структуры и активности, которую это демонстрирует.

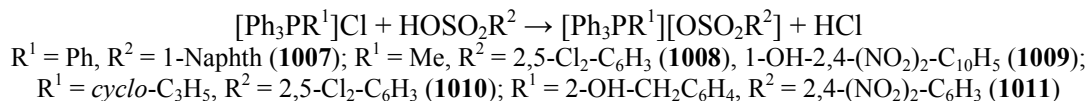
Взаимодействием хлорида тетра(*n*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbCl с бензолсульфоновой кислотой в воде синтезирован бензолсульфонат тетра(*n*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>Ph (1000) [512].

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенильных соединений фосфора, сурьмы и висмута с мезитиленсульфоновой кислотой в бензоле с выходом до 91 % синтезированы мезитиленсульфонаты тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута Ph<sub>4</sub>E(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6) (E = P (1001), Sb (1002), Bi (1003)), особенности строения которых установлены методом РСА [513]. Соединения получены также из мезитиленсульфоновой кислоты и хлоридов тетрафенилфосфора, -сурьмы и -висмута в воде с выходом до 93 %. По данным РСА, кристалл 1001 состоит из катионов тетрафенилфосфония (P–C 1,7911(15)–1,7975(16) Å, CPC 107,81(7)°–111,85(7)°) и мезитиленсульфонатных анионов (S–O 1,4227(16)–1,4544(13) Å, OSO 110,93(12)°–115,40(15)°). Соединения 1002 и 1003 изоструктурны, атомы сурьмы и висмута в них имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мезитиленсульфонатным лигандом в аксиальном положении.

Длины связей  $E-C_{\text{экв}}$  составляют 2,111(3)–2,124(3) Å (**1002**) и 2,205(3)–2,213(3) Å (**1003**), расстояния  $E-C_{\text{акс}}$  – 2,144(3) и 2,237(3) Å соответственно, аксиальные углы СЕО равны 174,13(8)° и 173,47(9)°. Расстояния  $E-O$  (2,469(2) и 2,658(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров.

Взаимодействие эквимольных количеств пента(*n*-толил)сурьмы с 3,4-диметилбензолсульфоновой, 2,4-диметилбензолсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в бензоле приводит к аренсульфонатам тетра(*n*-толил)сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>R (R = 3,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1004**), 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1005**), (2-COOH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (**1006**), особенности строения которых установлены методом РСА [514]. В кристаллах диметилпроизводных атомы сурьмы имеют сильно искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, в аксиальных положениях находятся атомы кислорода сульфогрупп, в карбоксипроизводном координация атома сурьмы искаженная тетраэдрическая, анион координируется к металлу атомом кислорода карбонильной группы.

Взаимодействие эквимольных количеств хлоридов тетраорганилфосфония с нафталин-1-сульфоновой (HOSO<sub>2</sub>(1-Naphth)), 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 1-гидрокси-2,4-динитронафталин-7-сульфоновой кислотами в воде приводит к аренсульфонатам тетраорганилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR<sup>1</sup>][OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>] (**1007–1011**), особенности строения которых установлены методом РСА [515]. В катионах атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию, аренсульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы.



Взаимодействием эквимольных количеств галогенида алкилтрифенилфосфония с мезитиле-сульфоновой, 2,5-дихлорбензолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами в воде синтезированы аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR][OSO<sub>2</sub>Ar], R = CH<sub>2</sub>OMe, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6 (**1012**); R = CH<sub>2</sub>C(O)Me, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6 (**1013**); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,5 (**1014**); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH-3)(OH-4) (**1015**), особенности строения которых установлены методом РСА [516]. Кристаллы состоят из катионов алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатных анионов. Атомы фосфора в катионах имеют тетраэдрическую координацию (углы СРС варьируют в интервале 104,50(8)°–115,41(9)°). Длины связей P–C составляют 1,7890(16)–1,823(3) Å, что несколько меньше суммы их ковалентных радиусов (1,88 Å). Расстояния S–O в аренсульфонатных анионах незначительно отличаются и равны 1,441(3)–1,454(2) Å; длины связей S–C составляют 1,7706(15)–1,807(3) Å. Структурная организация кристаллов формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами. Аренсульфонатные анионы в комплексе **1015** посредством прочных водородных связей структурированы в димеры.

Взаимодействием эквимольных количеств бензолсульфоновой кислоты с толильными производными сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>SbX (X = Br, ONCHCH=CHPh, OC(O)CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,4) в водно-ацетоновом растворе синтезирован бензолсульфонат тетра(*n*-толил)сурьмы моноклинной модификации [517]. Проведение указанных реакций в бензольном растворе приводит к образованию бензолсульфоната тетра(*n*-толил)сурьмы ромбической модификации. Методом РСА установлено строение полученных соединений, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными заместителями в аксиальных положениях.

Реакцией галогенидов органилтрифенилфосфония с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в воде получены и структурно охарактеризованы ионные 2,4-динитробензолсульфонаты органилтрифенилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR][OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4], R = CH<sub>2</sub>OMe (**1016**), CH<sub>2</sub>CN (**1017**), CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> (**1018**) [518]. По данным РСА атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, сульфонатные анионы обладают обычной геометрией с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C изменяются в интервале 1,742(2)–1,872(2) Å; валентные углы СРС принимают значения 104,92(6)–113,43(11)°. В аренсульфонатных анионах комплексов расстояния S–C близки между собой (1,743(2)–1,806(3) Å), связи S–O практически выровнены (1,4324(15)–1,477(2) Å). Катионы [Ph<sub>3</sub>PCN<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> комплекса **1018** содержат

зеркально-поворотные оси второго порядка, которые проходят через центры двойных связей C=C (точечная группа  $C_{2h}$ ). Структурная организация в комплексах главным образом обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа  $O \cdots H$  2,30–2,61 Å (**1016**), 2,23–2,68 Å (**1017**), 2,35–2,69 Å (**1018**).

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетраорганилфосфония с 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 2-карбоксибензолсульфоновой кислотами в воде синтезированы органосульфонаты тетраорганилфосфония  $[Ph_3PR][OSO_2R']$ , R = Ph, R' =  $C_6H_3Cl_2-2,5$  (**1019**); R =  $C_6H_{11-cyclo}$ , R' =  $C_6H_3Cl_2-2,5$  (**1020**); R =  $CH_2OMe$ , R' =  $C_6H_3(NO_2)_2-2,4$  (**1021**); R =  $CH_2OMe$ , R' =  $C_6H_4(COOH-2)$  (**1022**) [519]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы фосфора в катионах характеризуются тетраэдрической координацией, органосульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C составляют 1,7665(18)–1,836(2) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,88 Å). Валентные углы CPC изменяются в интервалах 103,81(6)°–113,43(7)°. Структурная организация кристаллов **1019–1022** формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например,  $S=O \cdots H-C_{Ar}$ ,  $N=O \cdots H-C_{Ar}$ ,  $C=O \cdots H-C_{Ar}$  и др. Ареносульфонатные анионы в комплексе **1019** посредством молекул кристаллизационной воды структурированы в димеры.

Взаимодействием хлоридов цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония с азотной кислотой синтезированы комплексы фосфора  $[Ph_3PCH_2CN]NO_3$  (**1023**) и  $[Ph_3PCH_2C(O)Me]NO_3$  (**1024**) соответственно [520]. Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. По данным РСА, нитрат цианометилтрифенилфосфония (**1023**) имеет ионное строение и состоит из цианометилтрифенилфосфониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы CPC варьируются в пределах 107,17(10)–110,59(11)°; расстояния P–C составляют 1,792(2)–1,820(2) Å) и плоского тригонального нитрат-аниона (сумма углов ONO равна 359,99°). Структурная организация в кристалле **1023** обусловлена межмолекулярными водородными связями  $C-H \cdots O-NO_2$  (2,25–2,57 Å), а также слабыми контактами  $C-H \cdots NO_3$  (2,68 Å).

Окисление *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксибензойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**1025**), дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**1026**),  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксибензоато)дисурьмы] (**1027**),  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] (**1028**) соответственно [521]. Соединения идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, кристалл сольвата с хлороформом **1025** состоит из centrosymmetrical биядерных молекул, содержащих цикл  $Sb_2O_2$  с тетрагональной координацией атомов сурьмы (длины связей Sb–O равны 1,961(4) и 2,041(5) Å, расстояния Sb–C составляют 2,114(6)–2,153(6) Å). В сольвате с бензолом **1026** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (Sb–O 2,075(4), 2,105(4) Å), карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ( $Sb \cdots O=C$  3,023(6), 3,077(8) Å), длины связей Sb–C (2,104(5)–2,112(5) Å) значительно меньше, чем в **1025**. Интервалы изменения длин связей Sb–C в практически линейной биядерной молекуле сольвата **1027** с ацетонитрилом (угол SbOSb равен 178,05(18)°) составляют 2,101(5)–2,106(5) и 2,100(5)–2,104(5) Å. Длины связей атомов сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,925(4), 1,936(4) Å) меньше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода и расстояний между атомом сурьмы и терминальным карбоксильным лигандом (Sb–O 2,263(4), 2,214(4) Å). Карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ( $Sb \cdots O=C$  3,484(8), 3,512(9) Å) в меньшей степени, чем в **1026**. В кристалле сольвата с бензолом **1028** присутствуют два типа кристаллографически независимых угловых молекул (углы SbOSb 163,75(18)°, 164,27(19)°) разница длин  $Sb-O_{мост}$  (1,939(11)–1,981(13) Å) и  $Sb-O_{терм}$  (2,096(11)–2,208(11) Å) не такая резкая, как в случае комплекса **1027**.

В работе [522] уточнено строение трифенилсурьмы. Взаимодействием эквимольных количеств сольвата пентафенилсурьмы ( $Ph_5Sb \cdot \frac{1}{2}PhH$ ) с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле получена и структурно охарактеризована *бис*(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$  (**1029**). А также уточнено строение триклинной модификации карбоната тетрафенилсурьмы. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в **1029** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (угол  $\text{OSbO} = 174,13(12)^\circ$ , расстояния  $\text{Sb}-\text{C}$  и  $\text{Sb}-\text{O}$  составляют  $2,101(3)$ – $2,118(4)$  Å и  $2,118(3)$  Å). Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$   $2,49$  и  $2,56$  Å соответственно.

Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы с 3-фторфенилхлоруксусной, коричной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) в эфире синтезированы дикарбоксилаты три(*м*-толил)сурьмы  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3]_2$  (**1030**),  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$  (**1031**) и  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}]_2$  (**1032**) соответственно [523]. В аналогичных условиях реакция три(*м*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой приводит к образованию  $\mu$ -оксо-бис[три(*м*-толил)(трифторметансульфонато)сурьмы]  $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**1033**). Атомы Sb в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Три(*м*-толил)сурьма и трифенилсурьма взаимодействуют в присутствии пероксида водорода с 2,6-дигидроксibenзойной и 3,5-динитросалициловой кислотами с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы (**1034**, **1035** ·  $2\text{PhH}$  соответственно) [524]. Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой получено биядерное сурьмаорганическое соединение с мостиковым атомом кислорода (**1036** ·  $\text{MeCN}$ ). Особенности строения продуктов реакций установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Синтезированы производные *трис*(4-фторфенил)сурьмы  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4]_2$  (**1037**),  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2$  (**1038**) и  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}]_2$  (**1039**) по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$  и 2,4-дифторфенола, 2,5-дифторбензойной кислоты, фенилпропиоловой кислоты соответственно в присутствии пероксида третичного бутила [525]. По данным PCA атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода арилоксидных и карбоксилатных лигандов в аксиальных позициях. Аксиальные углы  $\text{OSbO}$  составляют  $174,7(2)^\circ$  (**1037**),  $175,78(6)^\circ$  (**1038**) и  $176,02(7)^\circ$  (**1039**). Связи  $\text{Sb}-\text{C}$  в **1037** длиннее расстояний  $\text{Sb}-\text{O}$  ( $2,073(4)$  Å) и составляют  $2,114(9)$  Å,  $2,099(6)$  Å. Аналогичные расстояния в **1038** и **1039** имеют значения  $2,115(2)$ – $2,124(2)$  Å и  $2,1341(17)$  Å,  $2,1222(18)$  Å;  $2,079(2)$ – $2,103(3)$  Å и  $2,171(3)$  Å,  $2,138(2)$  Å соответственно.

Взаимодействием *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с 3,5-динитробензойной, 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии пероксида водорода получены соответствующие дикарбоксилаты (**1040**–**1042**) и дисульфонат *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (**1043**) [526]. Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение полученных соединений.

Дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$  (**1044**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$  (**1045**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**1046**)) синтезированы из *трис*(3-фторфенил)сурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в растворе диэтилового эфира по реакции окислительного присоединения [527]. Структура соединений охарактеризована методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристалльной рентгеновской дифракции. Кристаллы комплексов содержат тригонально-бипирамидные молекулы с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами.

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) в эфире синтезированы бис(аренсульфонаты) *трис*(фторфенил)сурьмы:  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**1047**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4$  (**1048**) и  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{Ph})_2$  (**1049**), в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными лигандами в аксиальных положениях [528].

Взаимодействием три(*м*-толил)висмута с 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получен бис(2,5-дихлорбензолсульфонат) три(*м*-толил)висмута (**1050**) с выходом 83 % [529]. Аналогично получен бис(1-нафталинсульфонат) три(*н*-толил)висмута (**1051**), выход 78 %. Соединения **1050** и **1051** синтезированы также по реак-

ции триарилвисмута с аренсульфоновой кислотой в присутствии кислорода воздуха с выходом до 20 %. По данным рентгеноструктурного анализа атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы  $\text{OBiO}$  равны  $179,64(9)^\circ$  и  $174,4(2)^\circ$  соответственно; суммы углов  $\text{C-Bi-C}$  в экваториальной плоскости составляют  $360^\circ$ . Длины аксиальных связей  $\text{Bi-O}$  равны  $2,291(3)$ ,  $2,297(3)$  Å и  $2,269(8)$ ,  $2,272(7)$  Å; интервалы изменения длин экваториальных связей  $\text{Bi-C}$  составляют  $2,176(4)$ – $2,187(3)$  Å и  $2,159(10)$ – $2,214(8)$  Å. В структурах **1050** и **1051** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов. Расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{S}$  составляют  $3,309(3)$ ,  $3,518(3)$  Å и  $3,355(14)$ ,  $3,458(15)$  Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода ( $3,59$  Å). В кристаллах соединений присутствуют межмолекулярные контакты  $\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,44$ – $2,72$  Å и  $2,53$ – $2,65$  Å). Кроме того, в кристаллах **1050** наблюдаются межмолекулярные контакты  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  ( $2,81$  Å).

Описана кристаллическая структура ((2,9-дибромдибензо[*c,pqr*]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(триизопропилсилана) (**1052**), а также его спектры в видимой и ИК-области и спектры фотолюминесценции [530]. Кристаллическая структура соединения представляет собой упаковку плоских молекул, организованных в стопки благодаря  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействию ароматических ядер.

Гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$  (**1053**) был синтезирован реакцией (4-фторбензил)трифенилфосфонийхлорида с четыреххлористым цирконием в растворе ацетонитрила [531]. Структура соединения была охарактеризована методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции. По данным рентгенографии, кристаллы комплексов состоят из двух типов тетраэдрических (4-фторбензил)трифенилфосфониевых катионов (CPC  $99,44(13)$ – $114,94(12)^\circ$ ,  $\text{P-C}$   $1,706(2)$ – $1,935(3)$  Å) и октаэдрические анионы  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  (*транс*-углы  $\text{ClZrCl}$  равны  $177,35(3)$ – $178,62(3)^\circ$ , расстояния  $\text{Zr-Cl}$  составляют  $2,4308(9)$ – $2,5350(11)$  Å). Структура комплекса формируется за счет слабых водородных связей между катионами и анионами. В ИК-спектре комплекса присутствуют интенсивная полоса валентных колебаний связи  $\text{F-C}_{\text{Ar}}$  при  $997\text{ см}^{-1}$ , полоса колебаний связей  $\text{P-C}_{\text{Ar}}$  при  $1439\text{ см}^{-1}$  и полосы деформационных и валентных колебаний  $\text{C-H}$  при  $743$  и  $3059$ ,  $2912\text{ см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса характеристичным сигналом является дублет за счет дальнего взаимодействия на атоме фтора ( $J = 8,8$  Гц). Все сигналы углеродных атомов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  за счет прямых и дальних взаимодействий с атомами фтора и фосфора наблюдаются в виде дублетов и дублетов-дублетов.

Из бромидов органилтрифенилфосфония и бромидов палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия(II) с моноядерными анионами  $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**1054**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**1055**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_5\text{H}_9\text{-cyclo})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**1056**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]_2$  (**1057**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [532]. В состав комплексов входят тетраэдрические катионы органилтрифенилфосфония и квадратные анионы  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]^-$ .

При взаимодействии бромидов органилтрифенилфосфония с бромидом палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила, диметилсульфоксида или диэтилсульфоксида получены фосфониевые комплексы палладия с моноядерными анионами:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{PdBr}_4]$  (**1058**),  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$  (**1059**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_5\text{H}_9\text{-cyclo})][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO-S})]$  (**1060**) [533]. Выдерживание раствора комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$  в ацетонитриле с добавлением диамилсульфоксида приводило к образованию комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**1061**). По данным рентгеноструктурного анализа, моноядерные ( $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO-S})]^-$ ) и биядерные ( $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ) анионы в комплексах имеют плоское строение.

Из галогенида тетраорганилфосфония, -стибония и дигалогенида палладия в присутствии соляной или бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моноядерными анионами  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO-S})]$  (**1062**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]$  (**1063**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [534]. В состав комплексов входят тетраэдрические катионы тетраорганилфосфония, -стибония и квадратные анионы  $[\text{PdHal}_3(\text{DMSO-S})]^-$ . По данным PCA атомы фосфора и сурьмы в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC  $105,76(7)$ – $110,31(7)^\circ$  и CSbC  $100,03(16)$ – $117,62(15)^\circ$ , которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими дли-

нами связей P–C (1,7903(15)–1,8037(16) Å) и Sb–C (2,061(5)–2,100(4) Å). Связь P–C<sub>Alk</sub> длиннее (1,8037(16) Å), чем связи P–C<sub>Ph</sub>. В плоско-квадратных анионах [PdHal<sub>3</sub>(DMSO–S)]<sup>–</sup> длины связей Pd–Cl и Pd–Br изменяются в интервалах 2,2918(7)–2,3012(8) и 2,371(3)–2,403(2) Å соответственно, а расстояния S–Pd (2,2492(6) и 2,237(2) Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å). Цис-углы ClPdCl (89,88(3)°) и BrPdBr (88,93(4)°, 89,59(4)°) практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения транс-углов ClPdCl и SPdCl сравнимы между собой и составляют 178,15(2)° и 178,714(19)°. Аналогичные величины для комплекса **1063** равны 174,22(3)° и 177,53(4)°. Отклонение атома палладия от плоскостей Cl<sub>3</sub>S и Br<sub>3</sub>S незначительно (0,019 и 0,033 Å). Структурная организация в кристаллах комплексов сформирована межмолекулярными контактами S=O···H–C 2,56–2,72 Å (**1062**) и 2,44–2,62 Å (**1063**); Pd–Cl···H–C (2,83–2,93 Å) и Br···H (2,86–3,04 Å).

Комплексы двухвалентной платины [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>OH]<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (**1064**) и транс-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1065** · CHCl<sub>3</sub>) получены взаимодействием гексахлороплатиноводородной(IV) кислоты с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония в смеси ацетонитрил–вода (4:1) [535]. Растворение кристаллов комплекса **1064** в диэтилсульфоксиде приводит к образованию кристаллов комплекса **1065**. Строение комплексов установлено методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атомы платины в комплексах имеют плоско-квадратную координацию. Кристаллическая структура комплексов стабилизируется за счет межмолекулярных контактов.

В работе [536] описано исследование антибактериального действия гексабромоплатината винилтрифенилфосфония.

Взаимодействием бромида и хлорида серебра с соответствующими галогенидами 3-бромпропилтрифенилфосфония и гидроксиметилтрифенилфосфония синтезированы комплексы [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br][AgBr<sub>2</sub>] (**1066**) и [Ph<sub>3</sub>PAgCl]<sub>4</sub> (**1067**) [537]. По данным РСА, дибромаргентат 3-бромпропилтрифенилфосфония (**1066**) имеет ионное строение и состоит из 3-бромпропилтрифенилфосфониевого катионов с практически неискаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы CPC изменяются в пределах 107,7(6)–112,8(6)°; расстояния P–C составляют 1,767(13)–1,793(13) Å) и линейных дибромаргентатных анионов (угол BrAgBr составляет 177,97(14)°; расстояния Ag–Br равны 2,504(6) и 2,551(6) Å). Структурная организация в кристалле обусловлена межмолекулярными водородными связями C–H···Br–Ag (2,98 Å), а также слабыми контактами C–Br···π<sub>Ph</sub>, с расстояниями от атома брома до ближайшего атома углерода, до плоскости и до центра фенильного кольца равными 3,47 Å, 3,42 Å и 3,53 Å соответственно.

Взаимодействием нитрата серебра с трифенил-, три(*n*-толил)- и *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибином в полярных растворителях получены комплексы [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgNO<sub>3</sub>], [(*p*-Tol<sub>3</sub>Sb)<sub>4</sub>Ag][NO<sub>3</sub>] (**1068**) и [(2-MeO-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbAg(μ<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>)(MeCN)]<sub>2</sub> · 2[(2-MeO-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbAgNO<sub>3</sub>(MeCN)] (**1069**) [538]. Комплекс [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgNO<sub>3</sub>] реагирует с хлоруксусной и ферроценкарбоновой кислотами в присутствии триэтиламина с образованием соответствующих карбоксилатов [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)CH<sub>2</sub>Cl] (**1070**) 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>] (**1071**). После перекристаллизации **1070** из диоксана получили сольват [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)CH<sub>2</sub>Cl] · ½C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (**1072**). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что атомы серебра и сурьмы во всех комплексах тетракоординированы.

Выдерживанием в воде в течение нескольких суток осадков, полученных по реакциям дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил и метоксиметилтрифенилфосфония, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила в качестве минорных продуктов были выделены соответствующие дицианоаураты тетраорганилфосфония [Ph<sub>4</sub>P][Au(CN)<sub>2</sub>] (**1073**), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CN][Au(CN)<sub>2</sub>] (**1074**) и [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>OMe][Au(CN)<sub>2</sub>] (**1075**) [539]. В результате взаимодействия в горячем этаноле дихлоро-, дибromo- и диiodодицианоаурата калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония были синтезированы соответствующие галогениды (трифенилфосфин)золота(I) (Ph<sub>3</sub>P)AuHal (Hal = Cl, Br, I). Установлено, что проведение указанных реакций в воде с последующей перекристаллизацией из этанола или ацетонитрила приводит к кристаллическому продукту ионнообменного взаимодействия только в случае диiodодицианоаурата калия (был получен [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>OH][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**1076**)). Соединения были идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного ана-

лиза. По данным РСА, комплексы состоят из тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных или диiodодицианоауратных анионов с линейной или плоско-квадратной геометрией атомов золота соответственно. Кристаллическая организация соединений обусловлена межмолекулярными контактами  $C-H \cdots N \equiv C$ ,  $O-H \cdots N \equiv C$  и  $C-H_{Ph} \cdots \pi(C \equiv N)$ .

Взаимодействие дибромдицианоаурата калия с бромидом (3-бромпропил)трифенилфосфония и тетрафенилстибония приводит к ионным комплексам золота  $[Ph_3P(CH_2)_2CH_2Br][Au(CN)_2Br_2]$  (**1077**) и  $[Ph_4Sb(DMSO-O)][Au(CN)_2Br_2]$  (**1078**) [540]. Из дихлордицианоаурата калия и (метоксикарбонил)трифенилфосфонийметанида в ацетонитриле получен илидный комплекс  $Ph_3PC(H)(COOMe)Au(CN)_2Cl$  (**1079**). Строение полученных соединений установлено методом РСА.

Взаимодействием хлоридов органилтрифенилфосфония с дихлородицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены ионные комплексы  $[Ph_3PR][Au(CN)_2Cl_2]$  ( $R = CH_2CH=CHMe$  (**1080**),  $CH_2CN$  (**1081**)) [541]. Наряду с основным продуктом **1081**, были выделены кристаллы молекулярного комплекса  $Ph_3PC(H)(CN)Au(CN)_2Cl$  (**1082**). Полученные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. По данным РСА, комплексы состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов со слабо-искаженными тетраэдрически-координированными атомами фосфора и центрально-симметричных квадратных анионов  $[Au(CN)_2Cl_2]^-$ , которые в случае комплекса **1081** образуют координационные псевдополимерные цепи посредством межанионных контактов  $Au \cdots Cl$  (3,40 Å). В комплексе **1082** атомы фосфора и золота также тетраэдрически и квадратно координированы; илидный атом углерода располагается у золота в *транс*-положении относительно атома хлора.

В работе [542] получены гетеролептические 2,4,6-триiod-3-аминобензоатные (TriIABA) комплексы Ni(II)  $[NiL_3(H_2O)(TriIABA)_2]$  ( $L = C_5H_5N$  (**1083**), 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (**1084**)), строение которых определено методом РСА. Для обоих соединений характерно образование нековалентных взаимодействий типа галогенной связи в твердом теле.

Взаимодействием хлорида трицимантренилолова с гидроксидом натрия в растворе ацетон-вода синтезирован оксид трицимантренилолова  $\{[(CO)_3MnC_5H_4]_3Sn\}_2O$  (**1085**) с выходом 72 % [543]. 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 см<sup>-1</sup>. По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова имеют искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 14): углы  $C-Sn-C$  102,3(2)–120,1(2)°, связи  $Sn-C$  изменяются в интервале 2,107(6)–2,119(7) Å, расстояния  $Sn-O$  составляют 1,945(4) и 1,959(4) Å. Структурная организация кристалла комплекса обусловлена межмолекулярными связями  $C-H \cdots O \equiv C$  (2,57–2,71 Å).

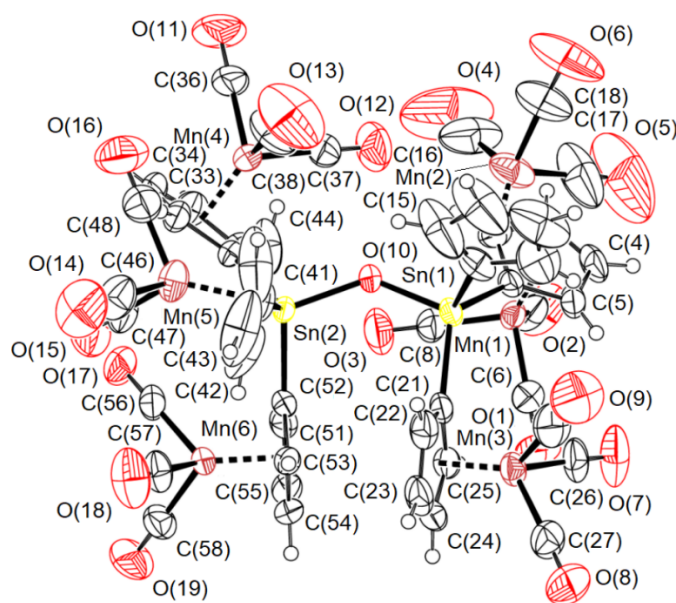


Рис. 14. Строение комплекса  $\{[(CO)_3MnC_5H_4]_3Sn\}_2O$  (**1085**)

В работе [544] обсуждаются вопросы синтеза и антимикробной активности бромида 3-бром-2-метил-1*H*-имидазопиридиния.

Синтез 5-(бензоиламино)-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазола (**1086**) осуществлен при взаимодействии 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиона с металлилхлоридом в этаноле в присутствии этилата натрия и последующим ацилированием аминокруппы бензоилхлоридом [545]. Впервые показано, что электрофильная циклизация тиадиазола **1086** под действием иода и брома в дихлорметане протекает с образованием соответствующих производных 2-бензоиламино-5-галогенметил-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (**1087**). При дальнейшем выделении продуктов реакции из ацетоновых растворов происходит дегидрогалогенирование с образованием бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амидов (**1088**), имеющих цвиттерионную природу. Строение полученных соединений исследовано методами ГХ-МС, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение семи элементоорганических соединений и комплексов переходных металлов:  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PdI}_6]$  (**1089**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3]_4[\text{PtBr}_4]_3[\text{PtBr}_3(\text{THF})]_2$  (**1090**),  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$  (**1091**),  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4]_2$  (**1092**),  $[(2\text{-MeO})(\text{Br}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$  (**1093**),  $\{[(2\text{-MeO})(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3\}_2\text{O}$  (**1094**),  $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2 \cdot \text{PhN}$  (**1095**) [546].

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы при  $T = 298,15 \text{ K}$  [547]. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15 \text{ K}$  и рассчитаны стандартные функции образования изученного соединения  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при  $T = 298,15 \text{ K}$ .

В работе [548] разработан экологически чистый протокол синтеза простых кумаринов и линейных пирано[3,2-*f*]- и пирано[3,2-*f*]индолов путем реакции производных фенола с  $\beta$ -кетозэфирами в шаровой мельнице при комнатной температуре в присутствии метансульфоновой кислоты в качестве мягкого кислотного катализатора. Значительными преимуществами этой процедуры являются высокие выходы, масштабируемость, отсутствие использования опасных кислот или растворителей, сокращенное время реакции, комнатная температура, низкая стоимость и простая очистка без колоночной хроматографии. Эта процедура связана с высокими показателями EcoScale и низким *E*-фактором. В отличие от традиционных методов конденсации Пехмана, механохимический протокол приводит к синтезу пираноиндолов с превосходной региоселективностью и высокими выходами.

В работе [549] описывается синтез четырех типов аннелированных аналогов пираноиндола: пирано[3,2-*f*]индола, пирано[2,3-*g*]индола, пирано[2,3-*f*]индола и пирано[2,3-*e*]индола, а также проводятся фотофизические исследования в этой серии. Синтез пирано[3,2-*f*], [2,3-*g*] и [2,3-*e*]индолов включает tandemную реакцию Бишлера-Мёлау 3-аминофенола с бензоином с образованием 6-гидрокси- или 4-гидроксииндола с последующей конденсацией Пехмана этих гидроксииндолов с  $\beta$ -кетозэфирами. Пирано[2,3-*f*]индолы были синтезированы посредством реакции Ненитцеску *n*-бензохинона и этиламинокротонатов и последующей конденсации Пехмана полученных производных 5-гидроксииндола. Среди изученных пираноиндолов наиболее перспективными оказались пирано[3,2-*f*]- и пирано[2,3-*g*]индолы. Эти соединения характеризовались умеренными и высокими квантовыми выходами (30–89 %) и большим стоксовым сдвигом (9000–15000  $\text{cm}^{-1}$ ). Более подробные фотофизические исследования были проведены для ряда наиболее перспективных производных пирано[3,2-*f*]- и пирано[2,3-*g*]индолов с целью демонстрации их положительного сольватохромизма, а полученные данные были проанализированы с использованием уравнения Липперта-Матаги. Были выполнены квантово-химические расчеты для углубления знаний о свойствах поглощения и излучения пирано[3,2-*f*]- и пирано[2,3-*g*]индолов, а также для объяснения их необычной геометрии и электронной структуры.

Структуры 1,4-дииод-2,5-диметилбензола (**1096**) и 1,3,4,6-тетраиод-2,5-диметилбензола (**1097**) установлены методом РСА [550]. Мотив упаковки **1097** определяется преимущественно  $\pi$ -стекингом и системой контактов галоген...галоген между стопками; структура **1096** – наличием как  $\pi$ -стекинга, так и взаимодействия между  $\sigma$ -дырками атомов иода и  $\pi$ -системой соседних молекул.

В учебно-методическом пособии «Основы химии элементоорганических соединений. Часть 1. Органические соединения непереходных элементов» приведены основные методы синтеза элементоорганических соединений непереходных элементов, особенности из строения и возможности практического применения [551].

В работе [552] на основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения нитрильных соединений платины и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Рассмотрены реакции образования нитрильных соединений платины и приведены сведения о их биологической и каталитической активности.

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений платины, содержащих одну связь Pt–C [553], две и более связи Pt–C [554], и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам их получения. Рассмотрены реакции образования органических соединений платины и приведены сведения об их биологической и каталитической активности.

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2018 по 2021 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения галогенидных комплексов циркония и примеры их возможного использования [555]. 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.

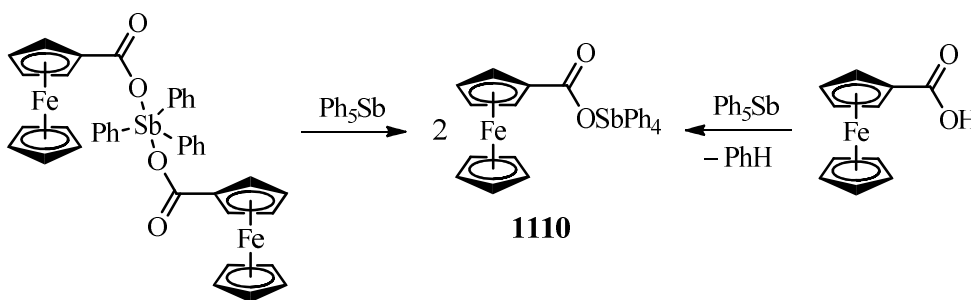
Взаимодействием *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**1098**) с дихлоридом и дибромидом меди в ацетоне получены дихлорид (**1099**) и дибромид *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**1100**) с выходами 85 и 92 % соответственно [556]. Окисление **1098** *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы (**1101**) с выходом 81 %. Соединения идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным PCA атомы сурьмы в **1098** имеют координацию тригональной пирамиды, в **1099–1101** – тригональной бипирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C в **1098** равны 2,155(5), 2,164(6) и 2,170(5) Å, валентные углы CSbC составляют 95,04(18), 95,70(17) и 97,20(18)°, что меньше значения тетраэдрического угла и объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме сурьмы. Значения длин связей C–F изменяются в интервале 1,143(12)–1,334(11) Å. Кристаллы **1099** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются между собой. Соединение **1100** представляет собой сольват (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> · PhH. В кристалле **1101** атомы сурьмы координированы атомами кислорода бидентатных карбоксилатных лигандов (расстояния Sb–O и Sb···O=C составляют 2,120(3), 2,144(3) и 2,829(5), 2,911(6) Å соответственно).

Взаимодействием пента(*n*-толил)сурьмы с оксимами и карбоновыми кислотами в бензоле синтезированы оксиматы и карбоксилаты тетра(*n*-толил)сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>SbX (X = ON=CHR, R = CHCHPh (**1102**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Br-3) (**1103**); X = OC(O)R', R' = CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,4 (**1104**), CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH (**1105**) [557]. По данным PCA, атомы сурьмы в комплексах имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя арильными лигандами в экваториальной плоскости, при этом аксиальные углы CSbO составляют 178,94(5), 174,4(2) и 176,95(5)°. Кристалл **1105** состоит из искаженных тетраэдрических катионов тетра(*n*-толил)стибония (углы CSbC 106,6(2)°–112,46(19)°) и однозарядных анионов тетрафторэтановой кислоты.

При взаимодействии пентафенил- и пента(*n*-толил)сурьмы с ферроцендикарбоновой кислотой (мольные соотношения 1:1 и 2:1) в толуоле (20 °C, 24 ч) имеет место замещение водорода в одной или двух карбоксилатных группах и образование ферроценкарбоксилатов тетраарилсурьмы HOOC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)OSbPh<sub>4</sub> (**1106**), HOOC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)OSb(*p*-Tol)<sub>4</sub> (**1107**), Ph<sub>4</sub>SbC(O)OC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)OSbPh<sub>4</sub> (**1108**) и (*p*-Tol)<sub>4</sub>SbC(O)OC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)OSb(*p*-Tol)<sub>4</sub> (**1109**) с выходом до 83 % [558]. Соединения идентифицированы элементным анализом, методом ИК-

спектроскопии и рентгеноструктурным анализом для **1109**. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле **1109** координация атомов сурьмы – искаженная октаэдрическая вследствие того, что карбоксилатный лиганд является бидентатным хелатирующим. Диагональные углы в двух октаэдрах составляют 146,4(2), 154,0(3), 171,0(2)° и 147,4(2), 154,8(2), 166,9(2)°. Расстояния Sb–O равны 2,296(5), 2,502(5) Å и 2,289(5), 2,453(5) Å, связи Sb–C существенно различаются (2,146(7)–2,166(7) и 2,123(6)–2,165(7) Å). Структурная организация кристалла обусловлена в основном взаимодействиями C–H…π-типа.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с бис(ферроценкарбоксилато)трифенилсурьмой в толуоле получен ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы (**1110**) с выходом 91 %, который был также синтезирован дефенилированием пентафенилсурьмы ферроценкарбоновой кислотой с выходом 93 % [559]. Соединение **1110** идентифицировано элементным анализом и методом ИК-спектроскопии.



Карбоксилаты тетра(*n*-толил)сурьмы (*p*-Tol)<sub>4</sub>SbOC(O)Ar, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5 (**1111**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-3 (**1112**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I-4 (**1113**) синтезированы из эквимольных количеств пента(*n*-толил)сурьмы и карбоновой кислоты в бензоле при комнатной температуре [560]. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют 174,83(6)° для **1111**, 174,44(6)° для **1112**, 178,86(8)° для **1113**). Расстояния Sb–O составляют 2,3469(17) Å для **1111**, 2,2984(18) Å для **1112** и 2,277(2) Å для **1113**. Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,113(2)–2,152(2) Å для **1111**, 2,104(2)–2,171(2) Å для **1112**, 2,111(2)–2,161(3) Å для **1113**). Структурная организация в кристалле **1111** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами C=O…H (2,58 Å), NO…H (2,58–2,63 Å). В кристалле **1112** присутствуют межмолекулярные контакты Br…H (2,95 Å) и C=O…Sb (3,080 Å). В кристалле **1113** карбонильный атом кислорода слабо координирован с атомом металла (C=O…Sb 3,470 Å).

Строение соединений тетра(*n*-толил)сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>SbX (X = Br (**1114**), OC(O)Ph · PhH (**1115**), OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6 (**1116**)) установлено методом рентгеноструктурного анализа [561]. По данным PCA, атомы сурьмы в комплексах имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя арильными лигандами в экваториальной плоскости, при этом аксиальные углы CSbX составляют 174,75(8), 175,13(9) и 174,51(6)°.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой, 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфоновой (флавиановой), 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в бензоле синтезированы органосульфонаты тетрафенилстибония Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O · H<sub>2</sub>O (**1117**), Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(OH-1)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4 · PhH (**1118**), Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>(1-Naphth) · H<sub>2</sub>O (**1119**), Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH-2) (**1120**) [562]. По данным PCA в кристалле **1117** тригонально-бипирамидальные молекулы сульфоната (аксиальные связи Sb–C и Sb–O составляют 2,130(3) и 2,565(2) Å соответственно) и гидратной воды образуют центросимметричный восьмичленный цикл (расстояния S=O…H–O–H…O=S составляют 2,06 и 2,21 Å). В молекулах **1118** координация атома металла – искаженная тригонально-бипирамидальная (аксиальные связи Sb–C и Sb–O равны 2,133(2) и 2,643(3) Å соответственно). В **1119** расстояние Sb–O 2,842(3) Å длиннее, чем в двух первых, гидратные молекулы воды формируют с анионами центросимметричные двенадцатичленные циклы (расстояния S=O…H–O–H…O=S составляют 2,02 и 2,05 Å), в то время как кристалл соединения **1120** состоит из тетраэдрических тетрафенилстибониевых

катионов и (2-карбоксо)бензолсульфонатных анионов, в которых присутствуют внутримолекулярная водородная связь  $O-H \cdots O=S$  (1,75 Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы с фумаровой кислотой в бензоле (24 ч, 24 °С, мольное соотношение 4:3) получен  $Ph_4SbOC(O)CH=CHC(O)OSbPh_4 \cdot 2(Ph_4SbOC(O)CH=CHC(O)H) \cdot 3PhH$  (**1121**) [563]. При молярном соотношении исходных реагентов 2:1 имеет место образование биядерного производного фумаровой кислоты  $Ph_4SbOC(O)CH=CHC(O)OSbPh_4$  (**1122**). В аналогичных реакциях пента(*n*-толил)сурьмы с фумаровой кислотой образуются аддукт  $(p-Tol)_4SbOC(O)CH=CHC(O)OSb(p-Tol)_4 \cdot HOC(O)CH=CHC(O)OH \cdot 4PhH$  (**1123**) и сольват биядерного производного фумаровой кислоты с бензолом  $(p-Tol)_4SbOC(O)CH=CHC(O)OSb(p-Tol)_4 \cdot 3PhH$  (**1124**) соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа молекулы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют 173,65(10)–178,41(16)°. Расстояния Sb–O составляют 2,240(2)–2,262(17) Å, длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений 2,109(5)–2,188(4) Å. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа  $C=O \cdots H$  (1,81–2,71 Å). В кристаллах **1121**, **1123**, **1124** блоки двух дикарбоновых кислот связаны между собой через цепочки  $-C=O \cdots HOC(O)-$  (1,83; 1,83; 1,81 Å соответственно).

По реакции эквимольных количеств бромидов алкилтрифенилфосфония с 1-нафталинсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами в воде синтезированы ионные комплексы аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония  $[Ph_3PR][OSO_2Ar]$ , R =  $CH_2OMe$ , Ar = 1-Naphth (**1125**); R =  $CHCHPhPh_3$ , Ar =  $C_6H_3(NO_2)_2-2,4$  (**1126**); R =  $(CH_2)_2Br$  (**1127**), R =  $C_6H_{11-cyclo}$ , Ar =  $C_6H_3(COOH-3)(OH-4)$  (**1128**), особенности строения которых установлены методом рентгено-структурного анализа [564]. Комплексы представляют собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в аренах, этаноле, хлороформе, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире и плохо - в воде при комнатной температуре. Атомы фосфора в катионах алкилтрифенилфосфония характеризуются тетраэдрической координацией, аренсульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы.

Окисление *трис*(3-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты приводит к образованию *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**1129**), особенности строения которого установлены методом рентгеноструктурного анализа [565]. По данным рентгеноструктурного анализа в молекулах соединения **1129** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Связи Sb–C (2,104(4)–2,114(8) Å) короче расстояний Sb–O (2,113(3) Å), аксиальный угол OSbO составляет 178,48(15)°, углы CSbC равны 109,7(2)°, 118,4(2)°, 131,8(3)°, при этом значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Конформация арильных лигандов по отношению к экваториальной плоскости  $[C_3]$  пропеллерная. В структуре присутствуют внутримолекулярные контакты  $Sb \cdots O=C$  между атомами сурьмы и кислорода карбонильных групп карбоксилатных лигандов, которые составляют 3,089(3) Å. Формирование пространственной сетки в кристалле соединения обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов:  $B \cdots H$  (3,19 Å) и  $F \cdots B$  (3,45 Å).

*Трис*(2-метоксифенил)сурьма и *трис*(3-фторфенил)сурьма взаимодействуют с 2,3-дигидроксibenзойной и 3,4-дигидроксibenзойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием карбоксикатехолато-*O,O'*-триарилсурьмы (**1130–1134**) [566]. В аналогичных условиях *трис*(4-фторфенил)сурьма реагирует с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой с образованием дикарбоксилата *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**1135**). Особенности строения продуктов реакций установлены методом рентгеноструктурного анализа.

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) выделены как минорные продукты аддукты арильных соединений сурьмы или висмута типа  $Ar_3EX_2$  с карбоновыми кислотами, фенолом и оксимом: *m*-Tol<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · (HOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5) (**1136**), *p*-

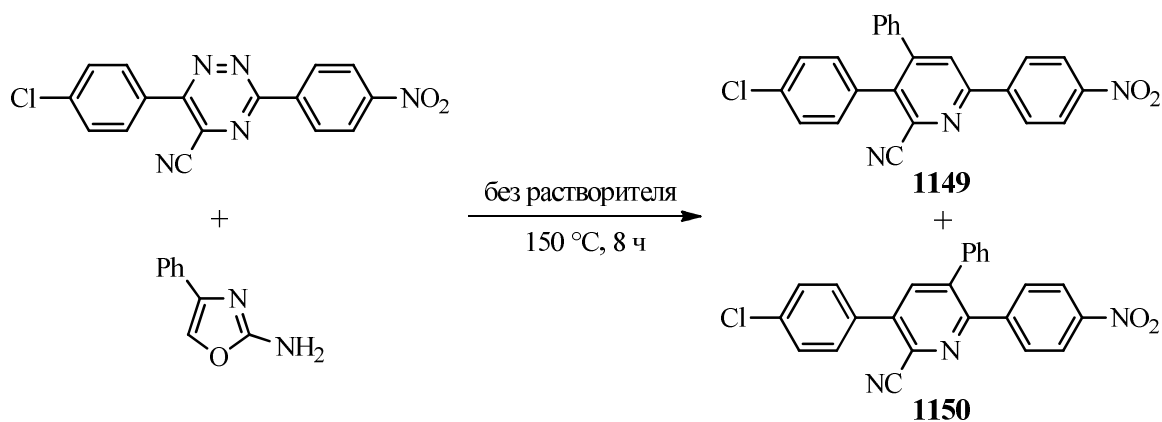
$\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-3,4,5,6}]_2 \cdot (\text{HOC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-3,4,5,6})$  (**1137**),  $[(2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}]_2\text{O} \cdot 2(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{Br-4})$  (**1138**),  $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_4\text{H}_2(\text{NO}_2\text{-2})]_2 \cdot 2(\text{HON}=\text{CHC}_4\text{H}_2(\text{NO}_2\text{-2})) \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1139**) [567]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы металлов имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Взаимодействием иодида сурьмы с иодидами амилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в ацетоне и тетрафенилфосфония (3:2 мольн.) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (этилцеллозольве) получены ионные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]$  (**1140**) и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{I}_9] \cdot (\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$  (**1141**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [568]. По данным РСА атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами  $\text{CPC}$   $107,48(11)\text{--}111,52(11)^\circ$  и  $106,5(3)\text{--}113,3(3)^\circ$  и близкими длинами связей  $\text{P--C}$   $1,795(3)\text{--}1,802(2)$  Å и  $1,787(5)\text{--}1,809(6)$  Å в **1140** и **1141** соответственно. В центросимметричном анионе  $[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$  атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы  $171,476(9)\text{--}176,33(3)^\circ$ , молекула ацетона занимает аксиальную позицию, координируясь атомом кислорода ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$   $2,820(10)$  Å). Связи  $\text{Sb--I}_{\text{мост}}$  ( $3,0997(12)$  Å) длиннее  $\text{Sb--I}_{\text{терм}}$  ( $2,7780(8)\text{--}2,9553(10)$  Å). В анионе  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  *транс*-углы  $\text{ISbI}$  изменяются в интервале  $169,612(17)\text{--}173,426(19)^\circ$ , связи  $\text{Sb--I}_{\text{терм}}$  ( $2,8613(13)\text{--}2,9609(12)$  Å) короче  $\text{Sb--I}_{\text{мост}}$  ( $3,0986(12)\text{--}3,2760(13)$  Å). Молекулы сольватного этилцеллозольва образуют димеры посредством водородных связей  $\text{O}(1)\cdots\text{H}(2\text{A})$   $2,11$  Å.

Впервые получены иодиды и бромид 2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]тиазолиевой системы циклизацией соответствующих металлil- и пропинилсульфанилпроизводных 1,3-тиазола с иодом и бромом в дихлорметане без нагревания и использования сильных кислот [569]. Строение полученных соединений исследовано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Структура гетероциклической системы 3-иодметил-3,5-диметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазолия (**1142**) и нековалентные взаимодействия катион–анион проанализированы на основе квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями и охарактеризованы методом РСА.

В работе [570] алкилированием 5-фенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тиона (**1143**) 3-хлор-2-метилпропеном, 2,3-дибромпропеном-1, 1-бром-3-метилбут-2-еном и 4-бромбут-1-еном получены неизвестные ранее 3-(2-метилпроп-1-енил)-, 3-(2-бромпроп-1-енил)-, 3-пренилсульфанил- и 3-бутенилсульфанил-5-фенил-1,2,4-триазины (**1144–1148**), строение которых доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и РСА.

Изучено взаимодействие 3-(4-нитрофенил)-6-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрила с 2-амино-4-фенилоксазолом в отсутствие растворителя. При этом обнаружено образование двух изомерных продуктов: 3- и 4-арилзамещенных пиридинов (**1149**, **1150**) с выходами до 20 и 27 % соответственно, что отлично от результата взаимодействия 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с теми же диенофилами [571]. Таким образом, в данном случае 2-амино-4-арилоксазолы выступают в качестве синтетических аналогов арилацетиленов.



Изучено взаимодействие 5-циано-1,2,4-триазинов с 5-метилсульфанил-4*H*-1,2,4-триазол-3-амином в отсутствие растворителя [572]. В результате был получен продукт нуклеофильного *in*-

со-замещения цианогруппы в составе триазина на остаток соответствующего гетероциклического амина (**1151**). Строение продукта было установлено на основе данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии. Было установлено, что метилсульфанильная группа не претерпевает каких-либо трансформаций в ходе реализации обеих стадий синтеза, что было подтверждено в том числе данными РСА полученного функционализированного пиридина. По данным РСА соединение **1151** кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул в нецентросимметричной пространственной группе  $P-1$  триклинной сингонии. Кристаллическая структура формируется за счет образования множественных межмолекулярных контактов  $\text{N}\cdots\text{H}$  типа между двумя кристаллографически независимыми молекулами триазилилпиридин-2-амин. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  последнего наблюдаются два дублета протонов нового пиридинового кольца в области 7,37 и 7,61 м. д. Таким образом, поведение 5-метилсульфанил-4*H*-1,2,4-триазол-3-амин отличается от свойств его аналога, содержащего в положении C5 меркаптогруппу.

Кристаллическая структура натриевой соли дипиколиновой кислоты (**1152**) была переопределена на основе монокристалла [573]. В структуре натриевой соли дипиколиновой кислоты натрий является центральным атомом, имеющим две молекулы дипиколиновой кислоты (дипиколината) и три молекулы воды в качестве лигандов. Дипиколиновый анион координирует катион натрия кислородом и азотом. Сеть водородных связей соединяет молекулы воды и дипиколиновой кислоты. Водородные связи принимают участие в образовании строительных блоков и организации их в цепочки, которые, в свою очередь, образуют слои. Натриевая соль дипиколиновой кислоты, а также ее предшественник – дипиколиновая кислота были исследованы также методом ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа.

В обзорах [574] и [575] на основе анализа литературы, опубликованной преимущественно после 2020 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения и примеры возможного использования органических соединений сурьмы и олова соответственно.

Из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислоты и пентаарилсурьмы  $\text{Ar}_5\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , *p*-Tol) в бензоле получены сполна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот  $\text{Fc}[\text{OC}(\text{O})\text{SbPh}_4]_2$ ,  $\text{Fc}[\text{OC}(\text{O})\text{Sb}(p\text{-Tol}_4)]_2$  и  $[(p\text{-Tol}_4)_4\text{Sb}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-1)[\text{C}(\text{O})\text{OSb}(p\text{-Tol}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1153–1155**), строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методом рентгеноструктурного анализа [576]. Атомы сурьмы в молекулах **1153** и **1154** имеют с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла искаженную октаэдрическую конфигурацию. В структуре **1155** присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп ( $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{S}$  2,601 Å), причем этот же атом кислорода координирован с *орто*-атомом водорода одной из толильных групп ( $\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$  2,60 Å). Молекулы воды структурируют кристалл **1155** ( $\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$  1,98 Å,  $\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$  2,6 Å).

Установлено, что в реакциях с пентафенилсурьмой 2,3-дигидроксibenзойная и 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислоты проявляют себя как бифункциональные соединения и образуют биядерные продукты  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}, \text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH}-3)]$  (**1156**),  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{OSbPh}_4)-4)$  (**1157**) соответственно [577]. Реакция с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой протекает с участием только гидроксигрупп, с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой – с участием гидрокси- и карбокси-групп. 2,6-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с пента(*n*-толил)сурьмой только по карбоксильной группе, давая 2,6-дигидроксibenзоат тетра(*n*-толил)сурьмы  $(p\text{-Tol})_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-2,6$  (**1158**). По данным РСА, в кристалле **1156** присутствуют катионы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  с искаженной тетраэдрической координацией атома сурьмы (углы  $\text{CSbC}$  99,18(14)°–118,07(16)°, связи  $\text{Sb}-\text{C}$  2,093(4)–2,119(3) Å) и анионы, содержащие пятичленный металлоцикл  $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$ , в котором атом сурьмы гексакоординирован (*цис*-углы  $\text{CSbC}$  91,52(13)°–102,90(13)°;  $\text{CSbO}$  85,06(12)°–94,73(13)°,  $\text{OSbO}$  76,22(9)°). Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  в цикле составляют 2,122(2) и 2,215(2) Å. Связи  $\text{Sb}-\text{C}$  варьируют в интервале 2,175(3)–2,187(4) Å. В молекуле **1157** атомы сурьмы структурно неэквивалентны. Один из атомов, связанный с атомом кислорода гидроксигруппы, имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды (аксиальный угол  $\text{OSbC}$  174,5(2)°, углы  $\text{CSbC}$  в экваториальной плоскости 116,2(3)–120,9(3)°; расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{C}$  равны 2,256(5) Å и 2,108(7)–2,174(7) Å соответственно). Координационное число второго атома сурьмы, связанного с кислородом карбоксильной группы, увеличено до 6 за счет

координации атома азота пиридинового цикла, расположенного в *орто*-положении по отношению к карбоксильной группе (расстояние  $\text{Sb}\cdots\text{N}$  равно 2,402(6) Å). Координационный полиэдр атома – искаженный октаэдр (*цис*-углы при атоме сурьмы изменяются в интервале 72,22(19)°–103,6(3)°). Длина связи  $\text{Sb}-\text{O}$  равна 2,194(5) Å, расстояния  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,165(7)–2,189(7) Å. В молекуле **1158** координация атома сурьмы – искаженная тригональная бипирамида: аксиальный угол  $\text{OSbC}$  170,30(8)°, углы  $\text{CSbC}$  в экваториальной плоскости 112,17(9)°–122,09(9)°; связи  $\text{Sb}-\text{O}$  2,527(2) Å,  $\text{Sb}-\text{C}$  2,031(2)–2,258(3) Å.

Строение карбоксилатов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  (**1159**),  $\text{CH}_2\text{Br}$  (**1160**),  $\text{CH}_2\text{I}$  (**1164**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,3) (**1162**)) и нитрата  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1163**) установлено методом рентгеноструктурного анализа [578]. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с электроотрицательным лигандом в аксиальном положении. Аксиальные углы  $\text{CSbO}$  составляют 174,05(7); 171,6(2), 170,3(2); 173,10(12); 177,93(5); 178,02(9), 168,11(9), 169,33(9)° соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы и пента(*n*-толил)сурьмы с β-дикетонами в бензоле (100 °С, 1 ч) получены β-дикетонаты тетраарилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$  (**1164**), (*p*-Tol) $_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1165**), (*p*-Tol) $_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPh}]$  (**1166**), охарактеризованные ИК-спектрами и рентгеноструктурным анализом [579]. Полученные β-дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях и полигалогенированных растворителях. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную октаэдрическую координацию, причем хелатный цикл и два арильных заместителя находятся в экваториальной плоскости, а два арильных лиганда занимают аксиальные положения.

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 (**1167**) с выходом до 73 % [580].

Реакцией эквимольных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты тетраорганилфосфония  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$  (**1168**),  $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2(1\text{-Naphth})]$  (**1169**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**1170**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2(1\text{-Naphth})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1171**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1172**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$  (**1173**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo})][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$  (**1174**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1175**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1176**). Особенности строения комплексов установлены методом РСА [581]. Кристаллы состоят из тетраэдрических тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей  $\text{P}-\text{C}$  варьируют в интервале 1,453(4)–2,316(4) Å. Валентные углы  $\text{CPC}$  принимают значения 91,0(3)°–128,38(19)°. Расстояния  $\text{S}-\text{O}$  изменяются в пределах 1,314(2)–1,599(2) Å.

Из бромидов алкилтрифенилфосфония и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислоты в воде получены и структурно охарактеризованы ионные 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонаты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I}-7)(\text{OH}-8)]$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}$  (**1177**),  $\text{CH}=\text{CHMe}$  (**1178**),  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  (**1179**) [582]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, сульфонатные анионы обладают обычной геометрией с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей  $\text{P}-\text{C}$  изменяются в интервале 1,772(3)–1,815(2) Å; валентные углы  $\text{CPC}$  принимают значения 106,08(11)°–112,33(11)°. В аренсульфонатных анионах комплексов расстояния  $\text{S}-\text{C}$  близки между собой (1,781(2)–1,7920(19) Å), связи  $\text{S}-\text{O}$  практически выравнены (1,4464(16)–1,4590(17) Å).

Показано, что единственным продуктом взаимодействия дибромид трифенилфосфора с пентафенилфосфором в растворе бензола (1 ч, 25 °С) является бромид тетрафенилфосфония, выделенный из реакционной смеси с выходом 92 % [583]. По реакции замещения из бромид тетрафенилфосфония и бензолсульфоновой кислоты в воде получен гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{Ph}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1180**) с выходом 90 %. По аналогичной схеме с выходом до 92 % получен ряд аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония:  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo})][\text{OSO}_2(1\text{-Naphth})]$  (**1181**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Mez}]$  (**1182**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$

(1183),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_{2-2,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1184),  $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$  (1185),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$  (1186),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$  (1187). Строение комплексов доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА кристаллы аренсульфонатов органилтрифенилфосфония имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида трифенилфосфора с пентафенилфосфором в бензоле синтезирован хлорид тетрафенилфосфония, который реагирует с аренсульфоновыми кислотами с образованием аренсульфонатов тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1188),  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$  (1189) с выходом до 93 % [584]. Подобная реакция хлорида циклогексилтрифенилфосфония с 2-сульфобензойной кислотой сопровождалась синтезом 2-карбоксибензолсульфоната циклогексилтрифенилфосфония (1190) с выходом 92 %. Особенности строения комплексов установлены методом РСА. Показано, что в катионах органилтрифенилфосфония атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию, а для аренсульфонатных анионов наблюдается обычная геометрия с тетраэдрическим атомом серы.

Реакцией эквимольных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфовыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{OH}-4)(\text{I}-7)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1191),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)][\text{Br}]$  (1192) [585]. Особенности строения комплексов установлены методом РСА. Кристаллы состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. В кристалле комплекса 1192 присутствуют также анионы  $\text{Br}^-$ . Длины связей  $\text{P}-\text{C}$  варьируют в интервале 1,779(3)–1,815(4) Å. Валентные углы  $\text{CPC}$  принимают значения 104,33(15)–112,00(10)°. Расстояния  $\text{S}-\text{O}$  изменяются в пределах 1,4397(18)–1,4576(19) Å.

*Бис*(3,4-дифторбензоат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (1193) и *бис*(бензолсульфонат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (1194) получены по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и 3,4-дифторбензойной/бензолсульфоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире [586]. По данным РСА кристаллы состоят из тригонально-бипирамидальных молекул с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$  варьируют в интервале 2,093(2)–2,125(3) Å, валентные углы  $\text{OSbO}$  принимают значения 176,63(6) и 174,52(10)° соответственно. Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  в 1193 (2,1106(17) и 2,1149(17) Å) короче, чем в 1194 (2,128(2) и 2,128(2) Å). Внутримолекулярные контакты  $\text{Sb} \cdots \text{O}$  в 1193 (3,162(2) и 3,257(2) Å) значительно меньше, чем в 1194 (3,617(2) и 3,617(2) Å), и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å).

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получен гидрат *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,4})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1195) [587]. По данным рентгеноструктурного анализа атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол  $\text{OBiO}$  равен 171,58(12)°, сумма углов  $\text{CBiC}$  в экваториальной плоскости составляет 360°. Длины аксиальных связей  $\text{Bi}-\text{O}$  равны 2,274(3) Å и 2,284(3) Å; интервал изменения длин экваториальных связей  $\text{Bi}-\text{C}$  составляет 2,188(5)–2,209(4) Å. В структуре гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов; расстояния  $\text{Bi} \cdots \text{O}=\text{S}$  составляют 3,178(10) и 3,261(10) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). Молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода из сульфонатных лигандов ( $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$  2,50 Å).

По реакции диiodодицианоаурата калия с хлоридом тетрафенилстибония синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (1196) [588]. Согласно данным РСА диiodодицианоаурат тетрафенилстибония имеет ионное строение и состоит из тетрафенилстибониевых катионов с практически неискаженной тетраэдрической геометрией атома сурьмы (углы  $\text{CSbC}$  изменяются в интервале 102,2(3)–119,8(2)°; расстояния  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют 2,087(6)–2,099(6) Å) и двух типов кристаллографически независимых практически неискаженных плоско-квадратных диiodодицианоауратных анионов (*транс*- и *цис*-углы близки к 180 и 90° соответственно; расстояния  $\text{Au}-\text{I}$  и  $\text{Au}-\text{C}$  равны 2,5863(13), 2,6071(15) Å и 1,986(8), 1,991(7) Å соответственно). Кристаллическая организация

в кристалле обусловлена межмолекулярными водородными связями  $C-H \cdots N \equiv C$  (2,54, 2,55 Å) и  $C-H \cdots I-Au$  (3,16 Å), а также контактами  $Sb \cdots N \equiv C$  длиной 3,30 Å.

Впервые исследована гетероциклизация S-алкенильных производных 1-метилимидазол-2-тиола (1-метил-2-пренилсульфанилимидазола (**1197**), 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола (**1198**) и 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола (**1199**) под действием йода (йодциклизация) в различных растворителях (хлороформ, дихлорметан, ледяная уксусная кислота) и при варьировании соотношения субстрата и йода (1:1, 1:2) [589]. Установлено, что независимо от условий реакций взаимодействие с йодом соединений протекает региоселективно, сопровождается линейным аннелированием тиазиниевого цикла и образованием бициклической конденсированной гетероциклической системы. В результате синтезированы новые йодсодержащие имидазо[2,1-b][1,3]тиазиниевые, строение которых доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . Методом РСА однозначно установлены и охарактеризованы структуры полийодида и трийодида.

Описана кристаллическая структура трех органических солей 2,4,6-трийод-3-аминобензойной кислоты с  $\gamma$ -пиколином ( $\gamma$ -Pic), диметиламином и 7-метилхинолином (7MQuin)  $\gamma$ -Pic(TrilABA)  $\cdot$  (HTrilABA)  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O (**1200**) H<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>(TrilABA)  $\cdot$  (HTrilABA) (**1201**) и 7MQuin(TrilABA)  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O (**1202**), а также моногидрата трииодаминобензойной кислоты HTrilABA  $\cdot$  H<sub>2</sub>O (**1203**), особенности строения установлены методом РСА [590]. Кристаллическая структура двух солей и моногидрата трииодаминобензойной кислоты отличается как доминированием водородных связей, так и наличием множества галогенных связей.

На основании данных рентгеноструктурного анализа ряда диоксиматов триарилсурьмы  $Ar_3Sb(ON=CHR)_2$  проведено сравнительное описание их молекулярных структур и установление особенностей строения [591]. В молекулах диоксиматов триарилсурьмы наблюдаются внутримолекулярные контакты  $Sb \cdots N$  (2,728(4)–2,900(6) Å), которые иногда меньше примерно на 1 Å суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,61 Å). Сокращенное расстояние  $Sb \cdots N$  не сопровождается ожидаемым удлинением связей N–O в иминокси-группе и не зависит от длин связей Sb–O. Однако укорочение расстояний  $Sb \cdots N$  коррелирует с уменьшением валентного угла NOSb. В структурах, содержащих метоксигруппы в арильных лигандах при атоме сурьмы, наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия типа  $Sb \cdots OMe$ . В диоксиматах триарилсурьмы, содержащих разные арильные лиганды при атоме сурьмы, но одинаковые оксиматные зависимости геометрических параметров координационного узла  $[SbO_2C_3]$  от природы арильных лигандов не наблюдается, но в некоторых структурах имеет место закономерное удлинение внутримолекулярных расстояний  $Sb \cdots N$ . Впервые в программе Solid-G для диоксиматов триарилсурьмы проведена количественная оценка степени заполнения координационного пространства атома сурьмы в модели телесных углов лигандов (G-параметр) с учетом геометрии молекул в кристаллическом состоянии по результатам РСА, который составил 80,19–85,70 %. Максимальное насыщение координационной сферы (90,93) имеет место в структуре, где наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия  $Sb \cdots OMe$ . В бис( $\mu_3$ -2-оксибензальдоксимато-*O, O', N*)-(μ<sub>2</sub>-оксо)-тетраарил)дисурьме, где 2-гидроксibenзальдоксиматный лиганд является тридентатным мостиковым, а атомы сурьмы гексакоординированы, степень заполнения координационного пространства превышает 90 %.

Взаимодействием трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен с выходом 12 % 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы (**1204**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [592]. По данным РСА, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатной группы в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbO составляет 177,90(5)°. Сумма экваториальных углов CSbC равна 357,04(9)°, расстояния Sb–C<sub>экв</sub> (2,119(2), 2,124(2), 2,126(2) Å) значительно короче длин связей Sb–C<sub>акс</sub> (2,164(2) Å) и Sb–O (2,2799(18) Å). Организация молекул в кристалле соединения обусловлена водородными связями и  $CN \cdots \pi$ -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов.

Пентафенилсурьма взаимодействует с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и кумарин-3-карбоновой кислотами в бензоле при комнатной температуре с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы  $Ph_4SbOC(O)R$ , R = C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N (**1205**), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (**1206**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [593]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах **1211**

и **1206** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными заместителями в экваториальной плоскости, аксиальные углы CSbO составляют  $175,85(7)^\circ$  и  $177,6(6)^\circ$ , суммы углов между экваториальными связями равны  $356,31(8)^\circ$  и  $356,5(6)^\circ$ . Экваториальные связи Sb–C ( $2,112(2)$ – $2,125(2)$  Å для **1205** и  $2,128(16)$ – $2,131(16)$  Å для **1206** короче аксиальной ( $2,174(2)$  Å для **1205** и  $2,224(12)$  Å для **1206**. Длины связей Sb–O ( $2,2793(18)$  Å в **1205** и  $2,204(13)$  Å в **1206**) превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Установлено, что геометрические характеристики молекулы свободной кумарин-3-карбоновой кислоты и остатка кислоты, входящего в комплекс **1206**, существенно различаются.

По данным рентгеноструктурного анализа, атомы висмута в двух молекулах  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  имеют искаженную тригональную координацию с неподеленной электронной парой на атоме металла [594]. Длины связей Bi–C изменяются в интервале  $2,246(5)$ – $2,260(5)$  Å, углы CBiC  $92,56(16)$ – $95,24(15)^\circ$ . В сольвате *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом (**1207**) атом висмута имеет аналогичную координацию. Длины связей Bi–C ( $2,253(3)$ – $2,267(3)$  Å) длиннее связей в  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  из-за присутствия внутримолекулярных контактов  $\text{Bi}\cdots\text{O}$  ( $3,09$ ,  $3,08$ ,  $3,05$  Å). Несмотря на увеличение объема 2-метокси-5-хлорфенильных лигандов, значения углов CBiC ( $90,26(12)$ – $92,96(12)^\circ$ ) заметно меньше.

Из бромидов алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в воде получены и структурно охарактеризованы ионные 2,4-динитробензолсульфонаты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$  (Alk =  $\text{C}_3\text{H}_5$ -*cyclo* (**1208**),  $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (**1209**),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (**1210**),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (**1211**)) [595]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, сульфонатные анионы обладают обычной геометрией с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C изменяются в интервале  $1,768(3)$ – $1,830(3)$  Å; валентные углы CPC принимают значения  $105,54(9)$ – $112,42(9)^\circ$ . В аренсульфонатных анионах комплексов расстояния S–C близки между собой ( $1,794(2)$ – $1,807(3)$  Å), связи S–O практически выровнены [ $1,363(4)$ – $1,495(4)$  Å]. Структурная организация в комплексах в основном обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа  $\text{O}\cdots\text{H}$   $2,31$ – $2,71$  Å (**1208**),  $2,35$ – $2,64$  Å (**1209**),  $2,38$ – $2,70$  Å (**1210**),  $2,24$ – $2,90$  Å (**1211**).

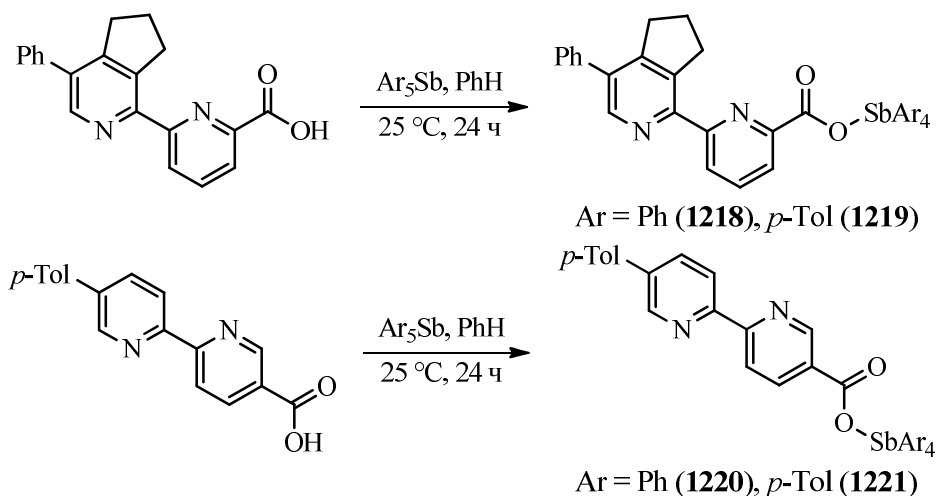
Строение иодида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута  $(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiI}$  (**1212**), полученного из триарилвисмута и иодистоводородной кислоты, доказано методом рентгеноструктурного анализа [596]. По данным РСА кристаллы **1212** полимерного строения, состоящие из тригонально-бипирамидальных молекул  $\text{Ag}_2\text{BiI}$ , связанные между собой мостиковыми атомами иода (аксиальные углы IBiI составляют  $174,7^\circ$ ). В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (CBiC  $95,1(16)^\circ$ ) и свободная электронная пара. Длины связей Bi–C составляют  $2,215(13)$  и  $2,234(14)$  Å; валентные углы IBiC равны  $86,2(4)$ – $92,5(4)^\circ$ . Наименьшие межмолекулярные расстояния  $\text{F}\cdots\text{F}$  ( $2,9(6)$  Å) значительно превышают сумму двух вандер-ваальсовых радиусов атомов фтора ( $2,7$  Å).

В обзоре [597] приведены научные достижения Челябинской школы химиков-элементооргаников с 2011 года по настоящее время.

Взаимодействием хлоридов ацетонилтрифенилфосфония и 2-бутен-1,4-*бис*(трифенилфосфония) с азотной кислотой синтезированы алкилтрифенилфосфониевые нитраты  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  (**1213**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1214**) соответственно. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [598]. По данным РСА, нитрат ацетонилтрифенилфосфония (**1213**) и гидрат нитрата (2-бутен-1,4-*бис*(трифенилфосфония) (**1214**) имеют ионное строение и состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы CPC варьируются в пределах  $104,99(11)$ – $112,25(12)^\circ$  для **1213** и  $107,61(11)$ – $111,28(11)^\circ$  для **1214**; расстояния P–C составляют  $1,792(3)$ – $1,802(3)$  Å и  $1,792(2)$ – $1,815(2)$  Å соответственно) и плоских тригональных нитрат-анионов (суммы углов ONO равны  $359,5^\circ$  и  $360^\circ$  соответственно).

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение трех биядерных арильных соединений сурьмы  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  (Ar = Ph, X = Cl (**1215**), Ar = Ph, X =  $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{Cl}-2)(\text{F}-4)$  (**1216**), Ar =  $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ , X =  $\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  (**1217**)) [599].

В работе [600] впервые синтезированы карбоксилаты тетраарилсурьмы на основе 5-карбоксильных и 6-карбоксильных 2,2'-бипиридинов **1218–1221**:



Структура соединения **1221** подтверждена методом РСА. Показано, что карбоксильная группа участвует в координации катиона сурьмы(V), а бипиридиновый фрагмент – нет. Противоопухолевая активность новых комплексов оценена методом молекулярного докинга, определены наиболее вероятные мишени. Показано, что сродство лигандов к ним выше, чем к соответствующим комплексам. Наилучшие результаты получены для комплекса **1219**; его ингибирование VEGFR2 на 74 % эффективнее по сравнению с нативным лигандом. Кроме того, изучены первичные фотофизические свойства новых карбоксилатов в растворах ацетонитрила. Было показано, что значения квантового выхода люминесценции сильно зависят от положения карбоксильной группы: для 5-замещенных соединений они достигают 65,0 %, тогда как для 6-замещенных имеют крайне низкое значение (< 0,1 %). При этом максимумы поглощения и излучения находятся в диапазонах 300–314 нм и 364–403 нм соответственно.

Новые 2-(ди)метокситиенилзамещенные лиганды серии 2,2'-бипиридина, содержащие различные ароматические заместители в положении С3, были получены с выходом до 90 % [601]. Для синтеза целевых соединений использовалась методология «1,2,4-триазины», включающая реакцию  $S_N^H$  в 1,2,4-триазине с последующей аза-реакцией Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном. При проведении реакции Дильса-Альдера в автоклаве наблюдалась неожиданная реакция деметилирования, приводящая к образованию оксо-тиенилзамещенных продуктов. На основе идентифицированных побочных продуктов предложен механизм произошедшей реакции. Также были проведены предварительные исследования фотофизических и координационных свойств полученных соединений. В частности, была продемонстрирована возможность получения комплекса платины(II) с продуктом деметилирования.

В работе [602] прогностические модели машинного обучения chemosophia.com были использованы для прогнозирования биоактивности синтезированных комплексов платины(IV) против различных заболеваний и медицинских состояний. Разработаны и валидированы две новые модели QSAR, основанные на алгоритме BiS, способные прогнозировать активность против вируса SARS-CoV и его РНК-зависимой РНК-полимеразы. Внутренняя прогностическая способность моделей QSAR была проверена с помощью 10-кратной перекрестной валидации, показав коэффициент детерминации  $R^2$  от 0,863 до 0,903. Для серии из восемнадцати комплексов платины(IV) было предсказано 38 различных видов активности, от антиоксидантной, антибактериальной и противовирусной до потенциальной противовоспалительной, антиаритмической и противомаларийной активности.

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти биядерных арильных соединений сурьмы  $(Ar_3SbX)_2O$  ( $Ar = 3-FC_6H_4$ ,  $X = OC(O)CF_2Br$  (**1222**),  $Ar = 4-FC_6H_4$ ,  $X = OC_6H_2Br_3-2,4,6 \cdot \frac{1}{2}(n-C_8H_{18})$  (**1223**),  $Ar = 4-MeC_6H_4$ ,  $X = OC(O)CH_2Cl$  (**1224**),  $Ar = 4-MeC_6H_4$ ,  $X = OC(O)CH_2Br$  (**1225**),  $Ar = Ph$ ,  $X = OC(O)C_6HF_4$  (**1226**)) [603].

Продуктом реакции гексахлороплатиноводородной кислоты с 2,2'-бипиридином (bipy) в смеси вода–ацетонитрил при комнатной температуре является гексахлороплатинат(IV) 2,2'-бипиридиния [bipy · H][PtCl<sub>6</sub>] (**1227**) [604]. В тех же условиях гексахлороплатиноводородная кислота протонирует 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновую кислоту по атому азота с образованием кристаллогидрата [C<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>30</sub> · H][PtCl<sub>6</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**1228**). Новые комплексы с гексахлороплатинат-анионами охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Центросимметричные анионы [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в комплексах **1227** и **1228** по геометрическим характеристикам мало отличаются друг от друга (связи Pt–Cl 2,3211(9)–2,3340(8) Å, углы ClPtCl 89,71(3)°–90,31(3)°). Катионом **1227** является протонированная по одному из атомов азота молекула 2,2'-бипиридина со слабой внутримолекулярной водородной связью N–H...N (2,20 Å). В комплексе **1228** катион представляет собой протонированную по атому азота гетероцикла 1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-карбоновую кислоту. В кристалле **1227** наблюдаются короткие контакты, которые обусловлены слабыми межмолекулярными связями типа N–H...Cl (2,69 Å) и C–H...Cl (2,85–2,94 Å), при этом каждый анион имеет в ближнем окружении восемь катионов, а каждый катион – четыре аниона. В кристалле **1228** можно выделить структурные единицы в виде цепочек, в которых анион образует водородные связи O–H...Cl (2,34 Å) через карбоксильные группы с двумя катионами, связанными с молекулами воды через протонированный атом азота N–H...O (1,91 Å). Между собой цепочки связаны более слабыми взаимодействиями, среди которых можно выделить водородные связи O–H...Cl (2,54 и 2,77 Å) между молекулами воды и анионами.

Взаимодействием три(*n*-толил)висмута с хлоруксусной и 2,5-дифторбензойной кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида синтезированы и структурно охарактеризованы дикарбоксилаты три(*n*-толил)висмута, которые после перекристаллизации из толуола выделены в виде *p*-Tol<sub>3</sub>Bi[OC(O)CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (**1229**) и сольвата *p*-Tol<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · TolH (**1230**) [605]. Из данных РСА следует, что атомы висмута в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксигрупп в аксиальных положениях (OBiO 170,91(6)° и 170,49(15)° соответственно; Bi–O 2,2875(19) Å, 2,292(2) Å для **1229** и 2,262(3) Å, 2,317(3) Å для **1230**) и экваториальными толильными лигандами (Bi–C 2,188(3)–2,210(2) Å для **1229** и 2,198(4)–2,219(4) Å для **1230**). Присутствие координационной связи центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода (Bi...O=C 2,991(3) Å, 2,997(3) Å в **1229** и 2,879(3) Å, 2,922(3) Å в **1230**) позволяет говорить об увеличении КЧ атома висмута до 7. В структурах максимальный экваториальный угол со стороны контакта Bi...O=C (139,21(9)° и 142,18(15)°) значительно больше двух других экваториальных углов.

Аренсульфонаты тетраорганилфосфония [Ph<sub>3</sub>Pt][OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6] (**1231**), [Ph<sub>3</sub>Pt][OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>](COOH-2)] (**1232**), [Me<sub>4</sub>P][OSO<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>C(OH-1)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4] (**1233**), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C≡CH][OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH-4)(COOH-3)] (**1234**) получены по реакции замещения из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот в воде с выходом до 90 % [606]. Строение комплексов доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА кристаллы комплексов имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов.

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилвисмута с мезитиленсульфоновой, нафталин-1-сульфоновой, (1*S*)-(+)-камфора-10-сульфоновой и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислотой (1:1 мольн.) в эфире синтезированы соответствующие аренсульфонаты дифенилвисмута и структурно охарактеризованы мезитиленсульфонат дифенилвисмута (**1235**) и нафталин-1-сульфонат дифенилвисмута (**1236**), представляющие собой координационные полимеры, в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода сульфонатных групп в аксиальных положениях (Bi–O 2,404(4), 2,500(4) Å для **1235** и 2,398(14)–2,435(13) Å для **1236**) и атомами углерода фенильных заместителей в экваториальных (Bi–C 2,221(18)–2,250(18) Å) [607]. Третье положение в экваториальной плоскости занимает неподеленная электронная пара.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и бис(3-фторфенилацетат)трифенилсурьмы в бензоле получен с выходом 92 % 3-фторфенилацетат тетрафенилсурьмы (**1237**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [608]. По данным РСА атомы сурьмы в соединении имеют искаженную

тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатной группы в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbO составляет  $175,9(2)^\circ$ . Сумма экваториальных углов CSbC равна  $357,1(9)^\circ$ , расстояния Sb–С<sub>э</sub> (2,109(7), 2,117(5), 2,146(5) Å) значительно короче длин связей Sb–С<sub>акс</sub> (2,194(7) Å) и Sb–O (2,244(4) Å). Организация молекул в кристалле соединения **1237** обусловлена водородными связями и СН $\cdots$ π-взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов.

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2022 г., систематизированы и описаны методы получения, особенности строения и некоторые реакции органических соединений свинца [609] и германия [610]. Кроме того, рассмотрены примеры их возможного практического применения.

Взаимодействием бромидов бензил- и (4-карбоксибутил)трифенилфосфония с азотной кислотой синтезированы комплексы фосфора [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph]NO<sub>3</sub> (**1238**) и [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH]NO<sub>3</sub> (**1239**) соответственно [611]. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, нитрат бензилтрифенилфосфония (**1238**) и нитрат (4-карбоксибутил)трифенилфосфония (**1239**) имеют ионное строение и состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы СРС варьируются в пределах  $107,10(8)$ – $111,56(10)^\circ$  для **1238** и  $107,62(10)$ – $111,99(16)^\circ$  для **1239**; расстояния Р–С составляют 1,791(2)–1,803(2) Å и 1,786(4)–1,803(4) Å соответственно) и плоских тригональных нитрат-анионов (суммы углов ONO равны  $359,6^\circ$  и  $360^\circ$ ). Структурная организация в кристалле **1238** обусловлена межкатионными водородными связями С–Н $\cdots$ О–NO<sub>2</sub> (2,24–2,61 Å). Кристалл **1239**, кроме взаимодействий С–Н $\cdots$ О–NO<sub>2</sub> (2,12–2,72 Å), также содержит контакты О–Н $\cdots$ О–NO<sub>2</sub> (2,12 и 2,42 Å), С–Н $\cdots$ О=C (2,63 Å) и С–Н $\cdots$ NO<sub>3</sub> (2,60 Å).

Взаимодействием три(*n*-толил)сурьмы с 2-сульфобензойной кислотой в эфире в присутствии пероксида водорода в эфире синтезирован бис(2-карбоксибензолсульфонат) три(*n*-толил)сурьмы *p*-Tol<sub>3</sub>Sb[OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)-2]<sub>2</sub> (**1240**) [612]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с толильными заместителями в экваториальной плоскости и аренсульфонатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял  $177,96(12)^\circ$ . Молекулы в кристалле **1240** имеют собственную (некристаллографическую) симметрию C<sub>2</sub>. Аренсульфонатные заместители находятся по одну сторону от аксиальной оси О–Sb–О и их арильные группы образуют «стопку» с толильными заместителями. В кристалле присутствуют контакты центрального атома с атомами кислорода аренсульфонатных групп (3,639(9) Å), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и S (3,7 Å). В кристалле молекулы объединяются в димеры при помощи водородных связей между карбонильными атомами кислорода и атомами водорода соседних карбоксильных групп (расстояния С=О $\cdots$ НОС(О) составляют 1,85 Å).

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти органических и элементоорганических соединений: (Ph<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (**1241**), *p*-Tol<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Cl-2)(F-4) (**1242**), Ph<sub>4</sub>SbOC(O)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OSbPh<sub>4</sub> · PhH (**1243**), [Ph<sub>4</sub>Sb(DMSO-*O*)] [PdBr<sub>3</sub>(DMSO-*S*)] (**1244**) [Ph<sub>3</sub>PAm]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>8</sub>] · (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe) (**1245**) [613].

Взаимодействием *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен с выходом 34 % 2,4-диметилбензолсульфонат *тетракис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**1246**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [614]. По данным РСА, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода сульфонатной группы в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbO составляет  $174,08(18)^\circ$ . Сумма экваториальных углов CSbC равна  $352,8(2)^\circ$ , расстояния Sb–С<sub>э</sub> (2,121(6), 2,121(6), 2,122(6) Å) значительно короче длины связи Sb–С<sub>акс</sub> (2,129(7) Å) и Sb–O (2,463(4) Å).

Строение сольвата бис(2,5-дифторбензоата) *трис*[(2-метокси)(5-бромфенил)сурьмы] [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · ½PhH · ½(*n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) (**1247**) и бис(2-фуранкарбоксилата) три(*n*-толил)сурьмы (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub> (**1248**), полученных по реакции окислительно-присоединения из триарилсурьмы и 2,5-дифторбензойной, 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире, установлено методом рентгеноструктурно-

го анализа [615]. По данным РСА, кристаллы **1247** состоят из тригонально-бипирамидальных молекул с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,106(5)–2,112(5) Å для **1247** и ниже, чем в **1248** 2,1108(18)–2,119(2) Å; валентные углы OSbO принимают значения 179,06(14)° и 177,07(4)° соответственно. Расстояния Sb–O в **1247** (2,095(4) и 2,105(4) Å) короче, чем в **1248** (2,1394(14) и 2,1566(14) Å). Внутримолекулярные контакты Sb···O между центральным атомом металла и карбонильным атомом кислорода в **1247** (3,113(6) и 3,130(6) Å) значительно больше, чем в **1248** (2,771(5) и 2,818(5) Å) и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å). Кроме того, в кристалле **1247** присутствуют короткие контакты между атомом сурьмы и атомом кислорода метоксигрупп (3,067(6), 3,166(6), 3,221(6) Å).

На основании данных рентгеноструктурного анализа сорока дикарбоксилатов триарилсурьмы и семи  $\mu_2$ -оксо-бис[(карбоксилато)триарилсурьмы] впервые была проведена количественная оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в модели телесных углов лигандов для выявления взаимосвязи степени заполнения координационного пространства (G-параметр) с наличием внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к искажению геометрических характеристик молекул [616]. G-параметр для молекул дикарбоксилатов триарилсурьмы варьирует в пределах 80,19–94,90 %. Наиболее характерны значения G-параметра от 86 до 88,5 %. Максимально насыщенные координационные сферы центрального атома (более 90 %) обнаружены для соединений, содержащих метоксигруппы в арильных лигандах, которые координируют на атом сурьмы атомами кислорода. Высокие значения G-параметра (89,41–91,34 %) имеют структуры, в которых насыщение координационной сферы обусловлено сильными невалентными взаимодействиями Sb···O(=C) (2,543(1)–2,856(6) Å). Стерическая перегруженность приводит к искажению геометрических характеристик молекул, в частности, к увеличению одного из экваториальных углов CSbC до 159,3(1)°. В соединениях общей формулы  $[\text{Ar}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{R}]_2\text{O}$  параметр G варьирует в пределах 86,95–91,05 %, что на 2–4 % больше, чем в дикарбоксилатах триарилсурьмы с аналогичными карбоксилатными лигандами. Параметр G для молекул с линейным строением центрального фрагмента Sb–O–Sb в среднем меньше, чем с угловым.

Взаимодействием *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы и карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1) в эфире при комнатной температуре синтезированы и структурно охарактеризованы после перекристаллизации из толуола дикарбоксилаты *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}]_2$  (**1249**),  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,5}]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{ToIH}$  (**1250**) [617]. Из данных РСА следует, что кристаллы **1249** и **1250** состоят из молекул с тригонально-бипирамидальной координацией атома сурьмы с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (в кристалле **1250** присутствуют также сольватные молекулы толуола). Углы OSbO в **1249** и **1250** составляют 172,78(12)° и 175,51(8)°, длины экваториальных связей Sb–C 2,111(5)–2,130(5), 2,108(3)–2,126(3) Å и аксиальных Sb–O 2,096(4), 2,133(4) Å; 2,099(3), 2,121(3) Å соответственно. В связи с бидентатным характером карбоксилатных лигандов в структурах **1249** и **1250** имеют место внутримолекулярные контакты между атомами Sb и O карбонильных групп (3,056(5), 3,070(5) Å и 3,129(4), 3,129(4) Å). Формирование внутримолекулярных контактов Sb···O(=C) осуществляется внутри двух разных экваториальных углов CSbC, вследствие чего экваториальные углы CSbC несколько отличаются между собой (108,44(19)–129,16(19)° для **1249**; 112,46(12)–123,88(11)° для **1250**). Кроме того, в молекулах **1249** и **1250** присутствуют внутримолекулярные контакты Sb···OMe, составляющие 3,043(6)–3,172(6)° и 3,097(4)–3,189(4)° соответственно, поэтому можно считать, что координационное число центрального атома металла увеличивается до КЧ = 10.

Окисление *трис*(2-метоксифенил)сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновой кислоты в тетрагидрофуране или диэтиловом эфире приводит к образованию бис(хлорацетата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы  $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$  (**1251**), бис(2-метоксибензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы  $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMe-2})]_2$  (**1252**), бис(2,3-дифторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}]_2$  (**1253**) и сольвата бис(пентафторбензоата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1254**) [618]. Соединения, выделенные после перекристаллизации из смеси бензол–октан в виде монокристаллов, охарактеризованы методами ИК-

спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектрах присутствуют полосы, характеризующие колебания карбонильных групп ( $1697, 1624, 1655, 1668 \text{ см}^{-1}$ ), фрагмента  $\text{SbC}_3$  ( $440\text{--}447 \text{ см}^{-1}$ ), связей  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$  ( $575\text{--}536 \text{ см}^{-1}$ ) соответственно. По данным РСА в тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния  $\text{Sb}\text{--}\text{C}$  составляют для **1251**  $2,0966(17)\text{--}2,1194(18) \text{ \AA}$ , для **1252**  $2,104(2)\text{--}2,126(2) \text{ \AA}$ , для **1253**  $2,0889(19)\text{--}2,1134(19) \text{ \AA}$  и для **1254**  $2,109(2)\text{--}2,123(2) \text{ \AA}$ ; валентные углы  $\text{OSbO}$  принимают значения  $175,15(5)^\circ$ ,  $171,42(6)^\circ$ ,  $176,97(6)^\circ$  и  $164,47(6)^\circ$  соответственно. Расстояния  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$  в **1251** ( $2,1088(15)$  и  $2,1269(15) \text{ \AA}$ ) сопоставимы с наблюдаемыми в **1252** ( $2,1137(17)$  и  $2,1232(18) \text{ \AA}$ ), в **1253** ( $2,0880(14)$  и  $2,1063(14) \text{ \AA}$ ) и несколько отличными для **1254** ( $2,1035(17)$  и  $2,1460(17) \text{ \AA}$ ). Сольватные молекулы бензола в **1254** связывают собой соседние молекулы дикарбоксилатов (расстояния  $\text{C}\cdots\text{H}$  и  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  равны  $2,84 \text{ \AA}$  и  $3,06 \text{ \AA}$ , что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров). Атом сурьмы координирует карбонильные атомы кислорода со стороны малых экваториальных углов ( $115,31(9)^\circ$  и  $119,59(9)^\circ$ ), при этом внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  составляют  $3,374(3)$  и  $3,296(3) \text{ \AA}$ , что больше внутримолекулярных контактов  $\text{Sb}\cdots\text{OMe}$  ( $3,079\text{--}3,172 \text{ \AA}$ ). Отметим, что подобное различие внутримолекулярных контактов  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  и  $\text{Sb}\cdots\text{OMe}$  наблюдается и в первых трех молекулах комплексов ( $3,296(3)$ ,  $3,374(3) \text{ \AA}$  и  $3,102\text{--}3,167 \text{ \AA}$  для **1251**,  $3,010(3)$ ,  $3,164(3) \text{ \AA}$  и  $3,058\text{--}3,202 \text{ \AA}$  для **1252** и  $3,190(3)$ ,  $3,233(3) \text{ \AA}$  и  $3,056\text{--}3,120 \text{ \AA}$  для **1253**). Внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  между центральным атомом металла и карбонильным атомом кислорода наибольшие в **1251** и **1254**, что можно объяснить присутствием электроноакцепторных карбоксилатных лигандов.

Дефицит справочной информации, посвященной синтезу элементоорганических соединений, сокращает возможности всестороннего изучения этой темы. Данная проблема ранее поднималась В.В. Шарутиным и В.С. Сенчуриным в монографии «Именные реакции в химии элементоорганических соединений», однако с ее выхода прошло уже более 15 лет. С целью восполнения возникшего за данный промежуток времени пробела, в обзоре [619] описаны случаи практического использования органических и элементоорганических соединений: реакции Брейланта, Никола-са, Ферье, Форбрюггена, Арбузова–Михаэлиса, Атертона–Тодда, Бирума–Олекишина, Петасиса, Ройхута–Курье, Чана–Эванса–Эма, Кинугасы, Лу, Посона–Кханда, Раутенштрауха, Кори-Зеебаха, Кухтина–Рамиреса, Грико–Шарплесса, Худерлика–Петерсона, Цвайфеля, Дойля–Кирмсе, МакКенны, Соаи, Трофимова–Гусаровой–Малышевой и некоторых других. Для полноты в работе приведены типовые схемы, предполагаемые механизмы, а также, по возможности, границы их применимости и недостатки. Реакции условно поделены на группы, согласно их типу и особенностям протекания.

Аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]$  (**1255**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo})][\text{OSO}_2(1\text{-Naphth})]$  (**1256**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me}_3\text{-2,4,6})]$  (**1257**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]$  (**1258**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})(\text{COOH-3})]$  (**1259**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}_2\text{-2,5})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1260**) получены по реакции замещения из галогенидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот в воде с выходом до 90 % [620]. Строение комплексов доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА кристаллы комплексов **1255–1260** имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов, кристалл **1260** также содержит гидратные молекулы воды.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами в бензоле синтезированы и структурно охарактеризованы карбоксилаты тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R}=\text{CHF}_2$  (**1261**),  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (**1262**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$  (**1263**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-3}$  (**1264**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$  (**1265**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$  (**1266**),  $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$  (**1267**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**1268**), в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксигрупп в аксиальном положении [621]. Присутствие координационной связи центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода позволяет говорить об увеличении координационного числа атома сурьмы до 6. Анализ структурных данных карбоксилатов тетрафенилсурьмы показывает, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул проявляется в разной степени.

Три(*n*-толил)сурьма реагирует с нитратом серебра в смеси метанол/ацетонитрил при комнатной температуре как в мольном соотношении 3:1, так и 4:1 с образованием ионного комплекса  $[(p\text{-Tol}_3\text{Sb})_4\text{Ag}][\text{NO}_3]$  (**1269**). Продуктом реакции трифенилсурьмы с нитратом серебра в тех же

условиях является нитрато[*трис*(трифенилстибин)серебро]  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$  (**1270**) независимо от их мольного соотношения [622]. Попытка заместить в комплексе  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$  нитратный лиганд на карбоксилатный при действии 2-метоксибензойной кислоты (мольное соотношение 1:1) и добавлении триэтиламина привела к кристаллизации из реакционной смеси аддукта состава  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2) \cdot (\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**1271**) с выходом 84 %. Комплексы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атомы Ag и Sb в комплексах имеют искаженную в разной степени тетраэдрическую координацию с углами между связями, отклоняющимися от теоретического значения  $109,5^\circ$ . Средние расстояния Ag–Sb в **1269–1271** составляют 2,747, 2,732, 2,726 Å соответственно. Связи Sb–C варьируют в интервалах 2,128(3)–2,145(3) Å, 2,127(5)–2,147(5) Å, 2,124(6)–2,156(6) Å. В ионном соединении **1269** нитрат-анион плоский с наличием оси симметрии  $C_2$ , совпадающей с одной из связей N–O; связи O–N равны 1,148(6), 1,164(4) и 1,164(4) Å, валентные углы составляют  $110,4(7)^\circ$ ,  $124,8(4)^\circ$  и  $124,8(4)^\circ$ . В **1270** расстояние Ag–O равно 2,306(13) Å. В кристалле **1271** присутствует два одинаковых фрагмента  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}$ , в которых группы  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$  и  $\text{NO}_3$  имеют заселенность 50 %. Расстояния Ag–O с нитратной и карбоксилатной группами равны 2,263(14) и 2,352(18) Å соответственно. На каждый фрагмент приходится по одной молекуле сольватного метанола.

Окисление *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды и 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты приводит после перекристаллизации из толуола к образованию оксида *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы  $\{[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbO}\}_2$  (**1272**) и сольвата 2,5-диметилбензолсульфоната *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с толуолом  $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5]_2 \cdot \text{TolH}$  (**1273**) соответственно, которые были структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [623]. По данным РСА в двух типах кристаллографически независимых симметричных молекул centrosymmetric димера **1272** атомы сурьмы имеют искаженную квадратно-пирамидальную координацию с двумя атомами кислорода, соединяющими два атома сурьмы в единое целое. В тригонально-бипирамидальных молекулах **1273** атомы кислорода занимают аксиальные положения; в молекулах присутствуют слабые внутримолекулярные контакты между центральным атомом металла и кислородом сульфонатных групп  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SO}_2$  (3,360(18), 3,490(18) Å), которые располагаются относительно друг друга в *цис*-положении.

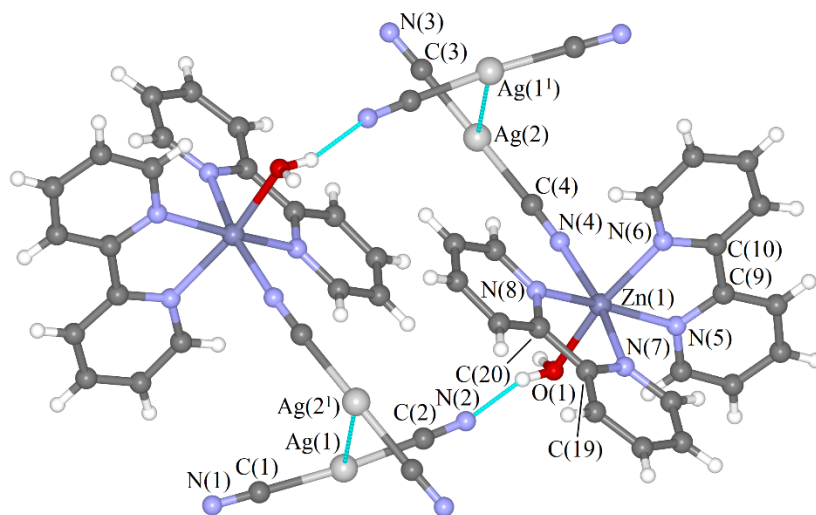
Окисление трифенилсурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы гидропероксидом кумила в присутствии 3-фторфенилуксусной, 2,5-дифторбензойной и бензолсульфоновой кислот соответственно приводит после перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол–октан к образованию *бис*(3-фторфенилацетата) трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3]_2$  (**1274**), *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2$  (**1275**) и сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы с бензолом  $[(2\text{-MeO})(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$  (**1276**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [624]. По данным РСА, в тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для **1274** 2,070(3)–2,215(3) Å, для **1275** 2,113(4)–2,121(4) Å и для **1276** 2,103(3)–2,110(3) Å; валентные углы OSbO принимают значения  $178,08(8)^\circ$ ,  $174,87(8)^\circ$  и  $176,96(7)^\circ$  соответственно. Расстояния Sb–O в **1276** (2,107(2) и 2,149(2) Å) сопоставимы с наблюдаемыми в **1275** (2,104(3) и 2,128(3) Å) и значительно выше, чем в **1274** (2,030(2) и 2,030(2) Å). Сольватная молекула бензола в **1276** разупорядочена по двум положениям, внутримолекулярные контакты  $\text{Sb} \cdots \text{O}$  между центральным атомом металла и атомом кислорода сульфогруппы (3,289(5) и 3,312(6) Å) значительно больше, чем аналогичные расстояния в дикарбоксилатах **1274** (2,847(5) и 2,847(5) Å) и **1275** (2,867(5) и 2,995(6) Å) и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å).

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилсурьмы, перфторпентановой и перфторгептановой кислот с *трет*-бутилгидропероксидом в эфире приводило к образованию соединений  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**1277**) и  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})(\text{CF}_3)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**1278**) с выходами 69 % и 98 % соответственно, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа [625]. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную

координацию с мостиковым атомом кислорода и монодентатным карбоксильным лигандом в аксиальных положениях.

Взаимодействием иодида метоксиметилтрифенилфосфония с трийодидом сурьмы в ацетоне получены ионные комплексы  $[\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3]_4[\text{Sb}_4\text{I}_{12}] \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (**1279**) (эквимольное соотношение исходных реагентов) и  $[\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}] \cdot 2\text{SbI}_3$  (**1280**) (мольное соотношение исходных реагентов 1:2), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [626]. По данным РСА атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами  $\text{CPC}$   $105,37(18)$ – $111,24(18)^\circ$ ,  $105,38(16)$ – $114,29(16)^\circ$  и длинами связей  $\text{P}-\text{C}$   $1,783(4)$ – $1,825(4)$  Å,  $1,772(4)$ – $1,814(3)$  Å в **1279** и **1280** соответственно. В анионах  $[\text{Sb}_4\text{I}_{12}]^{4-}$  и  $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$  атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы  $169,170(12)$ – $176,299(12)^\circ$  и  $168,158(10)$ – $176,794(10)^\circ$ . Связи  $\text{Sb}-\text{I}_{\text{мост}}$  ( $2,9203(6)$ – $2,3461(6)$  Å и  $2,8608(4)$ – $3,4052(8)$  Å) длиннее терминальных  $\text{Sb}-\text{I}_{\text{терм}}$  ( $2,8176(8)$ – $2,9179(8)$  Å и  $2,7653(4)$ – $1,8015(3)$  Å). В концевых группировках  $\text{SbI}_3$  аддукта **1280** атомы сурьмы имеют координацию тригональной бипирамиды, в экваториальных положениях которой, наряду с двумя атомами иода, располагается неподеленная электронная пара. Аксиальных положения занимают третий атом иода  $\text{SbI}_3$  ( $\text{Sb}-\text{I}_{\text{акс}}$   $2,7798(3)$  Å) и атом иода I аниона  $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$  ( $\text{Sb} \cdots \text{I}$   $3,4310(3)$  Å).

Взаимодействием диацетата цинка с этилендиамином, 2,2'-бипиридином и дицианоаргентатом калия получены комплексы  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**1281**) и  $[(\text{bipy})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**1282**), строение которых подтверждено методом рентгеноструктурного анализа [627]. Продукт **1281** имеет 1D координационно-полимерное строение и состоит из катионов цинка, окруженных двумя молекулами этилендиамина и двумя анионами  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  – мостикового типа; положительный заряд компенсируется свободными дицианоаргентатными анионами. В то же время катионы цинка в комплексе **1282** координированы двумя молекулами 2,2'-бипиридина, одним терминальным дицианоаргентат-анионом и молекулой воды; для компенсации положительного заряда также служит некоординированный анион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Строение димерного ассоциата  $\{[(\text{bipy})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_2$  (**1282**) представлено на рис. 15.



ных карбонильных групп. По данным РСА, комплекс **1283** имеет ионное строение и состоит из двух типов кристаллографически независимых тетрафенилфосфониевых катионов (а и б) с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы СРС варьируют в интервалах 106,28(16)–112,56(17)° (а), 106,15(16)–112,03(17)° (б), расстояния Р–С равны 1,782(3)–1,800(4) (а), 1,784(4)–1,794(3) Å (б)) и двух типов бензоатных анионов, в которых связи С–О составляют: 1,250(5) и 1,227(5) Å (а), 1,297(5) и 1,216(4) Å (б)). Валентные углы в анионах ОСО (а) и (б) равны 125,9(4) и 123,6(4)° соответственно. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты попарно связаны с бензоатными анионами водородными связями  $\text{COOH} \cdots \text{OC}(\text{O})\text{Ph}$  (1,375 и 1,395 Å).

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии гидропероксида кумила (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен с выходом 90 % дипропиолат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**1284**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [629]. По данным РСА, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных групп в аксиальных положениях. В структуре разупорядочены все лиганды. Аксиальный угол  $\text{CSbO}$  составляет 175,9(2)°. Сумма экваториальных углов  $\text{CSbC}$  равна 357,1(9)°, расстояния  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$  (2,109(7), 2,117(5), 2,146(5) Å) значительно короче длин связей  $\text{Sb}-\text{O}$  (2,244(4) Å). Организация молекул в кристалле **1284** обусловлена водородными связями  $\text{F} \cdots \text{H}$  (2,25 Å) и  $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов.

В обзоре литературы, опубликованной в 2024 г. [630], систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений сурьмы и примеры их возможного использования.

Производные триарилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$  (**1285**) и  $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{CHF}_2$  (**1286**),  $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$  (**1287**),  $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**1288**),  $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$  (**1289**)), полученные по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и фенола или карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире, были структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [631]. По данным РСА, в кристаллах комплексов атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Учитывая координацию карбонильных атомов кислорода карбоксильного лиганда с центральным атомом металла в соединениях, в которых расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{O}(\text{C})$  значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров, можно говорить об увеличении КЧ атома сурьмы до 7. В комплексах **1287** и **1289**, содержащих потенциальные координирующие центры (атомы кислорода метоксигрупп) в *орто*-положениях арильных заместителей, КЧ центрального атома металла увеличивается до 10.

По реакции дихлородицианоаурата калия с хлоридом цианометилтрифенилфосфония в качестве побочного продукта получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}\{\text{Cl}_{0,54}(\text{CN})_{0,46}\}\text{CN}]$  (**1290**) [632], строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА, цианоауратный комплекс **1290** имеет ионное строение и состоит из цианометилтрифенилфосфониевых катионов с практически неискаженной тетраэдрической геометрией атома фосфора и почти линейного аниона  $[\text{Au}(\text{CN})\text{X}]^-$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{CN}$  (разупорядочены как 0,54 $\text{Cl}$ :0,46 $\text{CN}$ ). В катионе углы СРС изменяются в интервале 106,1(2)–110,9(2)°; расстояния Р–С составляют 1,778(5)–1,813(5) Å. В анионе *транс*-углы близки к 180°; расстояния  $\text{Au}-\text{Cl}$  и  $\text{Au}-\text{C}$  равны 2,405(10) Å и 1,968(7), 2,049(19) Å соответственно. Кристаллическая организация соединения **1** обусловлена межионными водородными контактами  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$  (2,22–2,74 Å),  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}-\text{Au}$  (2,91 Å) и  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  (2,80 Å).

Из галогенида тетраорганилфосфония и дигалогенида палладия в присутствии соляной или бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моно- и биядерными анионами:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-4][\text{PdCl}_3(\text{DMSO}-S)]$  (**1291**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**1292**) и сольват  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3[\text{PdBr}_4][\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1293**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [633]. По данным РСА, атомы фосфора в трех кристаллографически независимых катионах **1291** имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС 106,6(8)–112,1(5)°, которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей Р–С (1,773(9)–1,811(16) Å). В трех кристаллографически независимых плоско-квадратных

анионах  $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO}-S)]^-$  длины связей Pd–Cl изменяются в интервалах 2,292(3)–2,318(3), а расстояния S–Pd (2,229(6)–2,261(2) Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å). *Цис*-углы  $\text{ClPdCl}$  (89,27(3)–90,38(3)°) практически не отличаются от теоретического значения; величины *транс*-углов  $\text{ClPdCl}$  (177,49(4)–178,39(4)°) и  $\text{SPdCl}$  (174,37(4)°–177,71(4)°) сравнимы между собой. Отклонения атомов палладия от плоскостей  $\text{Cl}_3\text{S}$  незначительны и составляют 0,064–0,066 Å. Структурная организация в кристалле комплекса **1291** сформирована межмолекулярными контактами Pd–Cl $\cdots$ H–C (2,62–2,95 Å) и CN $\cdots$ H–C (2,54–2,75 Å). Геометрические параметры катионов в комплексах **1292** и **1293** сравнимы с наблюдаемыми в комплексе **1291**. В кристалле **1292** присутствуют два типа кристаллографически независимых centrosymmetricheskikh биядерных анионов  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ , в которых атомы палладия связаны друг с другом посредством двух  $\mu_2$ -мостиковых атомов брома, причем расстояния Pd–Br<sub>мост</sub> (2,433(6)–2,460(6) Å) несколько короче терминальных связей Pd–Br<sub>терм</sub> (2,379(6)–2,399(6) Å).

Взаимодействием пентафенилсурьмы и пента(*n*-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой (мольн. соотношение 2:1) в толуоле и бензоле синтезированы биядерные производные  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$  (**1294**) и  $(p\text{-Tol})_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSb}(p\text{-Tol})_4 \cdot 2\text{PhH}$  (**1295**) с выходами 70 и 73 % соответственно [634]. Реакция пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой в бензоле приводит к образованию  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4 \cdot 3\text{PhH}$  (**1296**). По данным PCA, атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальном положении.

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилсурьмы и дифторбромуксусной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире при комнатной температуре синтезирована оксо-бис(дифторбромацетатотрифенилсурьма)  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2\text{O}$  (**1297**) [635]. В аналогичных условиях при мольном соотношении 1:2:1 образуется соответствующий дикарбоксилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$  (**1298**). Из данных PCA следует, что кристалл **1297** состоит из двух типов биядерных мостиковых молекул А и В, одна из которых – centrosymmetricheskaya (центр инверсии – мостиковый атом кислорода) имеет линейный фрагмент  $\text{SbO}_{\text{мост}}\text{Sb}$ , во второй молекуле аналогичный угол составляет 141,6(2)°, при этом длины связей Sb–O<sub>мост</sub> (1,9368(9)–1,971(4) Å) значительно короче терминальных связей Sb–O<sub>терм</sub> (2,209(5)–2,233(5) Å). Атомы сурьмы в **1297** и **1298** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ( $\text{OSbO}$  176,7(5)° Å для **1298**) и длинами экваториальных связей Sb–C 2,079(4)–2,108(6) Å. Если в линейной centrosymmetricheskoy молекуле **1297A** присутствуют координационные связи центрального атома металла с карбонильным атомом кислорода ( $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  3,450(9) Å), то в изогнутой молекуле **1297B** подобная координация наблюдается только с одной карбонильной группой (3,302(8) Å). Атомы сурьмы в centrosymmetricheskoy молекуле **1298** (центр инверсии – атом сурьмы) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях ( $\text{OSbO}$  176,7(5)°; Sb–O 2,100(11) Å) и экваториальными фенильными лигандами (Sb–C 2,097(16), 2,110(6) Å). В связи с бидентатным характером карбоксилатных лигандов в структуре **1298** имеют место внутримолекулярные контакты между атомами Sb и O карбонильных групп (3,174(7) Å). Формирование внутримолекулярных контактов  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  в **1298** осуществляется внутри двух разных экваториальных углов CSbC, вследствие чего экваториальные углы CSbC незначительно отличаются между собой (117,0(5), 121,5(2), 121,5(2)°).

Взаимодействием бромидов 2-оксипентилтрифенилфосфония, пропаргилтрифенилфосфония, бензилтрифенилфосфония, бромпропилтрифенилфосфония с бромидом серебра получены ионные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)\text{Br}_2\cdot 3,5][\text{Br}]$  (**1299**),  $[\text{Ph}_3\text{PCHBr}_2][\text{Br}] \cdot \text{DMSO}$  (**1300**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{Ag}_2\text{Br}_4]$  (**1301**),  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]_3[\text{Ag}_3\text{Br}_6]$  (**1302**) [636].

Взаимодействием дихлоридов ванадоцена и танталоцена с ферроцениллитием (мольное соотношение 1:2) в толуоле получены бис(циклопентадиенил)диферроценильные соединения ванадия  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}[\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]_2$  (**1303**) и тантала  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}[\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]_2$  (**1304**) с выходами 43 и 48 % соответственно [637]. Черный порошок **1303** и коричневые кристаллы **1304**, растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях были идентифицированы методами ЭПР- ( $q_i = 1,9946$ ,  $A_i = 62,6$  для **1303** и  $q_i = 1,9860$ ,  $A_i = 102,0$  для **1304**),

ИК-спектроскопии (480, 494, 830, 1002, 1118, 1410  $\text{cm}^{-1}$  для **1303** и 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412  $\text{cm}^{-1}$  для **1304**) и элементным анализом. Термолиз комплексов при температуре 200 °С (3 ч) в стеклянной вакуумированной ампуле приводил к количественному образованию ферроцена и черных нелетучих пирофорных веществ, не содержащих первоначальную бисциклопентадиенильную структуру (( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>V и ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Ta).

Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с трифторуксусной и 3,4-диоксibenзойной кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире синтезированы *бис*(трифторацетат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1305**) и сольват 4-карбоксикатехолато-*O,O'*-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (**1306**) с выходами 99 и 97 % соответственно [638]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1305** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с арильными заместителями в экваториальной плоскости и трифторацетатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял 171,54(5)°. Существенную структурную разупорядоченность проявляют трифторалкильные заместители, что проявляется в довольно высоких значениях тепловых параметров атомов фтора данных фрагментов. Относительно экваториального фрагмента Ar<sub>3</sub>Sb ацилатные заместители имеют *цис*-ориентацию; экваториальные углы CSbC составляют 112,85(7)°, 119,10(7)° и 127,82(7)° при сумме 359,77°. Кроме того, в комплексе **1305** присутствуют внутримолекулярные контакты атома металла с карбонильными атомами кислорода (Sb...O=C 3,447(6) и 3,475(7) Å) и атомами кислорода метоксигрупп (Sb...OMe 3,057(6)–3,164(7) Å). Атомы сурьмы в комплексе **1306** имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды с двумя арильными заместителями и двумя атомами кислорода катехолатного лиганда в экваториальной плоскости (Sb–C 2,1148(11), 2,1364(12) Å и Sb–O 2,0351(9), 2,0860(8) Å) и арильным лигандом в аксиальном положении (Sb–C<sub>акс</sub> 2,1073(12) Å). Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотой в аналогичных условиях приводит к образованию *бис*(бензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1307**) и аддуктов (2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb · 3(2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb=O · 2H<sub>2</sub>O (**1308**) и 2(2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb · 6(2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb=O · PhH (**1309**).

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb с фторированными карбоновыми кислотами (CHF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(O)OH и CHF<sub>2</sub>C(O)OH) в присутствии *трет*бутилгидропероксида или пероксида водорода в эфире получены биядерные соединения с мостиковым атомом кислорода [(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (**1310**) и [(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOC(O)CHF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (**1311**) соответственно, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа [639]. В кристаллах **1310** и **1311** молекулы имеют изогнутое строение центрального фрагмента с углами Sb–O–Sb 143,38(18)° и 141,17(13)° соответственно.

Взаимодействием 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе получено *катена*-[(μ<sub>2</sub>-циано)-(2,2'-бипиридил)-серебро(I)], строение которого доказано рентгеноструктурным анализом (bipy)Ag(CN)<sub>2</sub> (**1312**) [640], который представляет собой одноцепочечный полимер с четырехкоординированными атомами серебра, линейно соединенными разупорядоченными цианидными мостиками.

В работе [641] показано, что фенацилбромид взаимодействует с тиоцианатом калия в ацетоне с образованием фенацилтиоцианата (**1313**), строение которого было детально изучено методом рентгеноструктурного анализа. Квантовохимические расчеты молекулярной геометрии и колебательного спектра фенацилтиоцианата **1313** осуществляли в программном пакете ORCA 6.0.1 с использованием гибридного DFT функционала B3LYP с дисперсионной поправкой D4 в валентно-расщепленном базисном наборе def2-TZVP. Выявлены наиболее устойчивые конформеры фенацилтиоцианата, проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных ИК-спектров. Полученный реакцией фенацилтиоцианата с изатином в присутствии триэтиламина 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламония (**1314**) показал умеренно выраженный антидотный эффект в отношении гербицида 2,4-Д в условиях лабораторного эксперимента на проростках подсолнечника сорта Мастер.

Реакции трифенилсурьмы с пентафторпропионовой кислотой и пентафторфенолом в присутствии гидропероксида кумила (мольное соотношение 1:2:1) приводят к образованию *бис*(пентафторпропионата) трифенилсурьмы Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1315**) и

бис(пентафторфенолята) трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  (**1316**) соответственно, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [642]. По данным РСА, кристаллы **1315** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул (А и В). В тригонально-бипирамидальных молекулах с атомами кислорода в аксиальных положениях расстояния  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют для **1315** 2,071(4)–2,100(6) Å и 2,088(4)–2,095(4) Å для **1316**; валентные углы  $\text{OSbO}$  принимают значения 177,53(17)° (**1315A**), 176,81(18)° (**1315B**) и 179,37(9)° (**1316**). Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  в **1315** (2,109(4)–2,121(5) Å) несколько выше, чем в **1316** (2,083(2) и 2,092(3) Å). Внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  в **1315** между центральным атомом металла и карбонильными атомами кислорода равны 3,198(5), 3,244(6) Å для **1315A** и 3,170(5), 3,207(6) Å для **1315B**, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å).

Структурно охарактеризован ионный комплекс фосфора  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$  (**1317**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию [643]. По данным РСА в катионах органилтрифенилфосфония **1317** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы  $\text{CPC}$  в которых изменялись в интервале 106,65(11)–111,25(13)°, расстояния  $\text{P}-\text{C}$  составляли 1,794(3)–1,802(3) Å, что несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å).

Окислением триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии пентафторфенола или пентафторбензойной кислоты в диэтиловом эфире получены  $[\text{3}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$  (**1318**),  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$  (**1319**). Соединения, выделенные после перекристаллизации из смеси бензол – октан в виде монокристаллов, охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [644]. По данным РСА, в тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния  $\text{Sb}-\text{C}$  составляют для **1318** 2,1059(15)–2,1079(14) Å, для **1319** 2,1000(12)–2,1084(11) Å; валентные углы  $\text{OSbO}$  принимают значения 176,79(4)° (**1318**) и 175,42(3)° (**1319**). Расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  в **1318** (2,0571(11) и 2,0679(11) Å) короче, чем в **1319** (2,1219(8) и 2,1543(8) Å), в котором атом сурьмы координирует карбонильные атомы кислорода со стороны максимального экваториального угла (138,04(4)°), при этом внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  составляют 2,9083(12) и 3,1885(13) Å.

Взаимодействием эквимольных количеств нитрато-*трис*(трифенилстибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в присутствии триэтиламина в смеси растворителей метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.) синтезированы комплексы карбоксилато-*трис*(трифенилстибин)серебра  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$  (**1320**),  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4$  (**1321**) и  $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$  (**1322**) [645]. Комплексы идентифицированы методами ИК-спектроскопии и РСА.

Взаимодействием галогенидов органилтрифенилфосфония с галогенами в бензоле синтезированы и структурно охарактеризованы ионные производные фосфора  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$  (**1323**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{I}_3]$  (**1324**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{I}_3]$  (**1325**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию [646]. При эквимольном соотношении исходных реагентов образуются производные с моноядерными анионами. В случае иодидов тетраорганлфосфония при избыточном количестве иода образуются ионные комплексы с трехядерными анионами.

Взаимодействием триарилсурьмы с фторированными карбоновыми кислотами  $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{OH})$  и  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получены  $\mu$ -оксо-бис(крбоксилатотриарилсурьмы)  $[(3-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC}(\text{O})(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**1326**) и  $[(3-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$  (**1327**),  $[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC}(\text{O})(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**1328**),  $[(3-\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$  (**1329**), строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа [647]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных групп и мостиковыми атомами кислорода в аксиальных положениях; в экваториальной плоскости располагаются арильные заместители. В кристалле **1326** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул. Аксиальные углы  $\text{OSbO}$  составляют 177,18(19)–179,11(18)° в **1326**, 172,05(9), 174,10(10)° в **1327**, 174,76(16), 177,01(14)° в **1328**, 172,15(12), 178,31(13)° в **1329**. Углы  $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$  в двух мостиковых молекулах **1326** составляют 142,8(2)° и 179,999(1)°, аналогичные углы в **1326**–**1329** равны 143,63(13), 158,6(2), 143,91(17)° соответственно. Длины связей  $\text{Sb}-\text{O}_{\text{мост}}$

(1,9336(10)–1,965(4) Å) значительно короче расстояний Sb–O<sub>терм</sub> (2,207(7)–2,255(5) Å), которые, в свою очередь, длиннее связей Sb–C (2,045(6)–2,115(6) Å). В молекулах **1326** наблюдаются внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и атомами кислорода карбонильных групп (расстояния Sb···O=C составляют 3,330–3,463 Å). Подобные контакты в **1327**, **1328**, **1329** равны 3,313 Å; 3,374 Å, 3,424 Å и 3,323 Å соответственно.

Взаимодействием иодидов алкилтрифенилфосфония с трийодидом висмута в диметилсульфоксиде или ацетоне синтезированы комплексы висмута: [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)Me][BiI<sub>4</sub>(DMSO-*O*)<sub>2</sub>] (**1330**), [Ph<sub>3</sub>PCH=CHMe]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(DMSO-*O*)<sub>2</sub>] (**1331**), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>OMe]<sub>4</sub>[Bi<sub>6</sub>I<sub>22</sub>] (**1332**) и [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)Me]<sub>4</sub>[Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (**1333**), строение которых установлено методом РСА [648]. Атомы Р в фосфониевых катионах **1330**, **1331** и двух пар кристаллографически независимых катионов комплексов **1332**, **1333** имеют искаженную тетрагональную координацию (CPC 107,36(16)–113,04(16)°, Р–С 1,787(4)–1,800(3) Å в **1330**, 106,60(14)–111,53(16)°, 1,765(3)–1,801(3) Å в **1331**, 106,21(19)–112,11(18)°, 1,779(4)–1,814(4) Å в **1332**, 105(2)–114(3)°, 1,73(5)–1,83(6) Å в **1333**). В октадрических центросимметричных анионах [BiI<sub>4</sub>(DMSO-*O*)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> комплекса **1330** атомы иода занимают экваториальные положения (Bi–I 3,0190(3)–3,1029(3) Å), а в аксиальных позициях находятся молекулы диметилсульфоксида, координированные на атом металла атомами кислорода (Bi···O=SMe<sub>2</sub> 2,346(2), 2,382(3) Å). Атомы висмута в биядерных центросимметричных анионах комплекса **1331** имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию, причем атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода (Bi–I<sub>м2</sub> 3,1679(3) и 3,2576(3) Å), которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода (Bi–I<sub>терм</sub> 2,9560(3), 2,9797(3) Å). Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода (Bi–I 2,9849(3) Å (2)) и молекула ДМСО (Bi···O 2,457(2) Å). *Цис*-углы IBiI в биядерных анионах равны 93,531(8)° и 95,671(8)°, *транс*-углы IBiI и OBiI составляют 168,815(7)°, 171,351(8)°. Комплекс **1332** состоит из двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов алкилтрифенилфосфония и анионов [Bi<sub>6</sub>I<sub>22</sub>]<sup>4–</sup>, в которых атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы IBiI составляют 168,924(8)–176,511(8)°, концевые группировки BiI<sub>3</sub> симметрично располагаются у четырехядерного остова. Расстояния между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (2,996–3,444 Å) длиннее подобных терминальных связей (2,864–2,884 Å). В комплексе висмута **1333** октаядерный анион [Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub>]<sup>4–</sup> состоит из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей Bi–I заметно различаются и расстояния Bi–I<sub>терм</sub> изменяются в интервале 2,860(6)–2,919(6) Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями (Bi–I<sub>м2</sub> 3,024(7)–3,065(6) Å; Bi–I<sub>м3</sub> 3,137(6)–3,374(7) Å).

Окисление *трис*(2-метоксифенил)сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2-хлор-4-фторфенола в тетрагидрофуране или диэтиловом эфире приводит к образованию *бис*(2-хлор-4-фторфенолята) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (2-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[ОС<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>(Cl-2)(F-4)]<sub>2</sub> (**1334**) которая, после перекристаллизации из смеси бензол–октан, была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [649]. В ИК-спектре комплекса присутствуют полосы, характеризующие колебания фрагмента SbC<sub>3</sub> (434 см<sup>–1</sup>) и связей Sb–O (536 см<sup>–1</sup>). По данным РСА, в тригонально-бипирамидальных молекулах **1334** с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для 2,0973(12)–2,0996(13) Å; валентный угол OSbO равен 169,00(4)°. Расстояния Sb–O в (2,0686(9) и 2,0850(10) Å) сопоставимы с наблюдаемыми в подобных диароксидах триарилсурьмы. Экваториальные углы CSbC равны 109,56(5)°, 124,53(5)°, 125,87(5)°, сумма которых близка к 360°. Столь большое неравенство в экваториальных углах обусловлено присутствием внутримолекулярных контактов Sb···OMe (3,000(3), 3,092(3) и 3,124 Å).

Взаимодействием в ацетонитриле дихлородицианоаурата калия с продуктом реакции бромид пропаргилтрифенилфосфония и гидроксида натрия получен аддукт трифенилфосфиноксида с дихлородицианоауратом калия (Ph<sub>3</sub>P=O)·K[Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1335**), который был структурно охарактеризован методом РСА [650]. Из данных РСА следует, что кристаллы **1335** состоят из молекул оксида трифенилфосфина (P=O 1,4928(18) Å), координированным атомом кислорода на атом калия (расстояние O···K 2,610(2) Å). Соседние дихлородицианоауратные группы контактируют между собой через атомы хлора (расстояния Cl···Au 3,39(1), 3,54(1) Å). Цианогруппы анионов

через атомы азота координированы с  $\mu_4$ -мостиковыми ионами калия (N–K 2,861(2)–2,945(2) Å), таким образом, аддукт **1335** представляет собой 2D координационный полимер.

В список научных трудов профессора В.В. Шарутина, насчитывающий к настоящему времени 1078 наименований, не включены тезисы выступлений на международных и отечественных научных конференций, а также большая часть авторских свидетельств и патентов.

#### Список источников

1. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
2. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 99, No. 1. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
3. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Доклады АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581. EDN: ZYLXHW
4. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. и др. // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238, № 2. С. 361. EDN: ZVXTLJ
5. Разуваев Г.А., Домрачев Г.А., Шарутин В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 4. С. 852. EDN: YPLRGQ
6. Сафьянов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Шарутин В.В. // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 5. С. 928. EDN: XGOVDN
7. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Сафьянов Ю.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55, № 7. С. 1652. EDN: ECKHIF
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 5. С. 866. EDN: UOVQAB
9. Захаров Л.Н., Андрианов В.Г., Стручков Ю.Т. и др. // Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 7. С. 1104.
10. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
11. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
12. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem240301
13. Захаров Л.Н., Стручков Ю.Т., Шарутин В.В. и др. // Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 3. С. 805.
14. Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V. et al. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 141, No. 3. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90854-4
15. Разуваев Г.А., Шарутин В.В., Домрачев Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978, № 9. С. 2177. EDN: XKXXAV
16. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V. // Cryst. Struct. Comm. 1979. V. 8. P. 439.
17. Razuvaev G.A., Sharutin V.V. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 9. DOI: 10.14529/chem150401
18. Разуваев Г.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 5. DOI: 10.14529/chem250419
19. Шарутин В.В. Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп: дис. ... канд. хим. наук. Горький, 1982. 112 с.
20. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Е.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 1. С. 91.
21. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Е.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1124. EDN: ZTFCBS
22. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузубова Л.Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, № 2. С. 332. EDN: XGVTEТ
23. Акатова К.Н., Бочкова Р.И., Лебедев В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1389. EDN: ZTFCBS
24. Захаров Л.Н., Шарутин В.В., Осанова Н.А. и др. // Химия элементоорг. соедин.; межвуз. Сб/Горьк. Ун-т. 1984. С. 59.

25. Шарутин В.В., Латяева В.Н., Болотова О.П. // Химия элементоорг. соедин.; межвуз. Сб/Горьк. Ун-т. 1985. С. 60.
26. Бычков В.Т., Шарутин В.В., Болотова О.П. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55, № 10. С. 2398. EDN: ZVKXUT
27. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325.
28. Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60, № 6. С. 1265. EDN: ZSNOTG
29. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Болотова О.П. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 330. EDN: ZSMQSC
30. Шарутин В.В., Ермошкин А.Е. // Изв. АН СССР. 1987, № 1. С. 187. EDN: ZTEMQW
31. Шарутин В.В., Ермошкин А.Е. // Изв. АН СССР. 1987, № 11. С. 2598. DOI: 10.1007/BF00957333
32. Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58, № 10. С. 2305. EDN: ZSNOSO
33. Шушунова А.Ф., Щенникова М.К., Артемова Э.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 4. С. 725.
34. Шарутин В.В., Бычков В.Т. // Металлоорг. химия. 1991. Т. 4, № 5. С. 1191. EDN: ZXKAZS
35. Шарутин В.В., Бычков В.Т. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61, № 6. С. 1357. EDN: ZSQMQR
36. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Захарова Р.П. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61, № 6. С. 1359. EDN: ZSQMQR
37. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Жидков В.В., Шарутина О.К. Способ получения производных пятиявалентной сурьмы: пат. 1796629 СССР N 4916743/04; заявл. 05.03.1991; опубл. 23.02.1993, Бюл. N 7. 2 с.
38. Жидков В.В., Шарутин В.В., Бельский В.К. и др. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65, № 2. С. 251. EDN: SNFKXC
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлов К.В. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64, № 6. С. 1051. EDN: LEBECR
40. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлов К.В. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64, № 4. С. 4101. EDN: RDZMUH
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Викторов Н.А. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65, № 2. С. 345. EDN: SNFKXC
42. Шарутин В.В., Жидков В.В., Муслин Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995, № 5. С. 958. EDN: XBWWHR
43. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996, № 1. С. 194.
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996, № 8. С. 2082. EDN: ZVVOAB
45. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536-537, No. 1-2. P. 87. DOI: 10.1016/S0022-328X(96)06463-7 52.
46. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE
47. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531. EDN: ZSWLYF
48. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528. EDN: ZSWLYF
49. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 6. С. 1035. EDN: ZSRPRQ
50. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
51. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513. EDN: ZPNXGO
52. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 2. С. 345. EDN: ZSZFCB

53. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999, № 1. С. 174. EDN: LFSWCL
54. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999, № 12. С. 2346. EDN: SFWPCR
55. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 9. С. 1470. EDN: ZQFXTS
56. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979. EDN: ZYHBHN
57. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 1. С. 69. EDN: ZUEEOJ
58. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Житкевич М.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 737. EDN: ZSWLUB
59. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746. EDN: ZSWLUB
60. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Житкевич М.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 923. EDN: ZSMPRU
61. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. С. 931. EDN: ZSMPRU
62. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 937. EDN: ZSMPRU
63. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Смирнова С.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 940. EDN: ZSMPRU
64. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлушкина И.И. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1308. EDN: ZTDZOY
65. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1311. EDN: ZTDZOY
66. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1337. EDN: ZTDZOY
67. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1668. EDN: ZWVJYL
68. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
69. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999, № 12. С. 2350. EDN: TMAFPX
70. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990. EDN: BNCLQF
71. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1997. EDN: BNCLQF
72. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлушкина И.И. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 2000. EDN: XGTDQL
73. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Павлушкина И.И. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 1. С. 87. EDN: WPHPEC
74. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 5. С. 867. EDN: ZQFXML
75. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 6. С. 1045. EDN: ZSZHDJ
76. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1310. EDN: ZSWLYX
77. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317. EDN: ZSWLYX
78. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1312. EDN: VTCQPB
79. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 9. С. 1507. EDN: UDFNYJ

80. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 10. С. 1637. EDN: TOZCCS
81. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37, № 120. С. 1875. EDN: ZYOKIM
82. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45. EDN: RCDYHV
83. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 9. С. 59. ROi: jbc-01/2-2-9-59
84. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 9. С. 65. ROi: jbc-01/2-2-9-65
85. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 9. С. 67. ROi: jbc-01/e13
86. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 9. С. 71. ROi: jbc-01/2-2-9-71
87. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 8. С. 63. ROi: jbc-01/2-2-8-63
88. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 2, № 8. С. 61. ROi: jbc-01/2-2-8-61
89. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 23. ROi: jbc-01/2-3-11-23
90. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. ROi: jbc-01/2-3-11-13
91. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 49. EDN: RCDYHV
92. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 245. EDN: ZUHZKO
93. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 162. EDN: RCDYHV
94. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 249. EDN: ZUHZKO
95. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419. EDN: VDGBNW
96. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 421. EDN: WWQKTJ
97. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 6. С. 956.
98. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 396. EDN: DLCCED
99. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423. EDN: OOFOTN
100. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 9. С. 710. EDN: VPYQNC
101. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
102. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Пушилилин М.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 6. С. 408. EDN: RULSLA
103. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 497.
104. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 506. EDN: ZATRQY
105. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 577.
106. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 581. EDN: QEXAWC

107. Шарутин В.В., Егорова И.В., Левчук М.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 9. С. 654.
108. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 34. ROi: jbc-01/3-1-1-34
109. Шарутин В.В., Платонова Т.П., Смирнова С.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 31. ROi: jbc-01/3-1-1-31
110. Пакузина А.П., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 22. ROi: jbc-01/3-1-1-22
111. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 2. С. 21. ROi: jbc-01/e24
112. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 2. С. 20. ROi: jbc-01/3-4-2-20
113. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 2. С. 18. ROi: jbc-01/3-4-2-18
114. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Смирнова С.А. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5, № 3. С. 34. ROi: jbc-01/e31
115. Молокова О.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5, № 3. С. 28. ROi: jbc-01/4-5-3-28
116. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5, № 2. С. 53. ROi: jbc-01/4-5-2-53
117. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Задачаина О.П. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5, № 1. С. 29. ROi: jbc-01/4-5-1-29
118. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5, № 1. С. 16. ROi: jbc-01/4-5-1-16
119. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
120. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 13. EDN: OOFNKD
121. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 222. EDN: PCEVYX
122. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Петров Б.И. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 8. С. 1398. EDN: OXZYCL
123. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 89. EDN: OOFNXZ
124. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакузина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 95. EDN: OOFNYJ
125. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 376. EDN: OYTHVT
126. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 380. EDN: OYTHWD
127. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 3. С. 163. EDN: OOFOSP
128. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 569. EDN: OYUUIV
129. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
130. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 4. С. 318. EDN: OOFOMP
131. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFODD
132. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 341. EDN: OOFODN
133. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Субачева О.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 6. С. 418. EDN: OOFOTD

134. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Субачева О.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 6. С. 423. EDN: OOFOTN
135. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 7. С. 496. EDN: OOFQYN
136. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 7. С. 502. EDN: OOFQYX
137. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 10. С. 750. EDN: OOFNQH
138. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 11. С. 843. EDN: OVBNEB
139. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 12. С. 902. EDN: OOFNUN
140. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL
141. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 25. EDN: OVZSPV
142. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 234. EDN: PBCRSB
143. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 238. EDN: PBCRSL
144. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 343. EDN: PBCSBH
145. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 812. EDN: GANRNU
146. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 9. С. 1475. EDN: OQRYOJ
147. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 9. С. 1466. EDN: PCRXPН
148. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 5. С. 331. EDN: OWBFEN
149. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Смирнова С.А. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 5. С. 336. EDN: OWBFEX
150. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Смирнова С.А. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 421. EDN: OWBOLR
151. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
152. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 8. С. 578. EDN: OWBOUN
153. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 8. С. 596. EDN: OWBOVR
154. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600. EDN: PCRYAV
155. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 11. С. 1821. EDN: OQOWYT
156. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 935. EDN: OVZTН
157. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 1. С. 4. EDN: HRZYDD
158. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Бутлеровские сообщения. 2005. Т. 7, № 4. С. 49. ROI: jbc-01/5-7-4-49
159. Егорова И.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2005. Т. 7, № 4. С. 47. ROI: jbc-01/5-7-4-47
160. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Бутлеровские сообщения. 2005. Т. 7, № 4. С. 50. ROI: jbc-01/5-7-4-50

161. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76, № 8. С. 1393. EDN: HUZRN
162. Шарутин В.В., Егорова И.И., Бояркина Е.А., и др. // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 10, № 7. С. 50. ROI: jbc-01/6-10-7-50
163. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 8. С. 117. EDN: HRZYJR
164. Иванов А.В., Пакурина А.П., Иванов М.А. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 5. С. 643. EDN: HSAJLJ
165. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 3. С. 172. EDN: HRZYND
166. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75, № 6. С. 927. EDN: HSGWAB
167. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 10. С. 791. EDN: HSIQPP
168. Егорова И.В., Шарутин В.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32, № 5. С. 336. EDN: HTPICD
169. Егорова И.В., Шарутин В.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32, № 9. С. 672. EDN: HUNEVP
170. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 1. С. 14. EDN: HZBTYN
171. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 2. С. 101. EDN: HZRVSB
172. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 2. С. 109. EDN: HZRVSL
173. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176. EDN: IADDTV
174. Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Sharutin V.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 2897. EDN: LKEVUN
175. Шарутин В.В., Егорова И.В., Бояркина Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 7. С. 1083. EDN: JUWYJZ
176. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 4. С. 267. EDN: IJKFPH
177. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 2. С. 89. EDN: IBYTZN
178. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 6. С. 468. EDN: ILAKUZ
179. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 11. С. 1853. EDN: JSJUXP
180. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1194. EDN: ISJYOV
181. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2007. Т. 11, № 2. С. 43. ROI: jbc-01/7-11-2-43
182. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2007. Т. 12, № 6. С. 58. ROI: jbc-01/7-12-6-58
183. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2007. Т. 12, № 6. С. 34. ROI: jbc-01/7-12-6-34
184. Шарутин В.В., Егорова И.В., Бояркина Е.А., и др. // Бутлеровские сообщения. 2008. Т. 13, № 1. С. 38. ROI: jbc-01/8-13-1-38 EDN: KWVTMZ
185. Шарутин В.В., Егорова И.В., Бояркина Е.А., и др. // Бутлеровские сообщения. 2008. Т. 13, № 1. С. 38. ROI: jbc-01/8-13-1-38
186. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 16. № 4. С. 36. ROI: jbc-01/9-16-4-36 EDN: NCZWTX
187. Шарутин В.В., Казаков М.В., Сенчурин В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 16, № 3. С. 54. ROI: jbc-01/9-16--3-54 EDN: NCZWRF

188. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17, № 5. С. 29. ROI: jbc-01/9-17-5-29 EDN: NCZWWP
189. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 3. С. 181. EDN: IJKFJX
190. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 5. С. 373. EDN: IJUXPJ
191. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 8. С. 1335. EDN: JHKYFT
192. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 12. С. 1999. EDN: PAIKMJ
193. Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2009. Т. 41, № 1. С. 46. EDN: LLWXLB
194. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Коорд. химия. 2009. Т. 35, № 3. С. 188. EDN: JWIUWD
195. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 7. С. 1089.
196. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 11. С. 1857. EDN: JSJUXZ
197. Иванов М.А., Шарутин В.В., Иванов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 5. С. 766. EDN: KAVOVN
198. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 11. С. 1847. EDN: KXLDXT
199. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 10. С. 1705. EDN: KWIUSL
200. Шарутин В.В., Егорова И.В., Казаков М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 7. С. 1156. EDN: KMLQAP
201. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 2. С. 274. EDN: JVSKEH
202. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 987. EDN: KGDJBZ
203. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 3. С. 436. EDN: JWITVZ
204. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 1. С. 53. EDN: JVFXMT
205. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 2. С. 267. EDN: JVSKDX
206. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 1. С. 80.
207. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 8. С. 1297.
208. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636.
209. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Пакурина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 64. EDN: KZLWQZ
210. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1494. EDN: MVNWER
211. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 7. С. 1174. EDN: MSQQVV
212. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1499. EDN: MVNWFB
213. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 21, № 9. С. 68. ROI: jbc-01/10-21-9-68 EDN: NCYMJT
214. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 10. С. 73. ROI: jbc-01/10-22-10-73 EDN: NCYMOT

215. Шарутин В.В., Казаков М.В., Сенчуринов В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 51. ROI: jbc-01/10-22-11-51 EDN: NCYMSP
216. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 46. EDN: NCYMSF
217. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 44. ROI: jbc-01/10-22-11-44 EDN: NCYMRV
218. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 41. ROI: jbc-01/10-22-11-41 EDN: NCYMRL
219. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 18. ROI: jbc-01/10-22-12-18 EDN: NCYMVR
220. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 12. ROI: jbc-01/10-22-12-12 EDN: NCYMVH
221. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Пакушина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80, № 9. С. 1434.
222. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80, № 10. С. 1630.
223. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 2. С. 235. EDN: NDJJCD
224. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 31. ROI: jbc-01/11-27-13-31
225. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 2. С. 243. EDN: NDJJCN
226. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 4. С. 599. EDN: NSYNWT
227. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакушина А.П., и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 36. EDN: OWHRWH
228. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 25. EDN: OWHRVN
229. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С.15. EDN: OWHRVD
230. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 41. EDN: OWHRWR
231. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 16. С. 68. EDN: OWHRTZ
232. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 16. С. 65. EDN: OWHRTP
233. Шарутин В.В., Циплухина Т.В., Васильева М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 64. EDN: OWTYKF
234. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 52. EDN: OWTYJL
235. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 67. EDN: OWTYKP
236. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 20. С. 35. EDN: OWHRVX
237. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 20. С. 31. EDN: OWHRVX
238. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 54. EDN: OWFPWL
239. Шарутин В.В., Пакушина А.П., Иванов М.А. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 51. EDN: OWFPWB
240. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 45. EDN: OWFPVR
241. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. Т. 33(259), № 6. С. 37. EDN: OJSELN

242. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
243. Шарутин В.В., Пакурина А.П. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 60. EDN: OWTYJV
244. Шарутин В.В., Васильева М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 70. EDN: OWTYKZ
245. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
246. Шарутин В.В., Казаков М.В., Пакурина А.П., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 33. EDN: PAETVZ
247. Шарутин В.В., Пакурина А.П. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 31. EDN: PAETVP
248. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 26. EDN: PAETVF
249. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 18-25. EDN: PAETUV
250. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
251. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 5. С. 81. EDN: PCFIRR
252. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 50. EDN: PCFIWR
253. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 41. EDN: PCFIWH
254. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 9. С. 76. EDN: PWSSID
255. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 9. С. 86. EDN: PWSSIN
256. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. ROI: jbc-01/13-33-2-55
257. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 52. ROI: jbc-01/13-33-2-52
258. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 55. EDN: RAVMKT
259. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 52. EDN: RURAEB
260. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 98. EDN: RVKCDL
261. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 78. EDN: RVKCBN
262. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 87. EDN: RVKCSH
263. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 83. EDN: RVKCBX
264. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 95. EDN: RVKCDV
265. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 91. EDN: RVKCCR
266. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 111. EDN: RURAHX
267. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 29. EDN: SBMZLH
268. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 95. EDN: SCJQTF

269. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 90. EDN: SCJQSV
270. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
271. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 140. ROI: jbc-01/14-38-5-140
272. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 140. EDN: TAMHID
273. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 165. ROI: jbc-01/14-38-5-169
274. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 161. EDN: TAMHKL
275. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 155. EDN: TAMHJR
276. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 151. EDN: TAMHJH
277. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 136. EDN: TAMHNT
278. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 132. EDN: TAMHJ
279. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 126. EDN: TAMHGP
280. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Муковоз П.П. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 122. EDN: TAMHGF
281. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. (272), № 13. С. 10. EDN: OXQGDH
282. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. (283), № 24. С. 10. EDN: PAZHJD
283. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. (250), № 33. С. 47. EDN: OJSELX
284. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. (283), № 24. С. 18. EDN: PAZHJZ
285. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 36. DOI: 10.7868/S0044457X13010194
286. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 460. DOI: 10.7868/S0044457X13040181
287. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 42. DOI: 10.7868/S0044457X14010164
288. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
289. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 481. DOI: 10.7868/S0044457X14040217
290. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 734. DOI: 10.7868/S0044457X14060208
291. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 118. EDN: TAMHFV
292. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Антипанов Н.А. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 147. EDN: TAMHIX
293. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 144. EDN: TAMHIN
294. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р., и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 158. EDN: TAMHKB
295. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 616. DOI: 10.7868/S0044457X13050206

296. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184
297. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 678. DOI: 10.7868/S0044457X14050171
298. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1178. DOI: 10.7868/S0044457X14090177
299. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
300. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 9. С. 559. DOI: 10.7868/S0132344X14090072
301. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1352. DOI: 10.7868/S0044457X14100171
302. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1356. DOI: 10.7868/S0044457X14100183
303. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 11. С. 683. DOI: 10.7868/S0132344X14110073
304. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1507. DOI: 10.7868/S0044457X14110221
305. Тарасенко О.В., Пакушина А.П., Шарутин В.В. // Перспективы науки. 2013. № 7 (46). С. 5. EDN: RBPWKT
306. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2013. Т. 5, № 2. С. 4. EDN: PZAEKZ
307. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2014. Т. 6. № 2. С. 5. EDN: SAUKZV
308. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2014. Т. 6. № 3. С. 5. EDN: SIKHQP
309. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2014. Т. 6. № 4. С. 14. EDN: STXSFL
310. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 151. ROi: jbc-01/14-39-7-151
311. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ядрышников А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 127. EDN: TOLOXN
312. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 139. EDN: TOLOYR
313. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 142. EDN: TOLOZB
314. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 157. ROi: jbc-01/14-39-7-157
315. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
316. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
317. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 136. EDN: TOLOYH
318. Шарутин В.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 163. EDN: TOLPCD
319. Шарутин В.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 160. EDN: TOLPBT
320. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 154. EDN: RPPQDD
321. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOZL
322. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 10. С. 54. EDN: TPFWHV
323. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 100. EDN: TOTZMP

324. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н., и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 97. EDN: TOTZMF
325. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Матвеева К.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 94. EDN: TOTZLV
326. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 7. С. 106. EDN: WWOKYR
327. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., и др. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 9. С. 17. EDN: XIQUYD
328. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 145. EDN: XHTWFD
329. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 154. EDN: XHTWFX
330. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 157. EDN: XHTWGH
331. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ткачева А.Р. и др. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 150. EDN: XHTWFN
332. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2015. Т. 7. 1. С. 5. EDN: TFLVXP
333. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 2. С. 11. EDN: TQIWUT
334. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 3. С. 66. EDN: UATWEJ
335. Razuvaev G.A., Sharutin V.V. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 9. EDN: UZCZJX
336. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 13. EDN: UZCZKH
337. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 17. DOI: 10.14529/chem150403
338. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No. 4, P. 23. DOI: 10.14529/chem150404
339. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 80. EDN: UZCZNT
340. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 86. EDN: UZCZOX
341. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 93. EDN: UZCZPH
342. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 98. EDN: SWPRVX
343. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1454. DOI: 10.7868/S0044457X13110196
344. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1435. DOI: 10.7868/S0044457X13120210
345. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 109. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
346. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 457. EDN: RWIGOR
347. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKSTUP
348. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 207. DOI: 10.7868/S0044457X15020142
349. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 203. DOI: 10.7868/S0044457X15020130
350. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 340. DOI: 10.7868/S0044457X15030174

351. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 3. С. 472. EDN: TOEQKL
352. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
353. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 5. С. 842. EDN: TRUVLB
354. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 7. С. 430. DOI: 10.7868/S0132344X15070087
355. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
356. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1200. DOI: 10.7868/S0044457X15060148
357. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1320. DOI: 10.7868/S0044457X15100177
358. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1631. DOI: 10.1134/S0036023615120219
359. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 12. С. 2072. EDN: UYADAH
360. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002
361. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 1. С. 92. EDN: VDUTSX
362. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 1. С. 34. DOI: 10.7868/S0132344X15120075
363. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 46. DOI: 10.7868/S0044457X16010232
364. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 192. DOI: 10.7868/S0044457X16020197
365. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 195. DOI: 10.7868/S0044457X16020203
366. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110. DOI: 10.7868/S0132344X16020079
367. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 3. С. 178. DOI: 10.7868/S0132344X16030087
368. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 334. DOI: 10.7868/S0044457X16030211
369. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2016, № 3. С. 751. EDN: VOJFQJ
370. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 472. DOI: 10.7868/S0044457X16040176
371. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 811. EDN: VWVRDP
372. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 876. EDN: VWVRKD
373. Фролова Т.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 6. С. 958. EDN: VZWJWF
374. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 744. DOI: 10.7868/S0044457X16060167
375. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177. EDN: WHFJVZ
376. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 7. С. 412. DOI: 10.7868/S0132344X16060074
377. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146

378. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1023. DOI: 10.7868/S0044457X16080158
379. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1366. EDN: WHFKHN
380. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1360. EDN: UBHLWA
381. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1579. EDN: WKAZXT
382. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1536. EDN: WKAZTN
383. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 712. DOI: 10.7868/S0132344X16110098
384. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 12. С. 758. DOI: 10.7868/S0132344X16120069
385. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В. и др. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 12. С. 2039. EDN: YFSTAD
386. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem170307
387. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224
388. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409
389. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 290. DOI: 10.7868/S0044457X17030151
390. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87, № 12. С. 2094. EDN: ZVGESP
391. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 4. С. 244. DOI: 10.7868/S0132344X17040065
392. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330. DOI: 10.7868/S0044457X17100075
393. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 57. DOI: 10.14529/chem170107
394. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Габитова Д.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 1. С. 61. DOI: 10.7868/S0044457X17010172
395. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 8. С. 496. DOI: 10.7868/S0132344X17080072
396. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 9. С. 521. DOI: 10.7868/S0132344X17090092
397. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 52. DOI: 10.14529/chem170408
398. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Изв. АН. Серия химическая. 2017, № 4. С. 707. EDN: YNBWNB
399. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Решетникова Р.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1457. DOI: 10.7868/S0044457X17110058
400. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 8. С. 1049. DOI: 10.7868/S0044457X17080050
401. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
402. Artem'eva E.V., Makerova M.S., Sharutin V.V. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 50. DOI: 10.14529/chem170207
403. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 7. С. 444. DOI: 10.7868/S0132344X17060093
404. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хисамов Р.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 782. DOI: 10.7868/S0044457X17060204

405. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Изв. АН. Серия химическая. 2017. № 6. С. 946. EDN: ZAYSBV
406. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem170208
407. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 2. С. 103. DOI: 10.7868/S0132344X17020074
408. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 1. С. 128. EDN: YIXRNJ
409. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 65. DOI: 10.14529/chem170209
410. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem170410
411. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem170108
412. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
413. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
414. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 216. P. 7. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005
415. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. et al. // Mend. Commun. 2018. V. 28, No. 6. P. 621. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019
416. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
417. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 5. С. 333. DOI: 10.1134/S0132344X18050109
418. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 3. С. 327. DOI: 10.7868/S0044457X18030091
419. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0044457X18070188
420. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шалабанова Н.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 402. DOI: 10.1134/S0132344X18060130
421. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 12. С. 1549. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X
422. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 54. DOI: 10.7868/S0044457X18010075
423. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 9. С. 1153. DOI: 10.1134/S0044457X18090180
424. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 6. С. 712. DOI: 10.7868/S0044457X18060089
425. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem180307
426. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X
427. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tkacheva A.R. // ChemChemTech. 2018. V. 61, No. 12. P. 63. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5826
428. Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 55. DOI: 10.14529/chem180107
429. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 5. С. 866. EDN: UOVQAB
430. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
431. Ким Д.Г., Калита Е.В., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 12. С. 1979. DOI: 10.1134/S0044460X18120077

432. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Шарутин В.В. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 54, № 4. С. 599. EDN: YXIFTE
433. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 9. С. 1384. DOI: 10.1134/S0044453718090170
434. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 10. С. 1051. DOI: 10.1134/S0044457X19100131
435. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 2. С. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823
436. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С. и др. // Российский иммунологический журнал. 2019. Т. 13, № 2-2 (22). С. 1063. EDN: UDIMQM
437. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9, No. 10. P. 506. DOI: 10.3390/cryst9100506
438. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029
439. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
440. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
441. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10, С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
442. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Novikov A.S. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44, No. 34. P. 14339. DOI: 10.1039/D0NJ02774J
443. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem200101
444. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2020. V. 234. P. 109517. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109517
445. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170
446. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 12. С. 1927. DOI: 10.31857/S0044460X20120161
447. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
448. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC\_id55423
449. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158
450. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682
451. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Puzyrkov Z.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230
452. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125
453. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 1. С. 136. DOI: 10.31857/S0044460X20010175
454. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031
455. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 7. С. 907. DOI: 10.31857/S0044457X20070193
456. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al. // Mend. Commun. 2020. V. 30, No. 1. P. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01
457. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 1. С. 45. DOI: 10.31857/S0132344X19120065
458. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173

459. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 6. С. 804. DOI: 10.31857/S0044457X20060203
460. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // ChemChemTech. 2020. V. 63, No. 5. P. 33. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115
461. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 8. С. 1283. DOI: 10.31857/S0044460X20080168
462. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 4. С. 599. DOI: 10.31857/S0044460X20040150
463. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. et al. // ChemChemTech. 2020. V. 63, No. 4. P. 17. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6132
464. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Изв. АН. Серия химическая. 2020, № 10. С. 1892. EDN: QOVSSF
465. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 9. С. 554. DOI: 10.31857/S0132344X20090030
466. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
467. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // ChemChemTech. 2020. V. 63, No. 3. P. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097
468. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 2. С. 171. DOI: 10.31857/S0044457X20020154
469. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem200405
470. Ким Д.Г., Бахтеева Е.И., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 11. С. 1686. DOI: 10.31857/S0044460X20110086
471. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В. и др. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 1. С. 41. DOI: 10.31857/S051474922001005X
472. Бахтеева Е.И., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 9. С. 1321. DOI: 10.31857/S0514749220090013
473. Kim D.G., Vershinina E.A., Sharutin V.V. // J. Sulf. Chem. 2020. V. 41, № 1. P. 71. DOI: 10.1080/17415993.2019.1677660
474. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem200111
475. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 6. DOI: 10.31857/S0044453720010215
476. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 9. С. 1333. DOI: 10.31857/S0044453720090162
477. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N. et al. // Thermochim. Acta. 2020. Т. 690. С. 178654. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178654
478. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
479. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9, С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
480. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 752. DOI: 10.31857/S0044460X21050127
481. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.1134/S0036023621030153
482. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сопина Д.М. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1438. DOI: 10.31857/S0044460X21090158
483. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403
484. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
485. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105

486. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
487. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410
488. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
489. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
490. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
491. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
492. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
493. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC\_id84811
494. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC\_id80788
495. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 63. DOI: 10.31857/S0044457X21010141
496. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. и др. // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28, № 1. С. 68. DOI: 10.17122/bcj-2021-1-68-73
497. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110. DOI: 10.14529/chem210409
498. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 11. С. 1716. DOI: 10.31857/S0044460X21110081
499. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
500. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
501. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 2. С. 192. DOI: 10.31857/S0044453721020187
502. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 11. С. 1651. DOI: 10.31857/S0044453721110145
503. Poddel'sky A.I., Sharutin V.V. // J. Organometal. Chem. 2022. V. 957. P. 122152. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122152
504. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32, No. 1. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035
505. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
506. Шарутин В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem220201
507. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
508. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 8. С. 1151. DOI: 10.31857/S0044457X22080244
509. Pupkova Y.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32, No. 3. P. 377. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.028
510. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
511. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
512. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406

513. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
514. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
515. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
516. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 45. DOI: 10.14529/chem220404
517. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 12. С. 1957. DOI: 10.31857/S0044460X22120174
518. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532
519. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
520. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62. DOI: 10.14529/chem220307
521. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem220101
522. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202
523. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 57. DOI: 10.31857/S0132344X22010042
524. Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059
525. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC\_id88696
526. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172
527. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
528. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
529. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306
530. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 3. С. 399. DOI: 10.31857/S0023476122030274
531. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 90. DOI: 10.14529/chem220210
532. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 9. С. 566. DOI: 10.31857/S0132344X22090055
533. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 7. С. 1152. DOI: 10.31857/S0044460X22070204
534. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 52. DOI: 10.14529/chem220206
535. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 370. DOI: 10.31857/S0132344X22060081
536. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С. и др. // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунологии. 2022. Т. 99, № 3. С. 336. DOI: 10.31857/S102872210006465-6
537. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem220408
538. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
539. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207

540. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
541. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
542. 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
543. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
544. Калита Е.В., Ким Д.Г., Крынина Е.М. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2022. Т. 58, № 4. С. 227. EDN: ZTHPHU
545. Тарасова Н.М., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 82. DOI: 10.14529/chem220309
546. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
547. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96, № 2. С. 155. DOI: 10.31857/S0044453722020169
548. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A. et al. // Green Chem. 2022. V. 24, No. 6. P. 2429. DOI: 10.1039/D1GC04564D
549. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27, No. 24. P. 8867. DOI: 10.3390/molecules27248867
550. Раджакумар К., Шарутин В.В., Адонин С.А. и др. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 4. С. 504. DOI: 10.26902/JSC\_id90869
551. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Основы химии элементоорганических соединений. Часть 1. Органические соединения непереходных элементов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2023. 261 с.
552. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem230201
553. Шарутин В.В., Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem230301
554. Шарутин В.В., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 45. DOI: 10.14529/chem230302
555. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem230102
556. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem230304
557. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105
558. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem230303
559. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 156. DOI: 10.14529/chem230215
560. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
561. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 109. DOI: 10.14529/chem230402
562. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
563. Шарутин В.В., Семенова А.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 44. DOI: 10.14529/chem230203
564. 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
565. Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem230104

566. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116
567. Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117. DOI: 10.14529/chem230403
568. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Бежин В.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem230106
569. Тарасова Н.М., Юшина И.Д., Ким Д.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93, № 1. С. 58. DOI: 10.31857/S0044460X23010079
570. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem230110
571. Раммохан А., Штайц Я.К., Ладин Е.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93, № 2. С. 200. DOI: 10.31857/S0044460X23020051
572. 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
573. Rajakumar K., Sharutin V.V., Zherebtsov D.A. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 125. DOI: 10.14529/chem230212
574. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
575. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem240301
576. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68. DOI: 10.14529/chem240207
577. Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 46. DOI: 10.14529/chem240204
578. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37. DOI: 10.14529/chem240203
579. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
580. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Штоль Е.Е. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
581. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
582. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86. DOI: 10.14529/chem240209
583. 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
584. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108. DOI: 10.14529/chem240212
585. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
586. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
587. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem240103
588. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77. DOI: 10.14529/chem240105
589. Ильиных Е.С., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 108. DOI: 10.14529/chem240108
590. 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
591. Ефремов А.Н., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 106. DOI: 10.14529/chem240409
592. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 191. DOI: 10.14529/chem240419

593. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 44. DOI: 10.14529/chem240402
594. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 54–60. DOI: 10.14529/chem240403
595. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem240404
596. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 69. DOI: 10.14529/chem240405
597. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 7. DOI: 10.14529/chem240401
598. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Хажиева К.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem240406
599. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 86. DOI: 10.14529/chem240407
600. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Krinochkin A.P. et al. // *Chimica Techno Acta*. 2024. Т. 11. № 4. С. 202411420. EDN: CIUCNV
601. Shtaitz Ya.K., Ladin E.D., Valieva M.I. et al. // *ChemistrySelect*. 2024. Т. 9. № 26. С. 202400941. EDN: PYPKXX
602. Novak Ju., Zyкова A.R., Potemkin V.A. et al. // *BioImpacts*. 2023. Т. 13. С. 373. EDN: MVLTRE
603. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 16, № 1. С. 100. DOI: 10.14529/chem250108
604. Шарутина О.К., Беляев И.Е., Шевченко Д.П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 109. DOI: 10.14529/chem250109
605. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 126. DOI: 10.14529/chem250111
606. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 133. DOI: 10.14529/chem250112
607. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 160. DOI: 10.14529/chem250115
608. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 191. DOI: 10.14529/chem250119
609. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 48. DOI: 10.14529/chem250102
610. Шарутин В.В., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem250101
611. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Хажиева К.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 70. DOI: 10.14529/chem250104
612. Шарутин В.В., Морозова К.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 84. DOI: 10.14529/chem250106
613. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 90. DOI: 10.14529/chem250107
614. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Рацупкина А.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 109. DOI: 10.14529/chem250208
615. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 191. DOI: 10.14529/chem250213
616. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 54. DOI: 10.14529/chem250202
617. Шарутин В.В., Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 65. DOI: 10.14529/chem250203
618. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Палилова В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 72. DOI: 10.14529/chem250204
619. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 7. DOI: 10.14529/chem250201

620. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 2. С. 93. DOI: 10.14529/chem250205
621. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 2. С. 93. DOI: 10.14529/chem250206
622. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 2. С. 99. DOI: 10.14529/chem250207
623. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 106. DOI: 10.14529/chem250310
624. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 113. DOI: 10.14529/chem250311
625. Артемьева Е.В., Гремицких С.А., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 122. DOI: 10.14529/chem250312
626. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 129. DOI: 10.14529/chem250313
627. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шевченко Д.П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 136. DOI: 10.14529/chem250314
628. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 182. DOI: 10.14529/chem250319
629. Шарутин В.В., Шумакова М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 188. DOI: 10.14529/chem250320
630. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 27. DOI: 10.14529/chem250301
631. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 47. DOI: 10.14529/chem250303
632. Шарутин В.В., Ефремов А.Н., Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 57. DOI: 10.14529/chem250304
633. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem250306
634. Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 80. DOI: 10.14529/chem250307
635. Шарутин В.В., Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 88. DOI: 10.14529/chem250308
636. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem250309
637. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 189. DOI: 10.14529/chem250419
638. Шарутин В.В., Сомов Н.В., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 24. DOI: 10.14529/chem250403
639. Шарутин В.В., Слепухин П.А., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 35. DOI: 10.14529/chem250404
640. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Сомов Н.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 44. DOI: 10.14529/chem250405
641. Киндоп В.К., Беспалов А.В., Доценко В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 71. DOI: 10.14529/chem250409
642. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 4. С. 8. DOI: 10.14529/chem250401
643. Шарутин В.В., Слепухин П.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 185. DOI: 10.14529/chem260116
644. Шарутин В.В., Ефремов А.Н., Сенчурин В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 189. DOI: 10.14529/chem260117
645. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Малютин Е.М. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 27. DOI: 10.14529/chem260103
646. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 35. DOI: 10.14529/chem260104

- 
647. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 41. DOI: 10.14529/chem260105
648. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem260101
649. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бянкина М.Р. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 52. DOI: 10.14529/chem260106
650. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Сомов Н.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 59. DOI: 10.14529/chem260107

**Шевченко Дмитрий Павлович** – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepherd56@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 31 марта 2026 г.  
The article was submitted 31 March 2026.*

## СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ , $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ , $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, О.К. Шарутина**

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Продуктом реакции анилина с гексагидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в водном ацетоне является гексахлороплатинат фениламмония  $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$  (**1**). Выдерживание смеси гексахлороплатината калия, оксида трифенилфосфина и диэтилсульфоксида в ацетоне приводит к образованию комплекса платины  $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$  (**2**), в котором присутствуют гексахлороплатинатные анионы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и катионы калия, связанные в единое целое молекулами оксидами трифенилфосфина и диэтилсульфоксида. Из гексахлороплатината калия и 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты в воде синтезирован гидратный комплекс платины  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$  (**3**), представляющего собой ионное соединение с гексахлороплатинатным анионом и комплексным катионом, в котором в координационную сферу атома калия входят две молекулы воды и атомы кислорода карбоксильных групп 2,6-карбоксипиридина; водородные связи связывают атомный массив в единое целое. По данным РСА **1** (CCDC 2338986),  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ ,  $M = 596,06$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 7,048(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,223(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,436(6) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,84(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 1791,0(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 2,211 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 8,723 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1128,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,78\text{--}57^\circ$ ; всего отражений 41214; независимых отражений 4540 ( $R_{\text{int}} = 0,0913$ );  $GOOF = 1,100$ ;  $R$ -фактор 0,0378; **2** (CCDC 1957179),  $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{KO}_6\text{P}_2\text{PtS}_4$ ,  $M = 1428,14$ ; триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 12,07(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,36(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,69(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 70,00(11)^\circ$ ,  $\beta = 88,94(11)^\circ$ ,  $\gamma = 64,47(6)^\circ$ ,  $V = 1587(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,494 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 2,754 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 723,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,5\text{--}46,46^\circ$ ; всего отражений 20321; независимых отражений 4432 ( $R_{\text{int}} = 0,0603$ );  $GOOF = 1,078$ ;  $R$ -фактор 0,0911; **3** (CCDC 2235081),  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{KN}_4\text{O}_{20}\text{Pt}_2$ ,  $M = 1306,57$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 14,467(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,167(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,845(8) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 92,18(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 3899(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 2,2259 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 7,634 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 2480,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,92\text{--}57,22^\circ$ ; всего отражений 76458; независимых отражений 9324 ( $R_{\text{int}} = 0,0496$ );  $GOOF = 1,032$ ;  $R$ -фактор 0,0269.

**Ключевые слова:** строение, комплекс, гексахлороплатиноводородная кислота, гексахлороплатинат калия, анилин, оксид трифенилфосфина, диэтилсульфоксид, (2,6-дикарбокси)пиридин, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Шарутина О.К. Строение комплексов платины  $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 130–137. DOI: 10.14529/chem260302

Original article  
DOI: 10.14529/chem260302

## STRUCTURE OF PLATINUM COMPLEXES $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ , $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ , $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, O.K. Sharutina**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The reaction product of aniline with hexachloroplatinic acid hexahydrate in aqueous acetone is anilinium hexachloroplatinate  $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$  (**1**). Keeping a mixture of potassium hexachloroplatinate, triphenylphosphine oxide and diethyl sulfoxide in acetone leads to the formation of the platinum complex

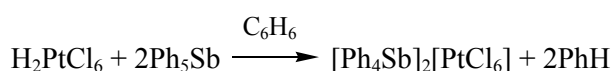
$[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (**2**), which contains hexachloroplatinate anions  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  and potassium cations bound into a single whole by molecules of triphenylphosphine oxides and diethyl sulfoxide. A hydrated platinum complex  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$  (**3**) was synthesized from potassium hexachloroplatinate and 2,6-pyridinedicarboxylic acid in water. This complex is an ionic compound with a hexachloroplatinate anion and a complex cation in which the coordination sphere of the potassium atom includes two water molecules and oxygen atoms of the carboxyl groups of 2,6-carboxypyridine; hydrogen bonds firmly bind the atomic array into a single whole. According to X-ray diffraction data **1** (CCDC 2338986),  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ ,  $M = 596,06$ ; monoclinic syngony, space group  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 7,048(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,223(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,436(6) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,84(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 1791,0(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 2,211 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 8,723 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1128,0$ ; collection area by  $2\theta$ :  $5,78\text{--}57^\circ$ ; total reflections 41214; independent reflections 4540 ( $R_{\text{int}} = 0,0913$ );  $GOOF = 1,100$ ;  $R$ -factor 0,0378; **2** (CCDC 1957179),  $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{KO}_6\text{P}_2\text{PtS}_4$ ,  $M = 1428,14$ ; triclinic syngony, space group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 12,07(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,36(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,69(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 70,00(11)^\circ$ ,  $\beta = 88,94(11)^\circ$ ,  $\gamma = 64,47(6)^\circ$ ,  $V = 1587(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,494 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 2,754 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 723,0$ ; reg. collection by  $2\theta$ :  $5,5\text{--}46,46^\circ$ ; total reflections 20321; independent reflections 4432 ( $R_{\text{int}} = 0,0603$ );  $GOOF = 1,078$ ;  $R$ -factor 0,0911; **3** (CCDC 2235081),  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{KN}_4\text{O}_{20}\text{Pt}_2$ ,  $M = 1306,57$ ; monoclinic syngony, space group  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 14,467(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,167(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,845(8) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 92,18(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 3899(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 2,2259 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 7,634 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 2480,0$ ; collection area by  $2\theta$ :  $5,92\text{--}57,22^\circ$ ; total reflections 76458; independent reflections 9324 ( $R_{\text{int}} = 0,0496$ );  $GOOF = 1,032$ ;  $R$ -factor 0,0269.

**Keywords:** structure, complex, hexachloroplatinic acid, potassium hexachloroplatinate, aniline, triphenylphosphine oxide, diethyl sulfoxide, (2,6-dicarboxy)pyridine, X-ray structural analysis

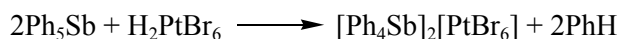
**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structure of platinum complexes  $[\text{PhNH}_2][\text{PtCl}_6]$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{Et}_2\text{S}=\text{O})_4\text{K}]_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOK})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{PtCl}_2$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):130–137. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260302

## Введение

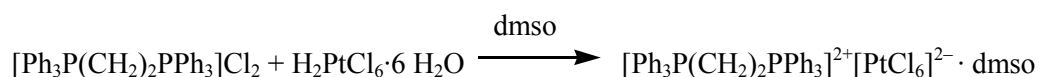
Химия органических соединений платины начинается с открытия соли Цейзе [1, 2]. Достаточно полно химия соединений платины представлена в монографии [3]. Последние достижения в области химии органических соединений платины приведены в обзорах [4–6], однако информация о производных платины, содержащие в своем составе атомы сурьмы, практически отсутствует. Имеются лишь единичные примеры по этой теме. Так, реакция гексахлороплатиноводородной кислоты с пентафенилсурьмой в бензоле приводит к синтезу с выходом 82 % гексахлороплатината бис(тетрафенилсурьмы), строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа [7].



Известен только один комплекс сурьмы с гексабромоплатинат-анионом  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtBr}_6]$ , полученный взаимодействием пентафенилсурьмы с гексабромоплатиноводородной кислотой в ацетоне [8].



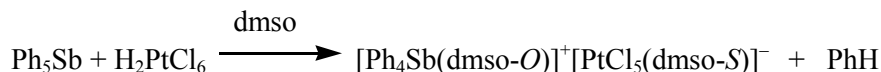
В реакции дихлорида бис-1,2-трифенилфосфинэтилена с гексахлороплатиноводородной кислотой в диметилсульфоксиде (dmsO) из реакционной смеси осаждались неокрашенные призматические кристаллы, которые, по данным PCA, представляли собой сольватный комплекс [9]:



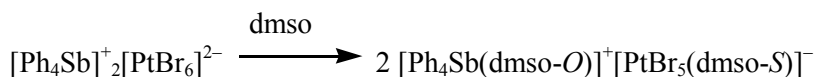
Синтез ионных комплексов платины с анионом  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  можно также осуществлять в растворах ацетона или воды. Так, комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtCl}_6]^{2-}$  получен из хлорида тетрафенилстибония и гексахлороплатиноводородной кислоты в ацетоне или гексахлороплатината калия в воде [10].

В реакции гексахлороплатиноводородной кислоты с пентафенилсурьмой в диметилсульфоксиде происходит внутрисферный лигандный обмен атома хлора на молекулу dmsO в анионе, при

этом молекула растворителя также внедряется в координационную сферу атома сурьмы катиона [11, 12]:

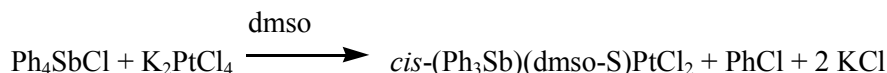


Тот же комплекс получен также в результате растворения  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в диметилсульфоксиде. По аналогичной схеме реагирует гексабромоплатинат тетрафенилстибония с диметилсульфоксидом:



Строение комплексов установлено методом РСА. Катионы имеют мало-искаженную тетраэдрическую координацию, катионы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO}-\text{O})]^+$  – искаженную тригонально-бипирамидальную. Расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  в двух кристаллографически независимых катионах имеют близкие значения (2,55(1) и 2,533(4) Å соответственно).

Показано, что хлорид тетрафенилстибония взаимодействует с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде с образованием нейтрального смешанно-лигандного комплекса *cis*-( $\text{Ph}_3\text{Sb}$ )(*dmsO-S*) $\text{PtCl}_2$  с *цис*-расположенными молекулами трифенилстибина и *dmsO* в координационной сфере центрального атома платины [13]:



Как следует из данных РСА, комплекс имеет характерное для соединений Pt(II) плоскочетырёхугольное строение. В координационной сфере центрального атома, наряду с двумя *цис*-расположенными атомами хлора, присутствуют *S*-координированная молекула ДМСО и молекула трифенилстибина. *транс*-Углы Cl(1)PtS 178,01(6), Cl(2)PtSb 177,96(4), *цис*-SPtSb 90,75(4), SPtCl(1) 90,24(6), SbPtCl(1) 88,36(4), Cl(1)PtCl(2) 90,71(6)°. Длина связи Pt–Sb 2,5118(4) Å меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и сурьмы (2,78 Å) [14], расстояние Pt–S равно 2,1954(15) Å.

### Экспериментальная часть

**Реакция гексахлороплатината калия с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой.** Раствор  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (0,122 г, 0,25 ммоль) в 10 мл воды приливали к раствору 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (0,084 г, 0,5 ммоль) в 20 мл воды при 60 °С и перемешивали 1 час. Концентрировали раствор, выпавшие оранжевые кристаллы **3** промывали спиртом и сушили. Получили 0,052 г (80 %) с  $T_{\text{разл}} = 214$  °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3080, 1749, 1697, 1606, 1575, 1456, 1417, 1396, 1332, 1300, 1255, 1197, 1165, 1151, 1099, 1089, 1035, 997, 910, 841, 800, 768, 754, 727, 702, 669, 648, 581, 490, 419.

**ИК-спектры** соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400  $\text{см}^{-1}$ ).

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** соединений **1–3** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур **1–3** выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [15–17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2338986 (**1**), 1957179 (**2**), 2235081 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

## Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

| Параметр                                                     | 1                                                                  | 2                                                                    | 3                                                                    |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Стехиометрическая формула                                    | $C_{12}H_{16}N_2PtCl_6$                                            | $C_{26}H_{35}O_3S_2Cl_3Pt_{0,5}PK_{0,5}$                             | $C_{28}H_{23}Cl_4KN_4O_{20}Pt_2$                                     |
| $M$                                                          | 596,06                                                             | 714,07                                                               | 1306,57                                                              |
| Сингония                                                     | Моноклинная                                                        | Триклинная                                                           | Моноклинная                                                          |
| Пространственная группа                                      | $P2_1/c$                                                           | $\bar{P}1$                                                           | $P2_1/c$                                                             |
| $a$ , Å                                                      | 7,048(4)                                                           | 12,07(3)                                                             | 14,467(9)                                                            |
| $b$ , Å                                                      | 22,223(11)                                                         | 12,36(2)                                                             | 18,167(12)                                                           |
| $c$ , Å                                                      | 11,436(6)                                                          | 12,69(4)                                                             | 14,845(8)                                                            |
| $\alpha$ , град.                                             | 90,00                                                              | 70,00(11)                                                            | 90,00                                                                |
| $\beta$ , град.                                              | 90,84(3)                                                           | 88,94(11)                                                            | 92,18(2)                                                             |
| $\gamma$ , град.                                             | 90,00                                                              | 64,47(6)                                                             | 90,00                                                                |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                         | 1791,0(16)                                                         | 1587(7)                                                              | 3899(4)                                                              |
| $Z$                                                          | 4                                                                  | 2                                                                    | 4                                                                    |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>                      | 2,211                                                              | 1,494                                                                | 2,2259                                                               |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 8,723                                                              | 2,754                                                                | 7,634                                                                |
| $F(000)$                                                     | 1128,0                                                             | 723,0                                                                | 2480,0                                                               |
| Размер кристалла, мм                                         | 0,55 × 0,26 × 0,04                                                 | 0,10 × 0,10 × 0,10                                                   | 0,22 × 0,15 × 0,09                                                   |
| Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град.                   | 5,78–57                                                            | 5,5–46,46                                                            | 5,92–57,22                                                           |
| Диапазон индексов                                            | $-9 \leq h \leq 9$<br>$-29 \leq k \leq 29$<br>$-15 \leq l \leq 15$ | $-13 \leq h \leq 13$<br>$-13 \leq k \leq 13$<br>$-13 \leq l \leq 13$ | $-19 \leq h \leq 19$<br>$-23 \leq k \leq 23$<br>$-19 \leq l \leq 10$ |
| Число измеренных рефлексов                                   | 41214                                                              | 20321                                                                | 76458                                                                |
| Число независимых рефлексов                                  | 4540                                                               | 4432                                                                 | 9324                                                                 |
| $R_{\text{int}}$                                             | 0,0913                                                             | 0,0603                                                               | 0,0496                                                               |
| $GOOF$                                                       | 1,100                                                              | 1,078                                                                | 1,032                                                                |
| Число параметров                                             | 193                                                                | 332                                                                  | 574                                                                  |
| $R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$                             | $R_1 = 0,0378$ ,<br>$wR_2 = 0,0640$                                | $R_1 = 0,0911$ ,<br>$wR_2 = 0,2998$                                  | $R_1 = 0,0269$ ,<br>$wR_2 = 0,0529$                                  |
| $R$ -факторы по всем рефлексам                               | $R_1 = 0,0541$ ,<br>$wR_2 = 0,0684$                                | $R_1 = 0,0995$ ,<br>$wR_2 = 0,3105$                                  | $R_1 = 0,0367$ ,<br>$wR_2 = 0,0556$                                  |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup> | 1,31/–1,19                                                         | 4,67/–1,51                                                           | 3,20/–1,29                                                           |

Таблица 2

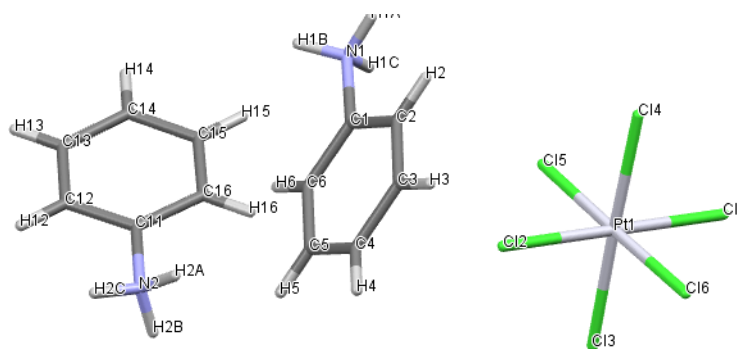
## Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

| Связь                     | $d$ , Å    | Угол                                        | $\omega$ , град. |
|---------------------------|------------|---------------------------------------------|------------------|
| <b>1</b>                  |            |                                             |                  |
| Pt(1)–Cl(5)               | 2,3191(17) | Cl(5)Pt(1)Cl(2)                             | 89,44(7)         |
| Pt(1)–Cl(6)               | 2,3192(16) | Cl(5)Pt(1)Cl(2)                             | 89,44(7)         |
| Pt(1)–Cl(3)               | 2,3146(17) | Cl(6)Pt(1)Cl(5)                             | 178,90(6)        |
| Pt(1)–Cl(1)               | 2,3155(15) | Cl(6)Pt(1)Cl(2)                             | 90,62(6)         |
| Pt(1)–Cl(2)               | 2,3249(16) | Cl(3)Pt(1)Cl(5)                             | 90,67(7)         |
| Pt(1)–Cl(4)               | 2,3161(17) | Cl(3)Pt(1)Cl(6)                             | 90,43(7)         |
| N(1)–C(1)                 | 1,472(8)   | Cl(3)Pt(1)Cl(1)                             | 88,30(7)         |
| N(2)–C(11)                | 1,492(7)   | Cl(3)Pt(1)Cl(4)                             | 178,71(6)        |
| <b>2</b>                  |            |                                             |                  |
| Pt(1)–Cl(2)               | 2,332(8)   | Cl(2 <sup>1</sup> )Pt(1)Cl(2)               | 179,998(1)       |
| Pt(1)–Cl(2 <sup>1</sup> ) | 2,332(8)   | Cl(3)Pt(1)Cl(2 <sup>1</sup> )               | 90,6(2)          |
| Pt(1)–Cl(3 <sup>1</sup> ) | 2,321(7)   | Cl(3 <sup>1</sup> )Pt(1)Cl(2 <sup>1</sup> ) | 89,4(2)          |
| Pt(1)–Cl(3)               | 2,321(7)   | Cl(3 <sup>1</sup> )Pt(1)Cl(2)               | 90,6(2)          |

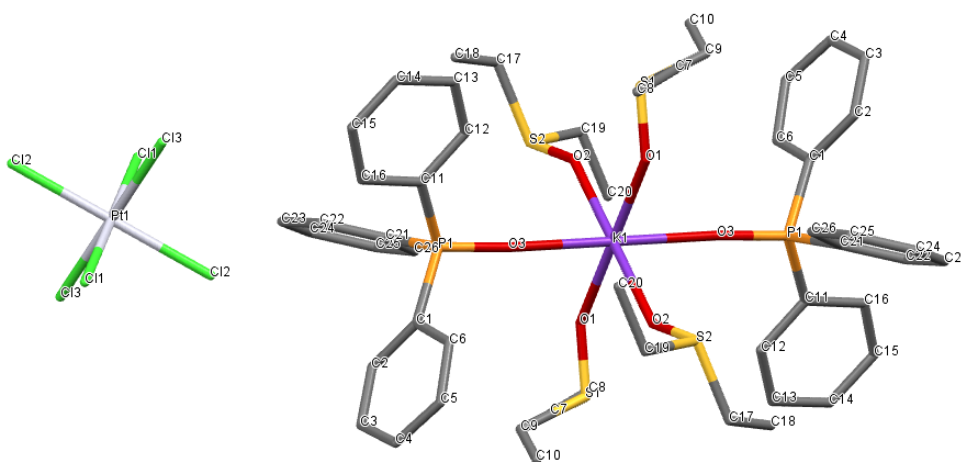
| Связь                                                                                                                                                          | $d, \text{\AA}$ | Угол                                        | $\omega, \text{град.}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|------------------------|
| Pt(1)–Cl(1)                                                                                                                                                    | 2,318(6)        | Cl(3)Pt(1)Cl(2)                             | 89,4(2)                |
| Pt(1)–Cl(1 <sup>1</sup> )                                                                                                                                      | 2,318(6)        | Cl(3)Pt(1)Cl(3 <sup>1</sup> )               | 179,999(2)             |
| P(1)–O(3)                                                                                                                                                      | 1,480(13)       | Cl(1)Pt(1)Cl(2 <sup>1</sup> )               | 90,0(3)                |
| S(1)–O(1)                                                                                                                                                      | 1,509(16)       | Cl(1 <sup>1</sup> )Pt(1)Cl(3 <sup>1</sup> ) | 89,4(3)                |
| S(1)–C(7)                                                                                                                                                      | 1,81(3)         | P(1)O(3)K(1)                                | 170,0(10)              |
| S(1)–C(9)                                                                                                                                                      | 1,80(3)         | P(1)K(1)P(1 <sup>3</sup> )                  | 180,00(10)             |
| S(1)–K(1)                                                                                                                                                      | 3,581(9)        | S(1)K(1)P(1)                                | 91,18(17)              |
| S(2)–O(2)                                                                                                                                                      | 1,501(16)       | S(1)K(1)P(1 <sup>3</sup> )                  | 88,82(17)              |
| S(2)–C(19)                                                                                                                                                     | 1,75(3)         | S(1 <sup>3</sup> )K(1)P(1 <sup>3</sup> )    | 91,18(17)              |
| S(2)–C(17)                                                                                                                                                     | 1,81(4)         | S(1 <sup>3</sup> )K(1)S(1)                  | 179,999(1)             |
| O(1)–K(1)                                                                                                                                                      | 2,317(14)       | S(1)K(1)S(2 <sup>4</sup> )                  | 96,0(3)                |
| O(2)–K(1 <sup>2</sup> )                                                                                                                                        | 2,337(15)       | Cl(1Pt(1)Cl(1 <sup>1</sup> )                | 179,999(1)             |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> –X, 2–Y, –Z; <sup>2</sup> +X, 1+Y, +Z; <sup>3</sup> 1–X, –Y, 1–Z; <sup>4</sup> +X, –1+Y, +Z; <sup>5</sup> 1–X, 1–Y, 1–Z |                 |                                             |                        |
| <b>3</b>                                                                                                                                                       |                 |                                             |                        |
| Pt(1)–Cl(2)                                                                                                                                                    | 2,2483(16)      | Cl(2)Pt(1)Cl(1)                             | 91,57(6)               |
| Pt(1)–Cl(1)                                                                                                                                                    | 2,3051(17)      | N(1)Pt(1)Cl(2)                              | 171,63(9)              |
| Pt(1)–N(1)                                                                                                                                                     | 2,024(3)        | N(1)Pt(1)N(2)                               | 96,11(12)              |
| Pt(1)–N(2)                                                                                                                                                     | 2,070(3)        | N(1)Pt(1)O(3)                               | 84,13(12)              |
| Pt(1)–O(3)                                                                                                                                                     | 2,028(3)        | N(2)Pt(1)Cl(1)                              | 171,54(9)              |
| Pt(1)–O(1)                                                                                                                                                     | 2,021(3)        | O(3)Pt(1)N(2)                               | 100,81(12)             |
| Pt(2)–Cl(3)                                                                                                                                                    | 2,2791(16)      | O(1)Pt(1)O(3)                               | 177,99(12)             |
| Pt(2)–Cl(4)                                                                                                                                                    | 2,3269(16)      | O(11)Pt(2)O(9)                              | 179,11(13)             |
| Pt(2)–O(9)                                                                                                                                                     | 1,976(3)        | N(4)Pt(2)Cl(3)                              | 174,68(11)             |
| Pt(2)–O(11)                                                                                                                                                    | 1,975(3)        | N(3)Pt(1)Cl(4)                              | 174,03(10)             |
| Pt(2)–N(4)                                                                                                                                                     | 2,036(4)        | O(10)K(1)O(6)                               | 152,97(12)             |
| Pt(2)–N(3)                                                                                                                                                     | 2,086(4)        | O(10)K(1)O(17)                              | 66,86(15)              |
| K(1)–O(10)                                                                                                                                                     | 2,674(4)        | O(2)K(1)O(6 <sup>1</sup> )                  | 151,82(11)             |
| K(1)–O(2)                                                                                                                                                      | 2,830(4)        | O(2)K(1)O(6)                                | 151,82(11)             |
| K(1)–O(6)                                                                                                                                                      | 2,943(4)        | O(7 <sup>2</sup> )K(1)O(17)                 | 153,24(16)             |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> –X, 1–Y, –Z; <sup>2</sup> +X, $\frac{1}{2}$ –Y, $-\frac{1}{2}$ + Z                                                      |                 |                                             |                        |

### Обсуждение результатов

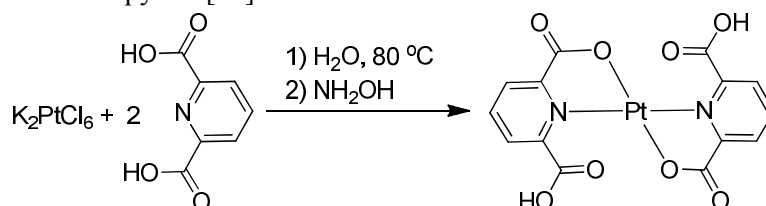
В литературе описаны структуры многих комплексов платины, например [18–25]. Наиболее простой метод получения комплексов платины, содержащих анион  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , заключается в обработке водного раствора гексахлороплатиноводородной кислоты амином. Именно таким способом получают, например, гексахлороплатинат фенилammония (1) (рис. 1).



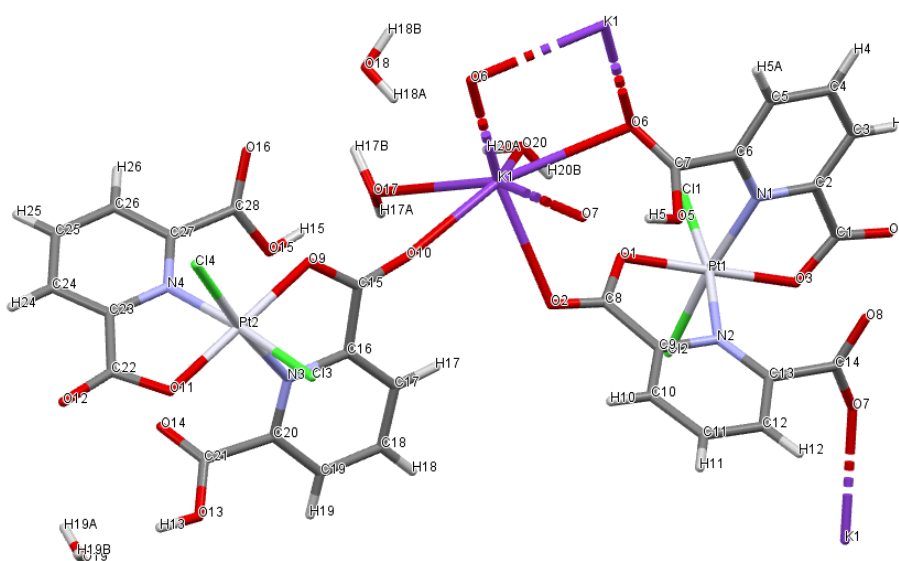
раствор гексахлорплатината калия мы ввели раствор трифенилфосфиноксида и диэтилсульфоксида в ацетоне. В этом случае концентрирование реакционной смеси приводило к образованию оранжевых кристаллов **2**, которые по данным РСА, состояли из однозарядных катионов  $[(Ph_3PO)_2(Et_2S=O)_4K]^+$  и двухзарядных анионов  $[PtCl_6]^{2-}$  (рис. 2).

Рис. 2. Строение комплекса **2**

Известно, что реакция 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и  $K_2PtCl_6$  в молярном соотношении 2:1 в присутствии гидросиламина протекает с восстановлением Pt(IV) до Pt(II), продуктом является молекулярный комплекс, в котором каждый лиганд бидентатен и сохраняет по одной свободной карбоксильной группе [15].



Мы, в свою очередь, остановились на первой стадии указанной реакции, при этом выделили из реакционной среды кристаллы и определили их строение. Атомы платины в комплексе **3** имеют искажённую октаэдрическую геометрию координационной сферы (рис. 3).

Рис. 3. Строение комплекса **3**

Карбоксилатные лиганды связаны с центральным атомом ковалентными связями Pt–O (2,021(3) и 2,028(3) Å) и координационными связями Pt–N, длина которых составляет 2,024(3) и 2,070(3) Å. Валентный *транс*-угол O–Pt–O (177,99(12)°) оказался ожидаемо близок к 180°. Тесное расположение атомов азота пиридинового цикла и карбоксильных атомов кислорода вносит искажение в геометрию, что заметно сказывается на валентных *цис*-углах N–Pt–O составляющих 80,89(11)°–84,14(12)°. Два незамещённых атома хлора в координационной сфере Pt(IV) образуют валентный *цис*-угол Cl–Pt–Cl равный 91,57(5)°. Длины связей Pt–Cl составляют 2,2482(16) и 2,3270(16) Å. Длины связей C–O в связанных и свободных карбоксильных группах равны 1,278(5), 1,329(5) Å и 1,288(5), 1,266(6) Å соответственно. Координационный полиэдр атома калия – пентагональная бипирамида с атомами кислорода [O(2) и O(6)] в аксиальных положениях [расстояния O(2)–K(1) и O(6)–K(1) равны 2,830(4) и 2,943(4) Å, аксиальный угол O(2)K(1)O(6) составляет 151,82(11)°]. В полимерном комплексе каждый карбоксилатный лиганд бидентатен и сохраняет по одной свободной карбоксильной группе, катион калия координирован с двумя молекулами воды (2,84 и 3,00 Å) и карбонильными атомами кислорода [2,674(4)–2,943(4) Å].

### Выводы

Взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты с анилином и гексахлороплатината калия с 2,2'-бипиридилем, трифенилфосфиноксидом, диэтилсульфоксидом и 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой получено три комплекса платины и определено их кристаллическое строение.

### Список источников

1. Zeise W.C. // Ann. Physik. 1827. V. 9. P. 623.
2. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с
3. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1978. 783 с.
4. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem230201
5. Шарутин В.В., Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem230301
6. Шарутин В.В., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 45. DOI: 10.14529/chem230302
7. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 5. С. 373. EDN: IJUXPJ
8. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
9. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2011. № 33 (250). С. 37. EDN: OJSELN
10. Сенчуринов В.С. Синтез и строение арильных соединений и ионных комплексов фосфора, сурьмы и висмута: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2018. 337 с.
11. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
12. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 11. С. 857. EDN: OJHATF
13. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Пакушина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 64. EDN: KZLWQZ
14. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG
15. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
16. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

18. Aoki K., Hu N.-H., Tokuno T. et al. // Inorg. Chimica Acta. 1999. V. 290. P. 145. DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00116-4
19. Ha K. // Z. Kristallogr. NCS 2010. V. 225. P. 699. DOI: 10.1524/ncrs.2010.0307
20. Seemann J., Preetz W. // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 1998. V. 53. P. 13. DOI: 10.1515/znbs-1998-0105
21. Cingi M., Lanfredi A., Tiripicchio A. et al. // Inorg. Chimica Acta. 1983. V. 72. P. 81. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)81699-0
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ткачёва А.Р. // Изв. высш. уч. завед. Серия: Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 12. С. 63. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115
23. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 63. DOI: 10.1134/S0036023621010149
24. Зыкова А.Р., Жеребцов Д.А., Ельцов О.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 71. DOI: 10.14529/chem220108
25. Шарутина О.К., Беляев И.Е., Шевченко Д.П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 109. DOI: 10.14529/chem250109
26. Griffith D., Chopra A., Müller-Bunz H., Marmion C.J. // Dalton Trans. 2008. V. 2. № 48. P. 6933. DOI: 10.1039/B809584A

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

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 20 марта 2026 г.*

*The article was submitted 20 March 2026.*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, Д.П. Шевченко, О.К. Шарутина**  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Побочным продуктом реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия является гидрат ионного комплекса меди с этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилатным анионом [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**1**), строение которого подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (*T* = 100,15 К; C<sub>8</sub>H<sub>30</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, *M* = 401,92; моноклинная сингония, пространственная группа *I*2/*a*; параметры ячейки: *a* = 10,1348(2) Å, *b* = 9,5983(2) Å, *c* = 17,7734(4) Å; α = 90,00°, β = 97,879(2)°, γ = 90,00, *V* = 1712,62(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; ρ<sub>выч</sub> = 1,559 г/см<sup>3</sup>; μ = 2,261 мм<sup>-1</sup>; *F*(000) = 852,0; обл. сбора по 2θ: 10,04–140°; всего отражений 6665; независимых отражений 1625 (*R*<sub>int</sub> = 0,0168); *GOOF* = 1,073; *R*-фактор 0,0229). Катион [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> состоит из октаэдрически-координированного атома меди с четырьмя атомами азота (Cu–N 1,9997(12)–2,0341(11) Å) двух молекул этилендиамина в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода (Cu–O 2,5356(11) Å) двух молекул воды в аксиальных позициях. В centrosymmetric анионах [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> карбоксильные атомы углерода и атомы азота имеют почти неискаженную тригональную геометрию окружения. Торсионные углы NCCN в лигандах этилендиамина составляют ±52,73(14)°. Пространственная организация кристалла **1** обусловливается водородными контактами O–H...O (1,86–2,48 Å), N–H...O (2,00–2,27 Å) и C–H...O (2,63 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2361514; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** дихлорид меди, этилендиамин, дицианоаргентат калия, синтез, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К. Синтез и строение комплекса меди [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 138–143. DOI: 10.14529/chem260303

Original article  
DOI: 10.14529/chem260303

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE COPPER COMPLEX [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, D.P. Shevchenko, O.K. Sharutina**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Abstract.** A by-product of the reaction of copper dichloride with ethylenediamine and potassium dicyanoargentate is a hydrate of the ionic copper complex with ethylenediamine-*N,N'*-dicarboxylate anion [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**1**), the structure of which was confirmed by X-ray diffraction analysis (*T* = 100.15 K; C<sub>8</sub>H<sub>30</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, *M* = 401.92; monoclinic syngony, space group *I*2/*a*; cell parameters: *a* = 10.1348(2) Å, *b* = 9.5983(2) Å, *c* = 17.7734(4) Å; α = 90.00°, β = 97.879(2)°, γ = 90.00, *V* = 1712.62(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; ρ<sub>calc</sub> = 1.559 g/cm<sup>3</sup>; μ = 2,261 mm<sup>-1</sup>; *F*(000) = 852.0; collection area by 2θ: 10.04–140°; total reflections 6665; independent reflections 1625, *R*<sub>int</sub> = 0.0168; *GOOF* = 1.073; *R*-factor 0.0229). The [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation consists of an octahedrally coordinated copper atom with four nitrogen atoms (Cu–N 1.9997(12)–2.0341(11) Å) of two ethylenediamine molecules in

the equatorial plane and two oxygen atoms (Cu–O 2.5356(11) Å) of two water molecules in axial positions. In the centrosymmetric [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> anions, the carboxyl carbon atoms and nitrogen atoms have an almost undistorted trigonal geometry of the environment. The NCCN torsion angles in the ethylenediamine ligands are ±52.73(14)°. The crystal organization of **1** is caused by hydrogen contacts O–H···O (1.86–2.48 Å), N–H···O (2.00–2.27 Å), and C–H···O (2.63 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2361514) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

**Keywords:** copper dichloride, ethylenediamine, potassium dicyanoargentate, synthesis, complex, structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Sharutina O.K. Synthesis and structure of the copper complex [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):138–143. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260303

## Введение

Удаление диоксида углерода из газовых потоков является важной процедурой в различных промышленных технологиях. Одним из способов, используемых в промышленности для удаления диоксида углерода из газовых смесей, является его абсорбция жидкими аминами или их растворами [1] с образованием карбаматов. Как правило, такие взаимодействия происходят при охлаждении до 0 °С, поскольку СО<sub>2</sub> выделяется при более высоких температурах вследствие диссоциации карбаматов [2]. Большинство методов синтеза алифатических карбаматов предполагают взаимодействие диоксида углерода с аминами в спиртовых растворах при температуре от –10 до 0 °С [3–5]. Недавно был описан метод абсорбции СО<sub>2</sub> на силикагеле, содержащем 3-аминопропильные группы, связанные с поверхностными атомами кремния при комнатной температуре [6], который привел к образованию поверхностных карбаматных групп. При изучении реакций синтеза металлокомплексов с аминами [7–9] и реакции темплатной конденсации амидосодержащих анионных комплексов [10] с первичными аминами и формальдегидом в некоторых случаях (когда реакции протекают в метанольных растворах на воздухе) образуются неожиданные продукты из-за поглощения диоксида углерода из воздуха. Важно отметить, что поглощение СО<sub>2</sub> происходит при комнатной температуре или даже при нагревании. В настоящей работе с целью исследования возможности включения дицианоаргентатных остатков в структуру конечного продукта изучена реакция дицианоаргентата калия с дихлоридом меди и этилендиамином в водно-спиртовом растворе, в результате которой наблюдается образование необычного продукта.

## Экспериментальная часть

**Реакция дихлорида меди с дицианоаргентатом калия и этилендиамином.** К раствору 34 мг (0,25 ммоль) хлорида меди(II) в 5 мл смеси этанол/вода (4:1 объемн.) прибавляли при перемешивании 0,030 мл (0,50 ммоль) этилендиамина и приливали раствор 100 мг (0,50 ммоль) дицианоаргентата калия в 5 мл воды. Медленным испарением растворителя получили 99 мг (79 %) темно-синих кристаллов комплекса [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(Ag(CN)<sub>2</sub>)[Ag(CN)<sub>2</sub>], синтез и строение которого было нами опубликовано в [11] и несколько примесных черных кристаллов [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**1**). ИК-спектр (ν, см<sup>–1</sup>): 3348, 3310, 3217, 3138, 2965, 2945, 2886, 1584 1472, 1432, 1321, 1277, 1146, 1115, 1088, 1043, 986, 976, 704, 637, 627, 525, 474.

**ИК-спектр** комплекса **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>–1</sup>.

**Рентгеноструктурный анализ** комплекса **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100,15 К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [12], *ShelXle* [13]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F|<sup>2</sup> методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

| Параметр                                                     | Значение                                                        |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Стехиометрическая формула                                    | C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cu |
| <i>T</i> , К                                                 | 100,15                                                          |
| <i>M</i>                                                     | 401,92                                                          |
| Сингония                                                     | Моноклинная                                                     |
| Пространственная группа                                      | <i>I</i> 2/ <i>a</i>                                            |
| <i>a</i> , Å                                                 | 10,1348(2)                                                      |
| <i>b</i> , Å                                                 | 9,5983(2)                                                       |
| <i>c</i> , Å                                                 | 17,7734(4)                                                      |
| $\alpha$ , град                                              | 90,00                                                           |
| $\beta$ , град                                               | 97,879(2)                                                       |
| $\gamma$ , град                                              | 90,00                                                           |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                    | 1712,62(6)                                                      |
| <i>Z</i>                                                     | 4                                                               |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>                      | 1,559                                                           |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 2,261                                                           |
| <i>F</i> (000)                                               | 852,0                                                           |
| Размер кристалла, мм                                         | 0,5 × 0,49 × 0,11                                               |
| Диапазон сбора данных по 2 $\theta$ , град                   | 10,04–140                                                       |
| Диапазон индексов                                            | $-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 20$    |
| Число измеренных рефлексов                                   | 6665                                                            |
| Число независимых рефлексов                                  | 1625                                                            |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                      | 0,0168                                                          |
| <i>GOOF</i>                                                  | 1,073                                                           |
| Число параметров уточнения                                   | 116                                                             |
| <i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0229, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0661 |
| <i>R</i> -факторы по всем рефлексам                          | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0234, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0665 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup> | 0,38/–0,38                                                      |

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

| Связь                                                                                                                                         | <i>d</i> , Å | Угол                                      | $\omega$ , град. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------|------------------|
| Cu(1)–N(1 <sup>1</sup> )                                                                                                                      | 1,9997(12)   | N(1)Cu(1)N(1 <sup>1</sup> )               | 180,0            |
| Cu(1)–N(1)                                                                                                                                    | 1,9997(12)   | N(2 <sup>1</sup> )Cu(1)N(1 <sup>1</sup> ) | 85,30(5)         |
| Cu(1)–N(2)                                                                                                                                    | 2,0340(11)   | N(2)Cu(1)N(1 <sup>1</sup> )               | 94,70(5)         |
| Cu(1)–N(2 <sup>1</sup> )                                                                                                                      | 2,0341(11)   | N(2 <sup>1</sup> )Cu(1)N(1)               | 94,71(5)         |
| Cu(1)–O(3)                                                                                                                                    | 2,5356(11)   | N(2)Cu(1)N(1)                             | 85,29(5)         |
| C(3)–C(3 <sup>2</sup> )                                                                                                                       | 1,530(3)     | N(2 <sup>1</sup> )Cu(1)N(2)               | 180,0            |
| C(3)–N(3)                                                                                                                                     | 1,4463(18)   | O(3)Cu(1)N(1)                             | 85,46(4)         |
| O(1)–C(4)                                                                                                                                     | 1,2716(17)   | O(3)Cu(1)N(2)                             | 92,44(4)         |
| N(3)–C(4)                                                                                                                                     | 1,3572(18)   | O(3)Cu(1)O(3 <sup>1</sup> )               | 180,0            |
| N(1)–C(1)                                                                                                                                     | 1,4751(18)   | N(3)C(3)C(3 <sup>2</sup> )                | 114,93(9)        |
| N(2)–C(2)                                                                                                                                     | 1,4790(17)   | C(4)N(3)C(3)                              | 124,89(12)       |
| O(2)–C(4)                                                                                                                                     | 1,2760(17)   | C(1)N(1)Cu(1)                             | 108,18(8)        |
| C(1)–C(2)                                                                                                                                     | 1,5185(19)   | C(2)N(2)Cu(1)                             | 107,87(8)        |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1/2– <i>x</i> , –1/2– <i>y</i> , 1/2– <i>z</i> ; <sup>2</sup> 3/2– <i>x</i> , + <i>y</i> , 1– <i>z</i> |              |                                           |                  |

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2361514; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

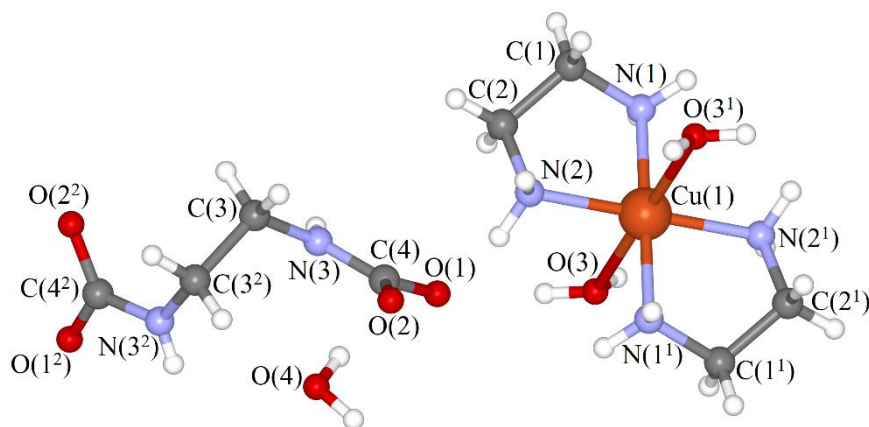
### Обсуждение результатов

К настоящему времени известно множество комплексных соединений меди: от аддуктов дигалогенидов меди с органическими растворителями, как, например CuBr<sub>2</sub>(DMSO)<sub>3</sub> [14], до ионных медьсодержащих комплексов с бидентатными аминокислотными лигандами такими как этилендиамин [Cu(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Ag(CN)<sub>2</sub>)] [Ag(CN)<sub>2</sub>] [11].

В работе [15] показано, что взаимодействие комплекса меди K[Cu(прох)(Нрох)] (H<sub>2</sub>прох = 2-(гидроксиимино)пропанамид) с этилендиамином и формальдегидом в присутствии водного раствора КОН и атмосферного углекислого газа приводит к получению дигидрата этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилата диаква-*бис*(этилендиамин)меди(II) [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, т. е. имело место преобразование этилендиаминовых лигандов при контакте с углекислым газом воздуха в этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилат-анионы. В литературе известны и другие реакции преобразования лигандов, приводящие к неожиданным результатам [16].

Кристаллическую модификацию (пр. группа *I2/a* против *C/2c* в работе [15]) комплекса [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>CNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**1**) мы обнаружили в продуктах реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия, проводимую в спиртово-водном растворе. Кристаллы **1** были охарактеризованы методом РСА. Уточнение структуры проведено до *R* = 2,3 %, что точнее, чем в работе [15] (*R* = 2,5 %), в которой комплекс получали из K[Cu(прох)(Нрох)], приготовленный согласно [17], параформальдегида и этилендиамина в метаноле.

Показано, что центросимметричные комплексные катионы в **1** состоят из двух хелатных молекул этилендиамина, координирующих центральный атом в экваториальной плоскости, и двух молекул воды, занимающих апикальные положения сильно вытянутых октаэдров (расстояния Cu···OH<sub>2</sub> составляют 2,536(8) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров – 2,92 Å [18]) (см. рисунок).



Строение комплекса **1**

В структуре катиона **1** длинные аксиальные контакты Cu···O 2,5356(11) Å фактически совпадают с теми, которые обнаружены в других структурах, содержащих такой же центросимметричный катион (2,580 Å [16] и 2,572 Å [19]). Пятичленные хелатные кольца в катионах почти плоские. Расстояния Cu–N в катионе комплекса составляют 2,0346(11) и 2,0006(12) Å, что является нормой для связей Cu–N<sub>амин</sub>. Углы CuNC равны 85,34(5)° и 94,66(5)°. Аналогичные геометрические параметры координационной сферы были зарегистрированы для других солей диаква-*бис*(этилендиамин)меди(II) [16, 17, 19–21]. Элементы структуры соединены друг с другом в кристаллической упаковке посредством протяженных систем водородных связей, где протоны, принадлежащие молекулам воды и амино-группам и метиленовым группам, выступают в качестве доноров. Параметры водородных связей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры водородных связей в структуре 1

| $D-H\cdots A$           | $H\cdots A, \text{Å}$ | $D\cdots A, \text{Å}$ | $D-H\cdots A, \text{град}$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| $O(3)-H(3C)\cdots O(1)$ | 1,86                  | 2,73                  | 176,94                     |
| $O(3)-H(3D)\cdots O(2)$ | 2,48                  | 3,35                  | 178,08                     |
| $O(4)-H(4A)\cdots O(2)$ | 1,88                  | 2,74                  | 176,35                     |
| $O(4)-H(4B)\cdots O(2)$ | 1,88                  | 2,75                  | 174,34                     |
| $N(1)-H(1A)\cdots O(4)$ | 2,00                  | 2,92                  | 175,79                     |
| $N(1)-H(1B)\cdots O(1)$ | 2,08                  | 2,95                  | 158,78                     |
| $N(2)-H(2A)\cdots O(2)$ | 2,27                  | 3,13                  | 154,24                     |
| $N(2)-H(2B)\cdots O(4)$ | 2,04                  | 2,93                  | 162,42                     |
| $N(3)-H(3)\cdots O(1)$  | 2,19                  | 2,95                  | 171(2)                     |
| $C(3)-H(3A)\cdots O(4)$ | 2,63                  | 3,59                  | 163,08                     |

В центросимметричном анионе этилендиамин- $N,N'$ -дикарбоновой кислоты комплекса **1** (центр инверсии – середина связи  $C(3)-C(3^2)$ ) расстояния  $C-O$  карбоксильных групп составляют 1,2769(17) и 1,2718(16) Å соответственно, угол  $OCO$  равен  $123,57(12)^\circ$ . Такие значения геометрических параметров типичны для свободных депротонированных карбоксильных групп. Угловая геометрия вокруг атомов азота в анионах приближается к тригонально-плоской. Расстояния связей  $N-C_{\text{карбоксил}}$  (1,4473(17) Å) указывают на их частично двойную связь, что связано с участием атома азота в делокализации электронной плотности от связей  $C-O$ , что характерно для амидов. Торсионный угол связи  $N(1)C(1)C(2)N(2)$  составляет  $52,73(14)^\circ$ , что близко к значениям, приведенным для  $N$ -(2-аммонийэтил)карбамата [22].

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп при 1584 и  $1432\text{ см}^{-1}$  [23]. Набор полос средней интенсивности при 3348, 3310, 3217 и  $3138\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей  $O-H$  и  $N-H$ , однако более точное соотношение затруднительно ввиду их относительно близкого расположения [24]. В области около  $3000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются малоинтенсивные полосы колебаний  $C-H$ ; интенсивная полоса колебаний  $C-N$  проявляется при  $1043\text{ см}^{-1}$ . Положения полос ИК-спектра близки к тем, которые были указаны для динамической соли этилендиамин- $N,N'$ -дикарбоновой кислоты [25], а также комплекса **1**, полученного в работе [15].

## Выводы

Побочным продуктом реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия в спиртово-водном растворе является гидрат ионного комплекса меди  $[(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2Cu(H_2O)_2][O_2CNHCH_2CH_2NHCO_2]\cdot 2H_2O$  (**1**), строение которого подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

## Список источников

1. Volkamer K., Wagner U. // Proceedings of "Fertilizer '83" 7<sup>th</sup> International Conference. 1983. P. 139.
2. Caplow M. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90, No. 24. P. 6795. DOI: 10.1021/ja01026a041
3. Katchalski E., Berliner-Klibanski C., Berger A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73, No. 4. P. 1829. DOI: 10.1021/ja01148a124
4. Hoewe B.D., Malone L.J., Manley R.M. // Inorg. Chem. 1971. V. 10, No. 5. P. 930. DOI: 10.1021/ic50099a014
5. Gaines G.L. // J. Org. Chem. 1985. V. 50, No. 3. P. 410. DOI: 10.1021/jo00203a033
6. Leal O., Bolivar C., Ovalles C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240, No. 1–2. P. 183. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04534-1
7. Васильева О.Ю., Козай В.Н., Симонов Ю.А. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. С. 3119.
8. Pavlenko V., Kozay V., Babich O. // Z. Naturforsch. 1993. V. 48, No. 10. P. 1321. DOI: 10.1515/znb-1993-1003

9. Kozozay V.N., Sienkiewicz A.V. // Polyhedron. 1995. V. 14, No. 12. P. 1547. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00443-I
10. Fritsky I.O. and Soukhan V.V., International Symposium on Molecular Reaction Mechanisms revolving Transition Metals: Experimental and Theoretical Aspects. Book of Abstracts. 1994. P. 163.
11. Пашин Д.Р., Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2024. Т. 50, № 7. С. 460. DOI: 10.1134/S1070328423601589
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
13. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
14. Сенчурин В.С., Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11. № 4. С. 42. DOI: 10.14529/chem190405
15. Kovbasyuk L.A., Fritsky I.O., Kozozay V.N. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16, No. 10. P. 1723. DOI: 10.1016/S0277-5387(96)00463-9
16. Фридман А.Я., Дятлова Н.М., Трунов В.К. и др. // Коорд. химия. 1981. Т. 7. С. 1638.
17. Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Фрицкий И.О. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. С. 407.
18. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG
19. Emsley J., Arif M., Bates P.A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. No. 20. P. 1387. DOI: 10.1039/C39880001387
20. Gomez-Romero P., Jameson G.B., Borrás-Almenar J.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. No. 11. P. 2747. DOI: 10.1039/DT9880002747
21. Shakibaie-Moghadam M., Timper U., Heller G. // Z. Naturforsch. 1994. Bd. 49. S. 627. DOI: 10.1515/znb-1994-0509
22. Garbaskas M.F., Goehner R.P., Davis A.M. // Acta Cryst. 1983. V. C39. P. 1684. DOI: 10.1107/S0108270183009749
23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.
25. Севостьянова Н.И., Мартыненко К.И., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 21. С. 792.

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

**Шевченко Дмитрий Павлович** – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 31 марта 2026 г.*

*The article was submitted 31 March 2026.*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАУРАТА ЦИКЛОГЕКСИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

**В.В. Шарутин<sup>1✉</sup>, Д.П. Шевченко<sup>1</sup>, М.В. Кудряшов<sup>2</sup>, Н.В. Сомов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Из продуктов реакционной смеси, содержащей дибромодицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, диацетат цинка и этилендиамин, выделен кристаллический продукт, который структурно охарактеризовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии как дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**1**). По данным РСА  $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{PAu}]$ ,  $M = 594,43$ ; моноклинная сингония, группа симметрии  $C2/c$ ; параметры ячейки:  $a = 17,4790(6)$ ,  $b = 7,5335(2)$ ,  $c = 19,0122(6)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 111,138(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 2335,04(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,691$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 6,384$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1160$ , диапазон сбора данных по  $\theta$ :  $2,717^\circ$ – $28,498^\circ$ ; размер кристалла  $0,499 \times 0,312 \times 0,188$  мм; интервалы индексов отражений:  $-23 \leq h \leq 23$ ,  $-10 \leq k \leq 10$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; всего отражений 39460; независимых отражений 2801;  $R_{\text{int}} = 0,0596$ ;  $\text{GOOF} = 1,099$ ;  $R_1 = 0,0352$ ,  $wR_2 = 0,0777$ ; остаточная электронная плотность  $1,206 / -2,865$  е/Å<sup>3</sup>, комплекс **1** имеет ионное строение и состоит из линейных дицианоауратных анионов и катионов циклогексилтрифенилфосфония. В катионах циклогексилтрифенилфосфония атомы фосфора имеют тетраэдрическую координацию и окружены тремя фенильными и одним циклогексильным заместителями. Углы СРС составляют  $107,7(3)^\circ$ – $112,7(8)^\circ$ , расстояния Р–С изменяются в интервале  $1,77(2)$ – $1,84(2)$  Å. Угол САуС и расстояния Ау–С в анионе составляют  $180,0(4)^\circ$  и  $1,974(8)$  Å соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2541602; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

**Благодарности:** Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания №FSWR-2026-0004 Министерства науки и высшего образования РФ.

**Для цитирования:** Синтез и строение дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, М.В. Кудряшов, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 144–149. DOI: 10.14529/chem260304

Original article  
DOI: 10.14529/chem260304

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYCLOHEXYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOAUATE

**V.V. Sharutin<sup>1✉</sup>, D.P. Shevchenko<sup>1</sup>, M.V. Kudryashov<sup>2</sup>, N.V. Somov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

**Abstract.** A crystalline product was isolated from the products of a reaction mixture containing cyclohexyltriphenylphosphonium dibromodicyanoaurate, zinc(II) acetate, and ethylenediamine. Its structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy as cyclohexyltriphenylphosphonium dicyanoaurate  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**1**). According to X-ray diffraction data  $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PAu}]$ ,  $M = 594.43$ ; monoclinic syngony, symmetry group  $C2/c$ ; cell parameters:  $a = 17.4790(6)$ ,  $b = 7.5335(2)$ ,

$c = 19.0122(6) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 111.138(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ;  $V = 2335.04(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.691 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 6.384 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1160$ , data collection range for  $\theta$ :  $2.717^\circ$ – $28.498^\circ$ ; crystal size  $0.499 \times 0.312 \times 0.188 \text{ mm}$ ; reflection index intervals:  $-23 \leq h \leq 23$ ,  $-10 \leq k \leq 10$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; total reflections 39511; independent reflections 2940;  $R_{\text{int}} = 0.0596$ ;  $GOOF = 1.099$ ;  $R_1 = 0.0352$ ,  $wR_2 = 0.0777$ ; residual electron density  $1.206 / -2.865 \text{ e/\AA}^3$ , complex **1** has an ionic structure and consists of linear dicyanoaurate anions and cyclohexyltriphenylphosphonium cations. In cyclohexyltriphenylphosphonium cations, the phosphorus atoms have a tetrahedral coordination and are surrounded by three phenyl and one cyclohexyl substituents. The CPC angles are  $107.7(3)^\circ$ – $112.7(8)^\circ$ , the P–C distances vary in the range of  $1.77(2)$ – $1.84(2) \text{ \AA}$ . The CAuC angle and the Au–C distances in the anion are  $180.0(4)^\circ$  and  $1.974(8) \text{ \AA}$ , respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No. 2541602; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** cyclohexyltriphenylphosphonium dibromodicyanoaurate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

**Acknowledgments:** X-ray structural studies were carried out within the framework of state assignment No. FSWR-2026-0004 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**For citation:** Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Kudryashov M.V., Somov N.V. Synthesis and structure of cyclohexyltriphenylphosphonium dicyanoaurate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):144–149. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260304

## Введение

Цианоауратные комплексы являются весьма важными объектами координационной химии металлов, которые привлекают внимание, прежде всего, из-за их физико-химических свойств, включающих люминесценцию [1–5], вапохромизм [6–8], двулучепреломление [9–12], высокие значения термического расширения [13, 14], магнитную [15–19] и противораковую активность [20].

Показано, что длительное стояние в водном растворе (несколько суток при стандартных условиях) и последующая перекристаллизация из ацетонитрила осажденных продуктов взаимодействия  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$  с солями  $[\text{Ph}_3\text{PR}]\text{Cl}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  $\text{Hal} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{OMe}$ ) может сопровождаться восстановлением анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$  до  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  за счет элиминирования молекул соответствующего галогена [21]. В продолжение работ по дигалогенодицианоауратным комплексам [22–25] в настоящей статье описаны синтез и особенности строения дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония (**1**).

## Экспериментальная часть

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**1**).** К раствору 14 мг (0,06 ммоль)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл смеси  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1 объемн.) прибавляли при перемешивании 0,01 мл (0,15 ммоль) этилендиамина и раствор 100 мг (0,13 ммоль)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  в 5 мл  $\text{EtOH}$ . Медленным испарением растворителя получили 22 мг (28 % по Au) бесцветных кристаллов  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**1**) с т. пл.  $220^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3091, 3060, 2993, 2939, 2883, 2860, 2141, 1589, 1485, 1454, 1438, 1340, 1319, 1296, 1271, 1215, 1192, 1176, 1163, 1120, 1109, 1076, 1026, 997, 920, 887, 850, 823, 746, 723, 690, 617, 545, 516, 495, 468, 424, 419.

**Рентгеноструктурный анализ** кристаллов **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 K. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах Olex2 [26], SHELX [27], ShelXle [28]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по  $|F|^2$  методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели «наездник». Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2541602); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Выбранные длины связей и валентные углы в структуре **1** показаны в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

| Параметр                                                     | Значение                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Формула                                                      | C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> AuN <sub>2</sub> P                                                         |
| <i>M</i>                                                     | 594,42                                                                                                     |
| Сингония                                                     | Моноклинная                                                                                                |
| Пр. группа                                                   | <i>C2/c</i>                                                                                                |
| <i>a</i> , Å                                                 | 17,4790(6)                                                                                                 |
| <i>b</i> , Å                                                 | 7,5335(2)                                                                                                  |
| <i>c</i> , Å                                                 | 19,0122(6)                                                                                                 |
| $\alpha$ , град.                                             | 90,00                                                                                                      |
| $\beta$ , град.                                              | 111,138(4)                                                                                                 |
| $\gamma$ , град.                                             | 90,00                                                                                                      |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                    | 2335,05(14)                                                                                                |
| <i>Z</i>                                                     | 4                                                                                                          |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                             | 1,691                                                                                                      |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 6,384                                                                                                      |
| Поглощение $T_{\min}/T_{\max}$                               | 0,370 / 1,000                                                                                              |
| Учет поглощения                                              | Аналитический (Гаусс)                                                                                      |
| <i>F</i> (000)                                               | 1160,0                                                                                                     |
| Размер кристалла (мм)                                        | 0,499×0,312×0,188                                                                                          |
| Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования   | Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 0,71073 Å / MicroMax-003 / $\omega$ -сканирование |
| Область сбора данных по $\theta$ , град.                     | 2,717–28,498                                                                                               |
| Интервалы индексов отражений                                 | $-23 \leq h \leq 23$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-25 \leq l \leq 25$                                         |
| Измерено отражений                                           | 39460                                                                                                      |
| Независимых отражений                                        | 2940                                                                                                       |
| Переменных уточнения                                         | 127                                                                                                        |
| <i>GOOF</i>                                                  | 1,099                                                                                                      |
| <i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$                    | $R_1 = 0,0352$ , $wR_2 = 0,0777$                                                                           |
| Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup> | –2,865 / 1,206                                                                                             |

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

| Связь                  | <i>d</i> , Å | Угол                        | $\omega$ , град. |
|------------------------|--------------|-----------------------------|------------------|
| P1–C8b <sup>(1)</sup>  | 1,77(2)      | C8a–P(1)–C8a <sup>(1)</sup> | 104,2(15)        |
| P1–C8b                 | 1,77(2)      | C1–P(1)–C1 <sup>(1)</sup>   | 107,6(3)         |
| P1–C1                  | 1,797(4)     | C8b–P1–C1                   | 109,2(7)         |
| P1–C1 <sup>(1)</sup>   | 1,797(4)     | C8b <sup>(1)</sup> –P1–C1   | 109,4(9)         |
| P1–C8a                 | 1,84(2)      | C1 <sup>(1)</sup> –P1–C8a   | 110,6(8)         |
| P1–C8a <sup>(1)</sup>  | 1,84(2)      | C1–P1–C8a <sup>(1)</sup>    | 110,6(8)         |
| C7–N1                  | 1,124(10)    | C8b <sup>(1)</sup> –P1–C8b  | 112,0(16)        |
| C7 <sup>(1)</sup> –Au1 | 1,974(8)     | C1–P(1)–C8a                 | 112,0(7)         |
| C7–Au1                 | 1,974(8)     | C7 <sup>(1)</sup> –Au1–C7   | 180,0(4)         |

Преобразования симметрии: I)  $-x+1, y, -z+3/2$ ; II)  $-x+3/2, -y+7/2, -z+1$

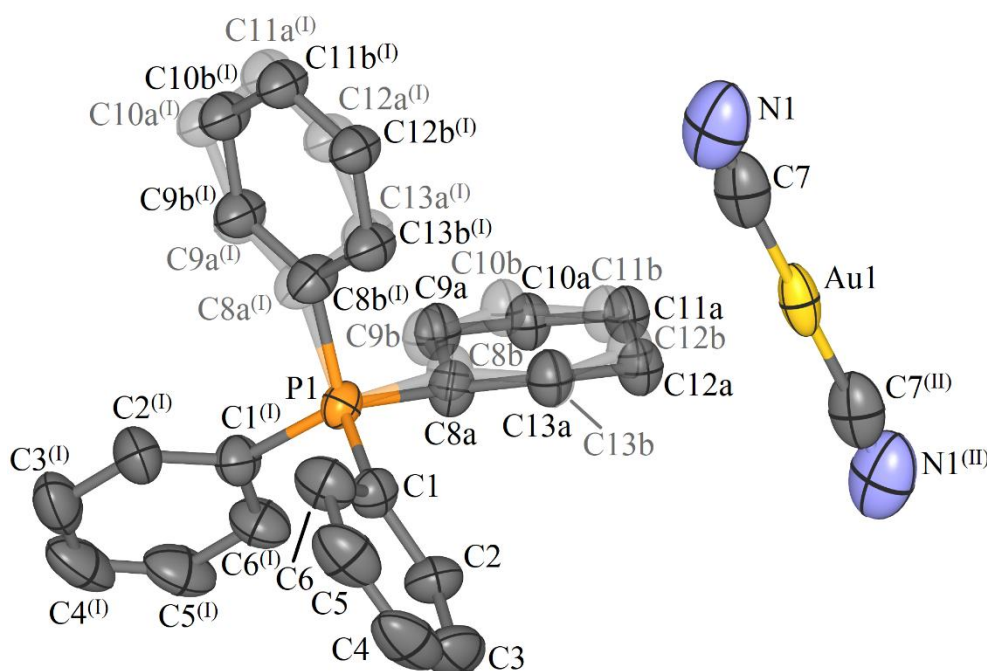
### Обсуждение результатов

Известно, что из диацетата цинка, этилендиамина и дицианоаргентата калия получают такой комплекс присоединения, как [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [29]. По аналогии с указанной реакцией нами исследована возможность взаимодействия диацетата цинка, этилендиамина и дибромодицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония в водно-спиртовом растворе. Показано, что выделенные с небольшим выходом из реакционной смеси бесцветные кристаллы представляли собой дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония [Ph<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*cyclo*)] [Au(CN)<sub>2</sub>] (**1**). Его образование можно объяснить разрушением дибромодицианоауратного аниона в условиях реакции

до дицианоауратного аниона, чему способствует присутствие в реакционной смеси этилендиамина – мощного акцептора бромистого водорода, отщепляющегося от аниона в ходе реакции.

В ИК-спектре соединения **1** присутствует среднеинтенсивная полоса поглощения при  $2141\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям цианогруппы в некоординированных анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . При  $3091$  и  $3060\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения низкой интенсивности валентных колебаний связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ . Колебаниям в интервале  $2993\text{--}2860\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\nu(\text{C}_{\text{Alk}}-\text{H})$ . Высокоинтенсивные полосы поглощения при  $1438$  и  $1109\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ , характерны для арилфосфониевых катионов. В ИК-спектре также наблюдается низкоинтенсивная полоса при  $1454\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести  $\delta(\text{CH}_2)$ -колебаниям циклогексильного заместителя [30, 31].

Строение образующегося в условиях реакции дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония (**1**) доказано методом РСА. Согласно полученным данным, кристалл комплекса **1** состоит из циклогексилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных анионов (см. рисунок).



Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

Катион  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})]^+$  содержит тетраэдрически координированный атом фосфора, окруженный тремя фенильными заместителями и циклогексильной группой в конформации «кресло». Циклогексильная и одна из фенильных групп взаимно перемещаются между двумя позициями с соотношением заселенности 1:1. Углы  $\text{CPC}$  в катионе изменяются в интервале  $107,7(3)^\circ\text{--}112,7(8)^\circ$ , расстояния  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$  равны  $1,77(2)$ ,  $1,797(4)\text{ \AA}$ . Расстояние  $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$  длиннее, чем  $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ , и составляет  $1,84(2)\text{ \AA}$ . Линейная геометрия аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  не искажена: угол  $\text{CAuC}$  равен  $180,0(4)^\circ$ . Длины связей  $\text{Au}-\text{C}$  эквивалентны и составляют  $1,974(8)\text{ \AA}$ .

Кристаллическая организация комплекса **1** обусловлена только межмолекулярными контактами  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  ( $2,50\text{ \AA}$ ) и  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}\cdots\pi_{\text{N}\equiv\text{C}}$  ( $2,72\text{ \AA}$ ). Дицианоауратные анионы изолированы друг от друга циклогексилтрифенилфосфониевыми катионами, поэтому аурофильные взаимодействия в кристалле отсутствуют.

### Заключение

Таким образом, дибромодицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония в водно-спиртовом растворе, содержащем диацетат цинка и этилендиамин, превращается в дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634
2. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019, No. 7. P. 956. DOI: 10.1002/ejic.201801407
3. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642
4. Yamagishi A., Kawasaki T., Hiruma K. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45, No. 18. P. 7823. DOI: 10.1039/C6DT00537C
5. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075
6. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Commun. 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H
7. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J. et al. // Sensors. 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669
8. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w
9. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y
10. Katz M.J., Leznoff D.B. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c
11. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. // Polyhedron. 2016. V. 108. P. 93. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026
12. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54, No. 13. P. 6462. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749
13. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153
14. Ovens J.S., Leznoff D.B. // CrystEngComm. 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI: 10.1039/C7CE02167D
15. Palacios M.A., Díaz-Ortega I.F., Nojiri H. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7, No. 23. P. 4611. DOI: 10.1039/D0QI00996B
16. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/C0DT01546F
17. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12, No. 26. P. 6748. DOI: 10.1002/chem.200600303
18. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634
19. Wu S.-G., Wang L.-F., Ruan Z.-Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 32. P. 14888. DOI: 10.1021/jacs.2c06313
20. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24, No. 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600
21. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
22. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
23. Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, No. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152
24. Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48, No. 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1070328422010055
25. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77. DOI: 10.14529/chem240105
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
27. G.M. Sheldrick // Acta Cryst. Sect. A. 71 (2015) 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370

28. Hübschle C.B., Sheldrick G.M. and Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шевченко Д.П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 136. DOI: 10.14529/chem250314
30. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
31. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.

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

**Шевченко Дмитрий Павлович** – преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

**Кудряшов Михаил Викторович** – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

**Сомов Николай Викторович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

*Статья поступила в редакцию 8 апреля 2026 г.*

*The article was submitted 8 April 2026.*

Научная статья  
УДК 547.883+547.828.3  
DOI: 10.14529/chem260305

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР  
3,6-ДИ(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1,4-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА  
И 1,2-БИС(2-ПИРИДИЛФОРМИМИДОИЛ)ГИДРАЗИНА**

**П.А. Слепухин<sup>1,2</sup>, Е.Д. Ладин<sup>1,2</sup>, А.В. Рыбакова<sup>3✉</sup>, А.С. Маркина<sup>1,2</sup>,  
А.С. Алексеева<sup>1,4</sup>, А.А. Юртаева<sup>1</sup>, М.А. Еремеева<sup>3</sup>,  
А.В. Головина<sup>2,3,4</sup>, Е.Т. Шабунина<sup>1</sup>, Д.С. Копчук<sup>1,2</sup>, Г.В. Зырянов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Долгопрудный,  
Московская область, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа исследована структура 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина. Проведено сравнение полученных данных с ранее описанными. Показано, что молекула содержит тетразиновый цикл в конформации лодки, а стабилизация структуры осуществляется системой внутри- и межмолекулярных водородных связей N–H···N. Установлено образование димеров за счёт межмолекулярных взаимодействий, а также формирование стопок молекул в кристалле. Дополнительно изучены особенности строения и упаковки сопутствующего продукта реакции – 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина. Показано, что его супрамолекулярная организация определяется системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы в цепочки.

**Ключевые слова:** дигидротетразины, пиридиновые производные, рентгеноструктурный анализ, водородные связи, супрамолекулярная организация

**Благодарности.** Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС») Института Органического Синтеза УрО РАН. Спектральные данные получены в Лаборатории комплексных исследований и экспертизы органических материалов Центра коллективного пользования уникальным оборудованием Уральского федерального университета, <https://ckp.urfu.ru>. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (тема № 124020200072-0). <http://www.minobrnauki.gov.ru>.

**Для цитирования:** Рентгеноструктурное исследование структур 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина / П.А. Слепухин, Е.Д. Ладин, А.В. Рыбакова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 150–158. DOI: 10.14529/chem260305

## XRD STUDY OF THE STRUCTURES OF THE 3,6-BIS(PYRIDIN-2-YL)-1,4-DIHYDRO-1,2,4,5-TETRAZINE AND 1,2-BIS(2-PYRIDYLFORMIMIDOYL)HYDRAZINE

P.A. Slepukhin<sup>1,2</sup>, E.D. Ladin<sup>1,2</sup>, A.V. Rybakova<sup>3✉</sup>, A.S. Markina<sup>1,2</sup>,  
A.S. Alekseeva<sup>1,4</sup>, A.A. Yurtaeva<sup>1</sup>, M.A. Ereemeeva<sup>3</sup>, A.V. Golovina<sup>2,3,4</sup>,  
E.T. Shabunina<sup>1</sup>, D.S. Kopchuk<sup>1,2</sup>, G.V. Zyryanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>4</sup> Moscow Institute of Physics and Technology, Doldoprydny, Moscow region, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

**Abstract.** The structure of 3,6-bis(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine was studied by X-ray diffraction analysis. The data obtained were compared with previously reported crystalline forms of this compound. The tetrazine ring was shown to adopt a boat conformation, while the crystal structure is stabilized by a system of intra- and intermolecular N–H···N hydrogen bonds. The formation of intermolecular dimers and molecular stacks in the crystal was established. In addition, the structural and packing features of the accompanying reaction product, 1,2-bis(2-pyridylformimidoyl)hydrazine, were investigated. Its supramolecular organization was found to be governed by intra- and intermolecular hydrogen bonds assembling the molecules into chains.

**Keywords:** dihydrotetrazines, pyridine derivatives, X-ray diffraction analysis, hydrogen bonds, supramolecular organization.

**Acknowledgments.** The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds” (CCP “CAOS”) Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Spectral data were obtained in the Laboratory of Complex Research and Expertise of Organic Materials of the Center for Collective Use of Unique Equipment of the Ural Federal University, <https://ckp.urfu.ru>.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme № 124020200072-0). <http://www.minobrnauki.gov.ru>.

**For citation:** Slepukhin P.A., Ladin E.D., Rybakova A.V., Markina A.S., Alekseeva A.S., Yurtaeva A.A., Ereemeeva M.A., Golovina A.V., Shabunina E.T., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. XRD study of the structures of the 3,6-bis(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine and 1,2-bis(2-pyridylformimidoyl)hydrazine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):150–158. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260305

### Введение

В настоящее время производные 1,2,4,5-тетразина активно изучаются как объекты структурной и супрамолекулярной химии вследствие высокой электронной дефицитности, способности к образованию развитой системы межмолекулярных взаимодействий и разнообразия пространственных структур [1, 2].

Особый интерес вызывают производные 1,2,4,5-тетразина и дигидро-1,2,4,5-тетразина, содержащие пиридиновые заместители [1]. Наличие нескольких атомов азота в составе молекулы способствует образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, оказывающих существенное влияние на геометрию молекул и особенности их упаковки в кристалле. Кроме того, подобные соединения могут выступать в качестве лигандов в координационной химии, а также использоваться для создания металл-органических каркасов (MOF) [3–6].

**Целью** настоящей работы является рентгеноструктурное исследование 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина, а также анализ системы внутри- и межмолекулярных взаимодействий в его кристаллической структуре в сравнении с литературными данными. Дополни-

тельно исследованы особенности строения и упаковки сопутствующего продукта реакции – 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина.

### Экспериментальная часть

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом 1°) при  $T = 295(2)$  К. Была применена эмпирическая поправка на поглощение. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlisPro [7]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки по программе SHELXT [8] и уточнены методом наименьших квадратов по  $F^2$  с использованием программы SHELXL [9]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex2 [10]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по «схеме наездника». Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 2557847 (2) и 2557838 (3). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина в табл. 1.

Таблица 1

**Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина (2) и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина (3)**

| Параметр                                                     | Соединение 2                                                        | Соединение 3                                                          |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Формула                                                      | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>                      | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub>                        |
| <i>M</i>                                                     | 238,254                                                             | 240,28                                                                |
| Сингония                                                     | триклинная                                                          | орторомбическая                                                       |
| Пр. группа                                                   | <i>P</i> -1                                                         | <i>Pbca</i>                                                           |
| <i>a</i> , Å                                                 | 8,3391(11)                                                          | 13,2242(10)                                                           |
| <i>b</i> , Å                                                 | 8,3771(12)                                                          | 9,4079(7)                                                             |
| <i>c</i> , Å                                                 | 8,9400(9)                                                           | 19,5397(16)                                                           |
| $\alpha$ , град.                                             | 101,428(10)                                                         | 90,00                                                                 |
| $\beta$ , град.                                              | 111,949(11)                                                         | 90,00                                                                 |
| $\gamma$ , град.                                             | 91,096(11)                                                          | 90,00                                                                 |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                    | 564,78(14)                                                          | 2431,0(3)                                                             |
| <i>Z</i>                                                     | 2                                                                   | 8                                                                     |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>                      | 1,401                                                               | 1,313                                                                 |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 0,093                                                               | 0,087                                                                 |
| <i>F</i> (000)                                               | 248,0                                                               | 1008,0                                                                |
| Размер кристалла, мм                                         | 0,25 × 0,20 × 0,15                                                  | 0,25 × 0,20 × 0,15                                                    |
| Область сбора данных по 2 $\theta$ , град.                   | 4,98–52,74                                                          | 4,16–61,76                                                            |
| Интервалы индексов отражений                                 | $-10 \leq h \leq 9$ , $-10 \leq k \leq 7$ ,<br>$-11 \leq l \leq 10$ | $-19 \leq h \leq 16$ , $-12 \leq k \leq 13$ ,<br>$-27 \leq l \leq 15$ |
| Измерено отражений                                           | 4088                                                                | 7536                                                                  |
| Независимых отражений                                        | 2314<br>[ $R_{\text{int}} = 0,0363$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0950$ ] | 3384<br>[ $R_{\text{int}} = 0,0231$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0368$ ]   |
| Переменных уточнения                                         | 203                                                                 | 179                                                                   |
| GOOF                                                         | 0,6857                                                              | 1,004                                                                 |
| R-факторы по $F_2 > 2\sigma(F_2)$                            | $R_1 = 0,0460$ , $wR_2 = 0,1157$                                    | $R_1 = 0,0474$ , $wR_2 = 0,1359$                                      |
| R-факторы по всем отражениям                                 | $R_1 = 0,0947$ , $wR_2 = 0,1595$                                    | $R_1 = 0,0724$ , $wR_2 = 0,1532$                                      |
| Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup> | -0,3472/0,2703                                                      | -0,229/0,265                                                          |

**Синтез смеси 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина.** Пиколинимидогидразид (272 мг, 2.0 ммоль) растворяли в 10 мл *n*-бутанола и кипятили в течение 8 ч. После охлаждения реакционной массы выпавшие кристаллы отфильтровали и промыли небольшим количеством *n*-бутанола. Полученный осадок представлял собой смесь двух кристаллических фаз. Монокристаллы соединений **2** и **3**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены механическим отбором.

#### Обсуждение результатов

Смесь продуктов – 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина **2** и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина **3** – была получена кипячением пиколинимидогидразида в бутаноле. Образующийся осадок содержал две кристаллические фазы. После фильтрования методом механического отбора были выделены монокристаллы соединений, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

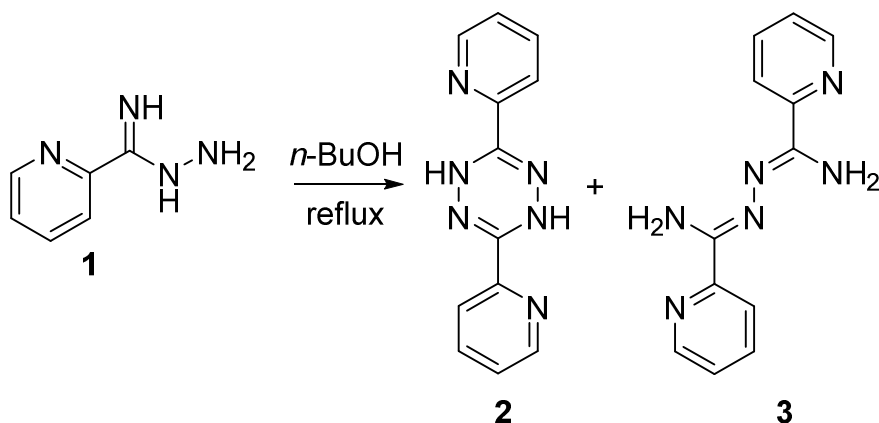


Схема синтеза 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина (**2**) и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина (**3**)

Ранее для структуры дигидро-1,2,4,5-тетразина **2** уже были описаны две разные кристаллические формы: триклинная [11, 12] и орторомбическая [13]. При этом авторы последней работы уже отметили тот факт, что обе кристаллические формы содержат два атома N пиридинового цикла в *транс*-положении по отношению друг к другу, а центральное тетразиновое кольцо имеет конформацию лодки (рис. 1).

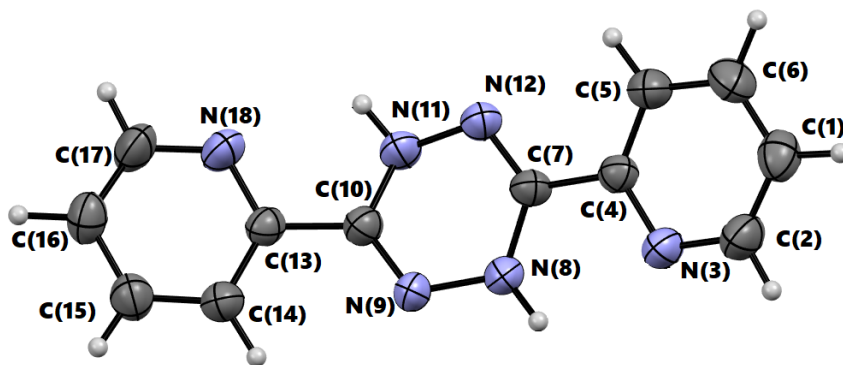


Рис. 1. Данные РСА соединения (**2**) и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

Нами для соединения **2** получены данные РСА, аналогичные описанным ранее для триклинной структуры. Длины связей и валентные углы имеют близкие значения, стабилизация молекулы также осуществляется посредством сильных межмолекулярных водородных связей N–H...N, геометрические параметры которых в нашем случае незначительно отличаются от приведенных в литературе [11] (табл. 2).

Геометрические параметры водородных связей в структуре (2)

| Связь<br>D-H...A         | D-H, Å               | D-H...A, Å           | D...A, Å             | ∠D-H...A, °            |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Внутримолекулярные связи |                      |                      |                      |                        |
| N(8)-H...N(3)            | 0,95(2)<br>0,99 [11] | 2,33(3)<br>2,13 [11] | 2,73(1)<br>2,72 [11] | 104,4(8)<br>107,9 [11] |
| N(11)-H...N(18)          | 0,90(3)<br>0,99 [11] | 2,29(3)<br>2,27 [11] | 2,72(8)<br>2,74 [11] | 109,3(1)<br>116,1 [11] |
| Межмолекулярные связи    |                      |                      |                      |                        |
| N(8)-H...N(9)            | 0,95(2)              | 2,30(5)              | 3,12(7)              | 144,0(2)               |
| C(14)-H...N(3)           | 0,98(3)              | 2,56(3)              | 3,42(1)              | 145,7(8)               |
| C(6)-H...N(18)           | 1,00(2)              | 2,57(9)              | 3,56(6)              | 168,6(8)               |

Авторы [11] упоминают об отсутствии значительных коротких межмолекулярных контактов, однако, мы можем отметить образование димеров за счёт достаточно сильных водородных связей N-H...N типа между двумя молекулами. В нашем случае расстояния протон-акцептор таких связей короче, чем для внутримолекулярных. Таким образом, каждый из протонов дигидро-1,2,4,5-тетразина вовлечён в образование бифуркатной (трёхцентровой) водородной связи с участием двух атомов азота одной молекулы и одного атома азота соседней молекулы (см. табл. 2). Кроме того, наблюдаются дополнительные C-H...N межмолекулярные контакты 2,56(3) Å (рис. 2). При этом, как отмечено в работе [13], в орторомбической структуре дигидро-1,2,4,5-тетразина наблюдаются как внутримолекулярные, так и более слабые межмолекулярные водородные связи N-H...N типа.

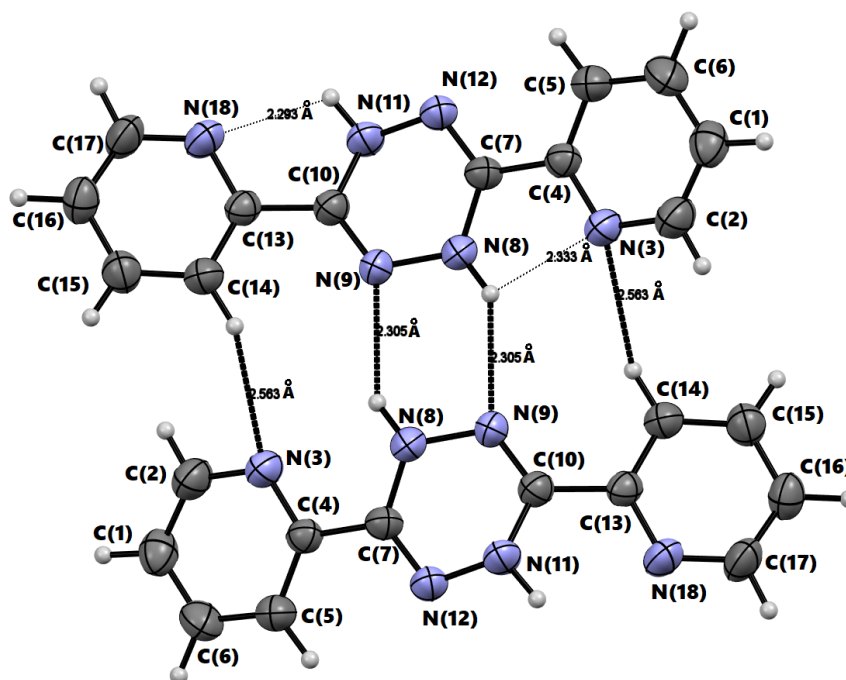


Рис. 2. Система внутри и межмолекулярных водородных связей в кристалле (2)

Также следует упомянуть, что каждая из молекул в димере формирует стопку, ориентированную вдоль телесной диагонали элементарной ячейки, с расстояниями между атомами углерода разных молекул C(1)...C(10) 3,38(7) Å (рис. 3). Между стопками реализуются слабые C(6)-H...N(18) водородные связи (см. табл. 2).

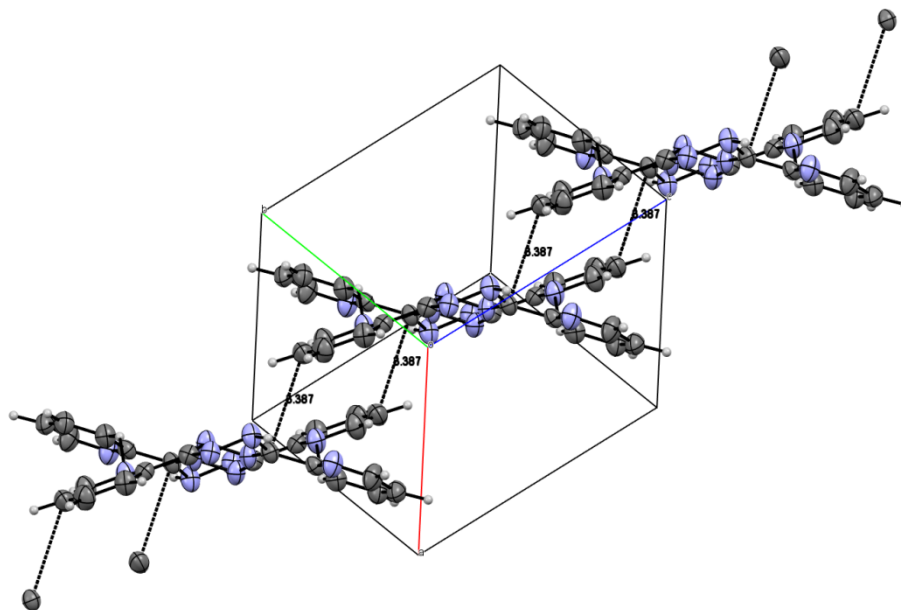


Рис. 3. Формирование стопок в структуре (2) с расстояниями C(1)...C(10) (3,387 Å)

В свою очередь для орторомбической структуры (CCDC 126958) мы можем отметить характерные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими пиридиновыми кольцами, стабилизирующие зигзагообразную слоистую упаковку (рис. 4).

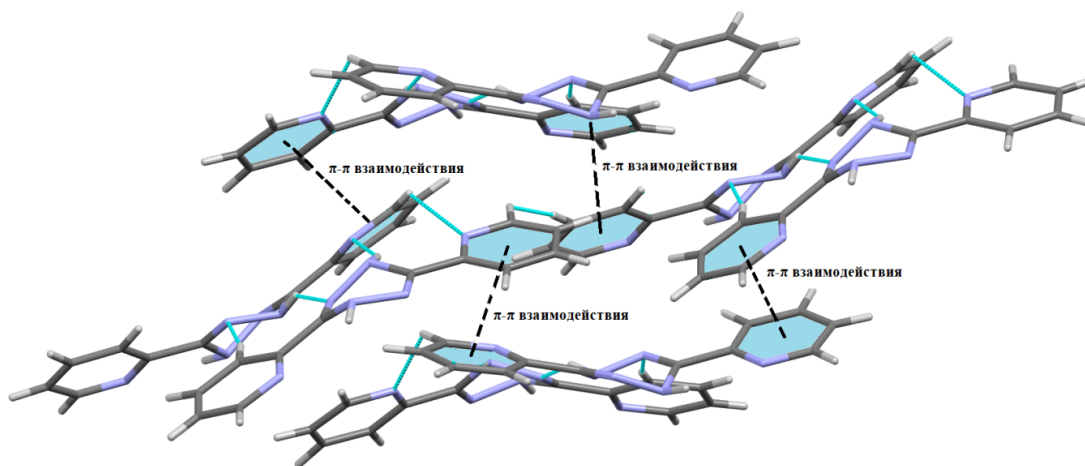


Рис. 4.  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в супрамолекулярной структуре CCDC 126958

Второй продукт реакции, обнаруженный нами, согласно литературным данным может быть получен в качестве побочного продукта при кипячении амидразона пиколиновой кислоты в этаноле в атмосфере азота [14], а его рентгеноструктурное исследование было представлено в работе [15].

Значения длин связей, валентных углов и геометрия молекулы **3** близки к описанным ранее. Так, одно из пиридильных колец и фрагмент диазенилметанамина лежат в одной плоскости, а второе пиридильное кольцо повернуто относительно этой плоскости на  $15,20^\circ$  ( $14^\circ$  [15]). Стабилизация такой геометрии, по всей видимости, осуществляется за счёт внутримолекулярных водородных связей (рис. 5, табл. 3), о наличии которых ранее не упоминается. Кроме того, как уже было отмечено авторами [15], поворот плоскости одного из пиридильных колец позволяет образовывать две независимые межмолекулярные водородные связи N-H...N (табл. 3), которые объединяют молекулы в изогнутые цепочки вдоль кристаллографической оси  $b$  (рис. 6).

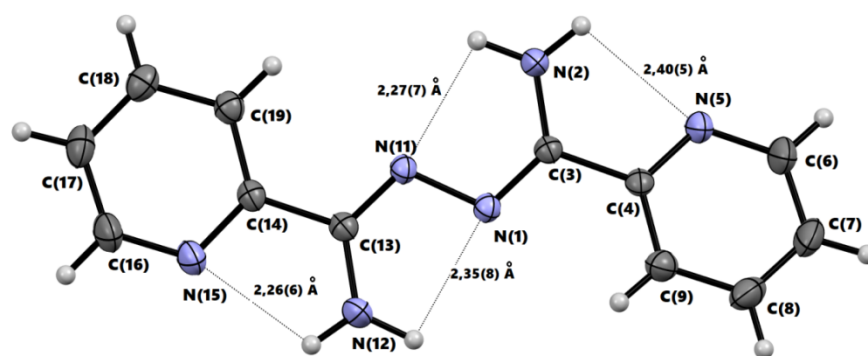


Рис. 5. Внутримолекулярные водородные связи в структуре (3)

Таблица 3

Геометрические параметры водородных связей в структуре (3)

| Связь<br>D-H...A         | D-H, Å       | D-H...A, Å     | D...A, Å        | ∠D-H...A, °    |
|--------------------------|--------------|----------------|-----------------|----------------|
| Внутримолекулярные связи |              |                |                 |                |
| N(12)-H12B...N(15)       | 0,89(2)      | 2,26(6)        | 2,66(8)         | 107,0(5)       |
| N(2)-H2A...N(11)         | 0,94(4)      | 2,27(7)        | 2,60(9)         | 99,8(1)        |
| N(12)-H12A...N(1)        | 0,95(8)      | 2,35(8)        | 2,61(7)         | 94,7(0)        |
| N(2)-H2B...N(5)          |              | 2,40(5)        |                 | 101,8(1)       |
| Межмолекулярные связи    |              |                |                 |                |
| N(12)-H12A...N(5)        | 0,95(8)      | 2,11(9)        | 3,03(5)         | 159,4(8)       |
|                          | 0,89(2) [15] | 2,24(2) [15]   | 3,07(3) [15]    | 154,9(17) [15] |
| N(2)-H2B...N(1)          | 0,90(5)      | 2,19(5)        | 3,05(1)         | 157,5(5)       |
|                          | 0,89(2) [15] | 2,262(19) [15] | 3,0918(19) [15] | 154,8(17) [15] |

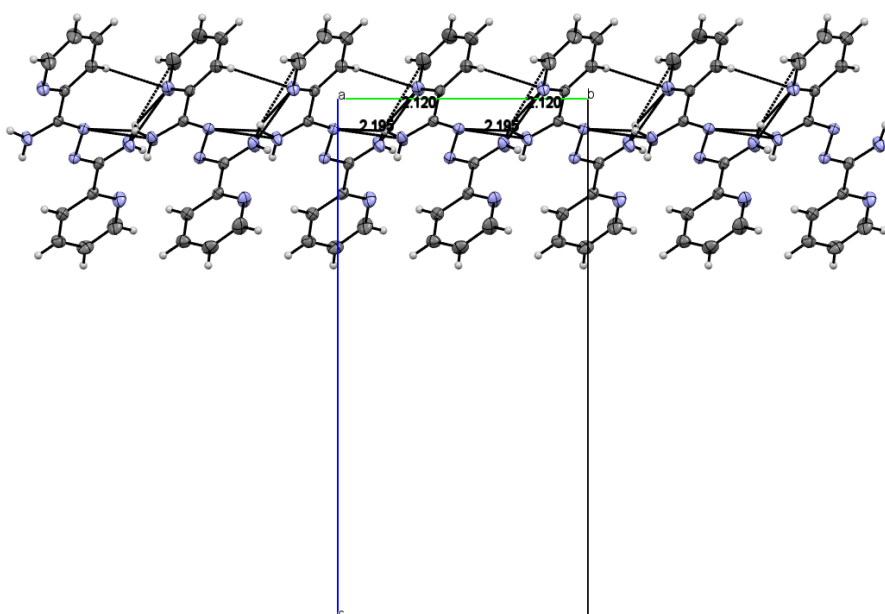


Рис. 6. Упаковка молекул посредством межмолекулярных водородных связей N-H...N, представленная в проекции вдоль кристаллографической оси a

### Заключение

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа исследованы структуры 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина **2** и 1,2-бис(2-пиридилформимидоил)гидразина **3**. Показано, что для соединения **2** полученные данные близки к ранее описанной триклинной кристаллической форме. Установлено, что молекулы дигидротетразина образуют димеры посредством межмолекулярных водородных связей N–H $\cdots$ N, а также формируют стопки, дополнительно стабилизированные слабыми C–H $\cdots$ N взаимодействиями.

Для соединения **3** выявлена система внутри- и межмолекулярных водородных связей N–H $\cdots$ N, определяющая как геометрию молекулы, так и особенности её упаковки в кристалле. Показано, что межмолекулярные водородные связи объединяют молекулы в цепочечную супрамолекулярную структуру. Полученные результаты дополняют имеющиеся сведения о структурных особенностях пиридилзамещённых производных дигидро-1,2,4,5-тетразина и родственных гидразиновых соединений.

### Список источников

1. Kaim W. Coord. Chem. Rev. 2002. V. 230, Is. 1–2. P. 127. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00044-9
2. Stetsiuk O., Abhervé A., Avarvari N. Dalton Trans. 2020. V. 49, Is. 18. P. 5759. DOI: 10.1039/D0DT00827C
3. Seth P., Bauzá A., Frontera A., et al. CrystEngComm. 2013. V. 15, Is. 15. P. 3031. DOI: 10.1039/c3ce00058c
4. Withersby M.A., Blake A.J., Champness N.R., et al. J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122, Is. 17. P. 4044. DOI: 10.1021/ja991698n
5. Withersby M.A., Blake A.J., Champness N.R. et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36, Is. 21. P. 2327. DOI: 10.1002/anie.199723271
6. Li J., Peng Y., Liang H., et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011, Is. 17. P. 2712. DOI: 10.1002/ejic.201100227
7. CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diffraction, 2017.
8. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A. 2015. V. A71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
9. Sheldrick G.M. Acta Cryst. 2008. A64. 112. DOI: 10.1107/S2053229614024218
10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, Is. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
11. Caira M.R., Giles R.G.F., Nassimbeni L. R., et al. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1976. V. 32. P. 1467. DOI: 10.1107/S0567740876005578
12. Bolte M., Wagner M., Ding L. CCDC 138693: Experimental Crystal Structure Determination, 2000, DOI: 10.5517/cc4n9z1
13. Liou L.S., Chen P.S., Sun C.H., et al. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1996. V. 52, Is. 7. P. 1841. DOI: 10.1107/s0108270195016635
14. Kubota S., Kirino O., Koida Y. et al. J. Pharm. Soc. Jpn. 1972, V. 92. P. 275.
15. Armstrong J.A., Barnes J.C., Weakley T.J.R. Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. 1998. Vol. 54, Is. 12. P. 1923. DOI: 10.1107/S0108270198008014.

**Слепухин Павел Александрович** – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник, Научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

**Ладин Евгений Дмитриевич** – младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; аспирант Института органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: ladin.evgenij@yandex.ru.

**Рыбакова Анастасия Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru

**Маркина Александра Сергеевна** – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; лаборант-исследователь Технологической лаборатории, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: alexandra475747@gmail.com

**Алексеева Анастасия Сергеевна** – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; лаборант Лаборатории доклинических исследований Института биофизики будущего, Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Додопрудный, Московская область, Россия. E-mail: aas10804@gmail.com

**Юртаева Алина Андреевна** – инженер-исследователь кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: yurtaeva2004@gmail.com

**Еремеева Маргарита Александровна** – студент 4-го курса бакалавриата по направлению 04.03.01 Химия, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gorshchitsa@gmail.com

**Головина Анна Владимировна** – лаборант-исследователь Технологической лаборатории, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; лаборант Лаборатории доклинических исследований Института биофизики будущего, Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Додопрудный, Московская область, Россия. E-mail: et2441gav27@susu.ru

**Шабунина Евгения Тимофеевна** – студент 4-го курса бакалавриата Химико-технологического института, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: shabuninaevg2000@gmail.com

**Копчук Дмитрий Сергеевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; старший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkorchuk@mail.ru

**Зырянов Григорий Васильевич** – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru

*Статья поступила в редакцию 5 мая 2026 г.*

*The article was submitted 5 May 2026.*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРОКСИДА ИТТРИЯ,  
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ pH, БЛИЗКОМ К ТОЧКЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА**

**В.В. Авдин<sup>✉</sup>, М.В. Мироненко, Д.А. Жеребцов, Д.А. Учаев, Г.П. Вяткин**  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> avdinvv@susu.ru

**Аннотация.** Золь-гель синтез оксигидроксидов металлов привлекает простотой и возможностью вести процесс в мягких условиях, однако воспроизводимость результатов и масштабируемость методик часто ограничены из-за высокой чувствительности к параметрам получения. Среди них основным является конечное значение pH, определяющее заряд поверхности формирующихся частиц и механизмы структурообразования. Для оксигидроксида иттрия  $Y_2O_3 \cdot nH_2O$ , служащего прекурсором оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ), который находит применение в катализе, керамике, люминесцентных и сенсорных материалах, интерес представляет синтез вблизи  $pH_{\text{тнз}}$ . В этом состоянии поверхность частиц формально не заряжена, что повышает их реакционную способность и делает систему наиболее чувствительной к внешним воздействиям. Кроме того, оксид иттрия, формируемый при термолитическом разложении оксигидроксида, в значительной степени наследует морфологию и дисперсность своего прекурсора (с учётом неизбежных изменений, связанных с потерей воды), что важно учитывать при направленном регулировании свойств конечного продукта ещё на стадии синтеза оксигидроксида.

В работе золь-гель методом из разбавленного раствора нитрата иттрия (0,01 М) получены образцы оксигидроксида иттрия при варьировании pH синтеза вблизи  $pH_{\text{тнз}}$ , значение которой составило 9,08. Комплексом методов (РФА, СЭМ, ПЭМ, синхронный термический анализ с масс-спектрометрией) установлено, что образцы, синтезированные при  $pH_{\text{тнз}}$ , характеризуются минимальными размерами областей когерентного рассеяния после прокаливания ( $\approx 175 \text{ \AA}$ ), соотношением сферических и пластинчатых частиц, близким к 1:1, а также максимальной долей связанной воды и минимальным содержанием примесей. Таким образом, проведение синтеза при pH, равном  $pH_{\text{тнз}}$  обеспечивает формирование оксигидроксида иттрия с особыми структурно-морфологическими характеристиками, повышенной чувствительностью к другим параметрам процесса и может служить удобной модельной системой для углублённого изучения механизмов структурообразования данного материала, в том числе при внешних воздействиях, а также для получения оксида иттрия с воспроизводимыми свойствами.

**Ключевые слова:** оксигидроксид иттрия, точка нулевого заряда, золь-гель синтез, физико-химические свойства, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, термический анализ, структурообразование

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>.

**Для цитирования:** Физико-химические свойства оксигидроксида иттрия, полученного при pH, близком к точке нулевого заряда / В.В. Авдин, М.В. Мироненко, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 159–169. DOI: 10.14529/chem260306

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF YTTRIUM OXYHYDROXIDE OBTAINED AT pH CLOSE TO THE POINT OF ZERO CHARGE

V.V. Avdin<sup>✉</sup>, M.V. Mironenko, D.A. Zhrebtssov, D.A. Uchaev, G.P. Vyatkin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> avdinvv@susu.ru

**Abstract.** Sol-gel synthesis of metal oxyhydroxides is attractive for its simplicity and the ability to be carried out under mild conditions. However, the reproducibility of results and the scalability of the methods are often limited by their high sensitivity to synthesis parameters. Among them, the final pH value is the main factor, determining the surface charge of the forming particles and the mechanisms of structure formation. For yttrium oxyhydroxide  $\text{YO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_k$ , which serves as a precursor to yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) used in catalysis, ceramics, luminescent and sensor materials, synthesis near the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) is of particular interest. In this state, the particle surface is formally uncharged, which increases its reactivity and makes the system most sensitive to external influences. Moreover, yttrium oxide formed during original oxyhydroxide thermolysis largely inherits the morphology and dispersity of the original precursor (taking into account inevitable changes associated with water loss), which is important to consider for targeted regulation of the final product properties already at the stage of oxyhydroxide synthesis.

In this work, yttrium oxyhydroxide samples were obtained by the sol-gel method from a dilute yttrium nitrate solution (0.01 M) with varying synthesis pH near the  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , which was found to be 9.08. Using a set of methods (XRD, SEM, TEM, simultaneous thermal analysis with mass spectrometry), it was established that samples synthesized at  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  are characterized by minimum coherent scattering region (CSR) sizes after calcination ( $\approx 175$  Å), a ratio of spherical to plate-like particles close to 1:1, as well as the maximum amount of structurally bound water and minimal impurity content. Thus, carrying out the synthesis at a pH equal to the  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ensures the formation of yttrium oxyhydroxide with specific structural and morphological characteristics and enhanced sensitivity to other process parameters, and can serve as a convenient model system for in-depth study of the structure formation mechanisms of this material, including under external influences, as well as for obtaining yttrium oxide with reproducible properties.

**Keywords:** yttrium oxyhydroxide, point of zero charge, sol-gel synthesis, physicochemical properties, X-ray diffraction, electron microscopy, thermal analysis, structure formation

**Acknowledgments:** This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

**For citation:** Avdin V.V., Mironenko M.V., Zhrebtssov D.A., Uchaev D.A., Vyatkin G.P. Physicochemical properties of yttrium oxyhydroxide obtained at pH close to the point of zero charge. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):159–169. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260306

### Введение

Оксигидроксид иттрия  $\text{YO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_k$  служит прекурсором для получения оксида иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), причём свойства прекурсора в значительной степени наследуются конечным продуктом [1, 2]. Оксид иттрия находит применение в различных областях. Наиболее значимым с практической точки зрения является использование  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в качестве стабилизатора кубической фазы диоксида циркония (YSZ) – материала, используемого для твердооксидных топливных элементов [3, 4], газовых сенсоров [5] и термобарьерных покрытий [6]. Кроме того, развиваются направления, связанные с люминесцентными свойствами иттриевой матрицы, легированной ионами РЗЭ [7–9], а также с применением  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в гетерогенном катализе – в качестве носителя активных металлов, промотора или компонента фотокаталитических систем [10–12]. В сенсорике оксид иттрия используется главным образом в составе композитных материалов для электрохимического детектирования биомаркеров и газов [13–16]. Управление функциональными характеристиками перечисленных материалов напрямую связано с условиями синтеза оксигидроксидного прекурсора, что определяет необходимость детального изучения механизмов структурообразования оксигидроксида иттрия.

Одним из наиболее распространённых способов синтеза данных соединений является золь-гель метод, реализующийся путём основного гидролиза водного раствора соли металла. Форма, размер и дефектность образующихся частиц определяются множеством факторов, таких как концентрации прекурсоров, температура, скорость введения гидролитического агента и его природа, а также наличие внешних воздействий, например, ультразвуковое или электромагнитное излучение [17]. Поскольку золь-гель процесс протекает по механизму гетерогенного гидролиза, существенно значение имеет рН синтеза. Если значение данного показателя ниже рН точки нулевого заряда ( $pH_{\text{тнз}}$ ), поверхность возникающих зародышей заряжена положительно, а потенциалопределяющими ионами являются ионы металла – основы оксигидроксидной матрицы. При рН выше  $pH_{\text{тнз}}$  поверхность частиц перезаряжается и потенциалопределяющими становятся ионы  $\text{OH}^-$ . Заряд поверхности влияет на способность частиц к росту и агрегации, а также к захвату примесных противоионов [18, 19]. При равенстве рН синтеза  $pH_{\text{тнз}}$  поверхность формально не заряжена, что способствует процессам роста зародышей и агрегации, а при низких концентрациях исходных растворов – процессам пептизации, особенно мелких частиц и дефектных участков более крупных образований, что приводит к перераспределению материала и в целом к повышению кристалличности образцов [18–20].

Оксигидроксиды РЗЭ и иттрия отличаются от других металлоксидных материалов тем, что  $pH_{\text{тнз}}$  образцов различен не только у свежеполученных, состаренных и высушенных образцов, но и у образцов, синтезированных в разных условиях. При этом диапазон разброса значений  $pH_{\text{тнз}}$  может составлять более 1 ед. рН [21]. В настоящей работе интервал рН синтеза образцов выбран на основании данных работ [22, 23], согласно которым  $pH_{\text{тнз}}$  оксигидроксида иттрия имеет значение 9,0...9,5 ед. рН. Образцы оксигидроксида иттрия получены путём введения водного аммиака в растворы нитрата иттрия с использованием низких значений концентраций реагентов.

Методами синхронного термического анализа (ТГ–ДСК) проанализировано термическое поведение синтезированных образцов, методом рентгенофазового анализа (РФА) определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) воздушно-сухих оксигидроксидов и прокалённых до 1000°C оксидов иттрия. При помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ ВР и ПЭМ ВР) выявлены морфологические особенности кристаллитов оксидов иттрия, сформированных в разных условиях.

## Экспериментальная часть

### Реагенты

В качестве исходной соли для приготовления раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  использовали гексагидрат нитрата иттрия(III)  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ХЧ» (АО «Химреактивснаб»). Точную концентрацию приготовленного раствора (0,2458 М) определили комплексометрическим титрованием трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым по пяти параллелям. Для синтеза приготавливали 50 мл 0,01 М раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , отбирая концентрированный раствор пипеткой с точностью 0,01 мл в мерную колбу на 50 мл.

Серию образцов получали при постепенном росте рН синтеза. Объём раствора аммиака оставался фиксированным и равным 110 мл, а концентрация для каждого следующего рН синтеза увеличивалась в диапазоне 0,015–0,022 М с шагом около 0,77 мМ. Раствор аммиака готовили из концентрированного раствора (25 %, ХЧ, ООО «НеваРеактив») с учётом его плотности. Корректировку и установление точной концентрации рабочего раствора гидролитического агента проводили по данным объёмного титрования стандартным 0,1 н раствором  $\text{HCl}$  с индикатором метиловым оранжевым.

Использовали дистиллированную воду и реактивы без предварительной очистки.

### Аналитические инструменты и методы

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг).

рН определяли с помощью рН-метра рН-150МИ (ИТ), оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603 и термодатчиком ТДЛ-1000-06. Перед каждым синтезом рН-метр калибровали буферными растворами с рН 4,01 и 9,18, приготовленными из стандарт-титров 2-го разряда производства ООО «Экротхим» (Россия) по ТУ 2642-072-56278322-2009, соответствующих ГОСТ 8.135-2004.

Равномерную подачу гидролитического агента обеспечивали при помощи перистальтического насоса «Cole Parmer MasterFlex Console Drive 7520 40 Peristaltic Pump» со шлангом «Masterflex 06404 13 Norprene Mfg by Saint Gobain».

Центрифугирование осуществляли с помощью центрифуги K241 Centurion Scientific.

Реактором для синтеза служил кварцевый стакан (200 мл, ГОСТ 19908-90:  $D = 56 \pm 3,0$ ,  $H = 110 \pm 3,0$ , толщина стенки  $s = 1 \pm 0,4$  мм), помещаемый на магнитную мешалку BIOSAN MSH-300 внутрь светоизолированного короба, оснащенного двумя вентиляторами (на выдув и на вдув), термометром для контроля температуры и отверстиями для шланга и проводов. Стакан герметично закрывали крышкой со вставленным в неё шлангом для подачи гидролитического агента и отверстием для выхода воздуха диаметром около 1 мм.

Гидролитический агент помещали в мерный цилиндр (250 мл) для контроля скорости подачи раствора. Цилиндр герметично закрывали резиновой пробкой с двумя отверстиями для шланга и поступления воздуха (около 1 мм).

Высушивание образцов осуществляли в вакуумном сушильном шкафу STEGLER VAC-24.

Электронно-микроскопические исследования выполнили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (СЭМ ВР) Jeol JSM 7001F с ускоряющим напряжением 20 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) Jeol JEM-2100 с ускоряющим напряжением 160 кВ. Электронную дифракцию осуществляли при длине дифракционной камеры (CL, camera length) 200...400 мм. Образцы перед исследованием прокаливали при температуре 1000 °С, затем диспергировали в этаноле при помощи ультразвука в течение 1,5 ч при линейном нагревании в течение всего времени до 80 °С.

Термическое поведение исследовали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне комн. – 1000 °С в атмосфере аргона (50 мл/мин), при предварительном трёхкратном вакуумировании (до 1 мбара) в печи термоанализатора с последующим заполнением пространства печи сухим аргоном. Использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 «Jupiter». Для ряда образцов синхронно с кривыми ТГ и ДСК записали масс-спектры в режиме мониторинга масс: 18, 30 и 44 Да, соответствующих воде, NO (продукту разложения примесных нитрат-ионов) и CO<sub>2</sub> (продукту разложения примесных гидрокарбонат-/карбонат-ионов) на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëolos. Предварительно в режиме сканирования определили, что кроме указанных веществ других газообразных продуктов не обнаруживается. Образцы помещали в корундовые микроиглы (85 мкл), закрываемые крышечкой с газообменным отверстием. Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ в программе Netzsch Proteus V. 8.0.3. Для достоверного определения различий в термическом поведении образцов, полученных при различных рН для каждого из них термоаналитические кривые записали по 3 раза, затем усреднили.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнили для порошков термически не обработанных и для прокалённых до температуры 1000 °С. Исследования проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением CuK $\alpha$  (1,5405952 Å) в диапазоне 5–90° по 2 $\theta$  со скоростью сканирования 5 °/мин (шаг – 0,02°) при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА. По данным РФА при помощи уравнения Шеррера вычислили размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР). На основе базы данных ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 идентифицировали фазу кубического оксида иттрия для прокалённых образцов. Для анализа дифрактограмм оксигидроксидных образцов использовали программу PDXL 2 (версия 2.8.4.0, Rigaku Corp.), с помощью которой проводили базовые линии и строили аппроксимации главного рефлекса (ок. 28,5°) функцией псевдо-Фойгта.

Исследования методами ТГ–ДСК, РФА, СЭМ ВР и ПЭМ ВР провели на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета. Синхронный термический и масс-спектрометрический анализ ТГ–ДСК–МС выполнили на оборудовании кафедры строительных материалов и изделий Южно-Уральского государственного университета.

#### **Синтез образцов оксигидроксида иттрия**

50 мл раствора нитрата иттрия помещали в реактор, находящийся на магнитной мешалке, и вводили в течение часа 110 мл раствора аммиака. Скорость перемешивания во всех синтезах со-

ставляла 550 мин<sup>-1</sup>. Гидролитический агент подавали в реактор при помощи насоса. Всю установку размещали в термостате, поддерживающем температуру  $25 \pm 2$  °С. После введения всего объема гидролитического агента маточный раствор помещали в герметичную пластиковую ёмкость и выдерживали в темноте 24 ч (с точностью до минуты). Затем образец отделяли от маточного раствора на центрифуге и пять раз отмывали от противоионов дистиллированной водой при помощи встряхивания и центрифугирования (7500 мин<sup>-1</sup>), отделяя фугат декантацией. Первые три промывки длились по 20 минут, последние две – по 10 минут. После промывки осадок высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния в течение 7 сут, а затем выдерживали не менее 4 сут в вакуумном сушильном шкафу при 50 °С и разрежении около  $10^{-2}$  Па.

## Результаты и обсуждение

### Определение $pH_{\text{тнз}}$

Как известно из литературных источников [18, 20, 21], на поверхности оксигидроксидных материалов находятся группы  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^=$ , которые при  $pH < pH_{\text{тнз}}$  могут приобретать положительный заряд, образуя связь с ионами водорода (схема 1а), а при  $pH > pH_{\text{тнз}}$  – отрицательный заряд, взаимодействуя с ионами  $\text{OH}^-$  (схема 1б):

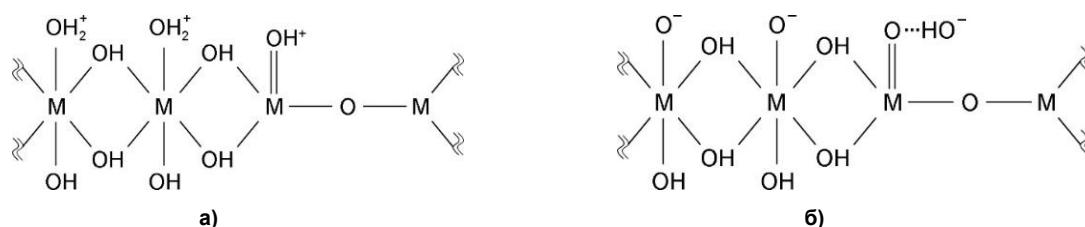


Схема 1. Взаимодействие поверхностных групп  $\text{O}^=$  и  $\text{OH}^-$  с ионами: а)  $\text{H}^+$ ; б)  $\text{OH}^-$

На схеме 1 символ «М» – матрицеобразующий металл, имеющий валентность (III), его связи с мостиковыми  $\text{OH}$ -группами имеют кратность около 0,5 и равноценны по длине и энергии [17], поэтому обозначены сплошной линией.

Показатель  $pH_{\text{тнз}}$  связан с гидроксильностью поверхности и способностью поверхностных групп приобретать отрицательный заряд. Последнее в основном определяется природой матрицеобразующего металла, то есть тем, насколько сильно металл удерживает ион водорода с ростом pH. Второй по значимости фактор – влияние примесей, особенно окклюдированных ионов, которые электростатически взаимодействуют с матрицеобразующими металлами. Анионные примеси снижают возможность приобретения отрицательного заряда поверхностными группами, то есть увеличивают  $pH_{\text{тнз}}$ . Катионные примеси действуют противоположным образом. Металлоксиды на основе РЗЭ и иттрия имеют слоистую структуру, где между слоями располагаются примесные анионы – противоионы исходной соли, ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  [24–26], которые увеличивают  $pH_{\text{тнз}}$ . По окклюдированным катионам в литературе данных найти не удалось. По нашим собственным оценкам (методом рентгенофлуоресцентного анализа) их не более 0,1 % масс. Гидроксильность поверхности зависит от структуры оксигидроксида, наличия дефектных участков, морфологии частиц. Данные характеристики определяют состав поверхностных групп ( $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^=$ ), их количество и расположение. Последнее влияет на  $pH_{\text{тнз}}$  из-за того, что между близко расположенными  $\text{OH}$ -группами могут возникать водородные связи, что тоже влияет на способность их взаимодействовать с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . После длительного созревания и высушивания (особенно при повышенных температурах) протекают процессы оксоляции, приводящие к изменению всех вышеуказанных факторов, что изменяет  $pH_{\text{тнз}}$  иногда на несколько ед. pH [17, 20].

Из большого разнообразия металлоксидных материалов, применяемых в различных целях, оксигидроксиды иттрия и РЗЭ особенно чувствительны к условиям получения. Их структурные характеристики, морфология частиц, количество примесей и другие физико-химические свойства варьируются в значительных интервалах при изменении параметров синтеза, поэтому значения  $pH_{\text{тнз}}$  также могут изменяться в большом интервале.

Таким образом, при исследовании влияния каких-либо воздействий на процессы структурообразования оксигидроксида иттрия и РЗЭ необходимо определить какой  $pH_{\text{тнз}}$  соответствует конкретным условиям синтеза. При переходе системы через  $pH_{\text{тнз}}$  происходит изменение не толь-

ко типа потенциалоопределяющих ионов, но и других физико-химических характеристик, так как полимеризация неорганической матрицы протекает с участием мономеров с другим зарядом и иной гидратной оболочкой. В упрощённом виде мономеры при  $pH < pH_{TH3}$  можно представить как  $[M(OH)_2(H_2O)_k]^+$ , при  $pH > pH_{TH3}$  как  $[M(OH)_4(H_2O)_k]^-$ , где М – трёхвалентный металл [18, 21]. Следовательно, количество гидролитического агента, добавленного в реакционную смесь, будет нелинейно влиять на pH и по изменению профиля кривой  $pH = f(C)$ , где С – концентрация гидролитического агента можно определить  $pH_{TH3}$ .

На рис. 1 представлена зависимость  $pH = f(C)$  для оксигидроксида иттрия, условия синтеза которого приведены в экспериментальной части. Для обеспечения достоверности в каждом значении концентрации гидролитического агента проводилось три параллельных синтеза с измерением конечного значения pH. Расхождение значений отдельных измерений от среднего для каждого значения pH синтеза не превышало 0,01 ед. pH, что соответствует инструментальной погрешности используемого pH-метра.

Полученная экспериментальная кривая имеет сложную форму с тремя участками: 1) восходящим (4 экспериментальные точки), 2) областью плато (6 экспериментальных точек) и 3) восходящим (6 экспериментальных точек). Подобная форма может быть интерпретирована по аналогии с кривой кислотно-основного титрования полифункционального соединения.

Для количественного определения  $pH_{TH3}$  применён метод, основанный на раздельной линейной аппроксимации трёх участков кривой. Каждая точка графика является усреднением трёх экспериментальных значений параллельных синтезов. Уравнения линейной регрессии для трёх участков имеют следующий вид: 1)  $pH = 92,976C + 7,4269$ ,  $R^2 = 0,9813$ ; 2)  $pH = 21,756C + 8,6781$ ,  $R^2 = 0,9550$ ; 3)  $pH = 49,679C + 8,1800$ ,  $R^2 = 0,9939$ . Положение  $pH_{TH3} = 9,08$  определили графически как ординату середины отрезка, ограниченного точками пересечения линий трендов участков первого со вторым и второго с третьим.

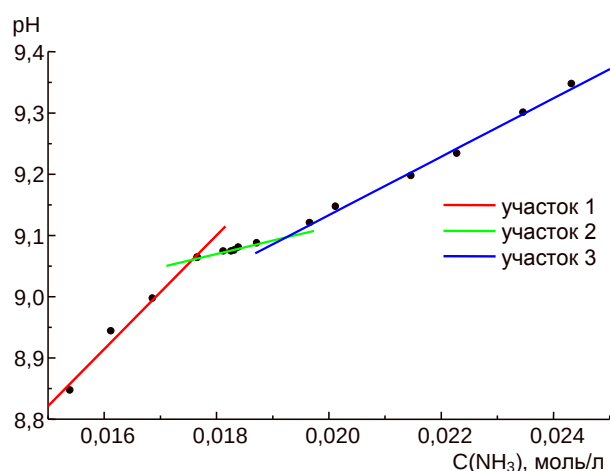


Рис. 1. Изменение pH реакционной смеси с ростом концентрации аммиака

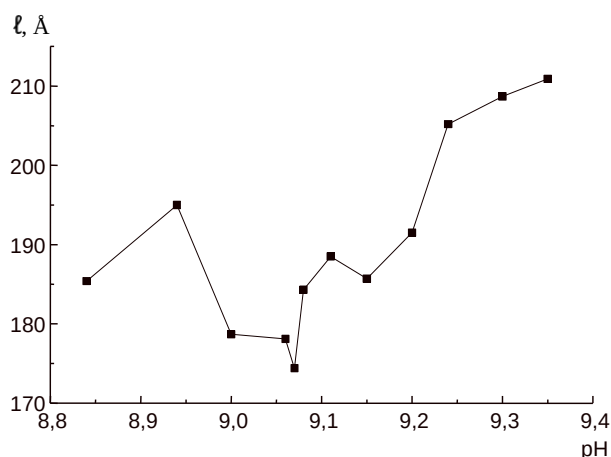


Рис. 2. Изменение размеров ОКР образцов, прокалённых при 1000 °С, с ростом pH синтеза

Размеры ОКР для термически необработанных образцов не показали какой-либо закономерной зависимости от pH синтеза, но для образцов, прокалённых до 1000 °С, при  $pH_{TH3}$  наблюдается минимум (рис. 2). Размеры ОКР вычисляли по уравнению Шеррера для главного рефлекса, который меняется в диапазоне 28,881...29,022° по 2 $\Theta$  для непрокалённых и в диапазоне 28,859...28,970° по 2 $\Theta$  для прокалённых образцов. После прокаливании разброс положений главного рефлекса уменьшается с 0,141 до 0,111°. На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, синтезированных при минимальном значении pH из исследованного диапазона (8,84 ед. pH), при pH, равном  $pH_{TH3}$  (9,08 ед. pH), и при максимальном значении pH из исследованных (9,35 ед. pH). Площадь под главным рефлексом на дифрактограммах имеет максимум при  $pH_{TH3}$  у непрокалённых образцов и минимум – у прокалённых (рис. 4).

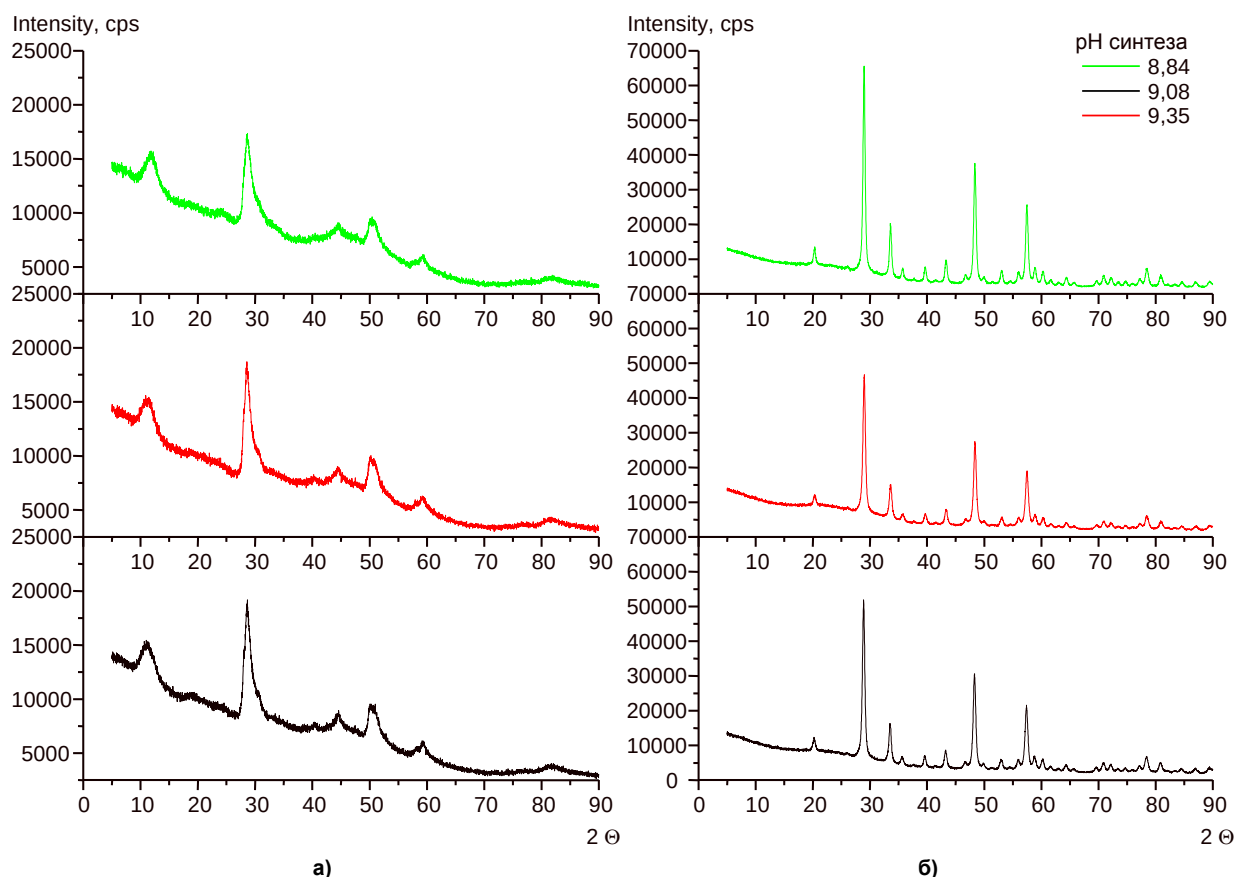


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при разных рН: а) термически необработанных; б) прокалённых при 1000 °С

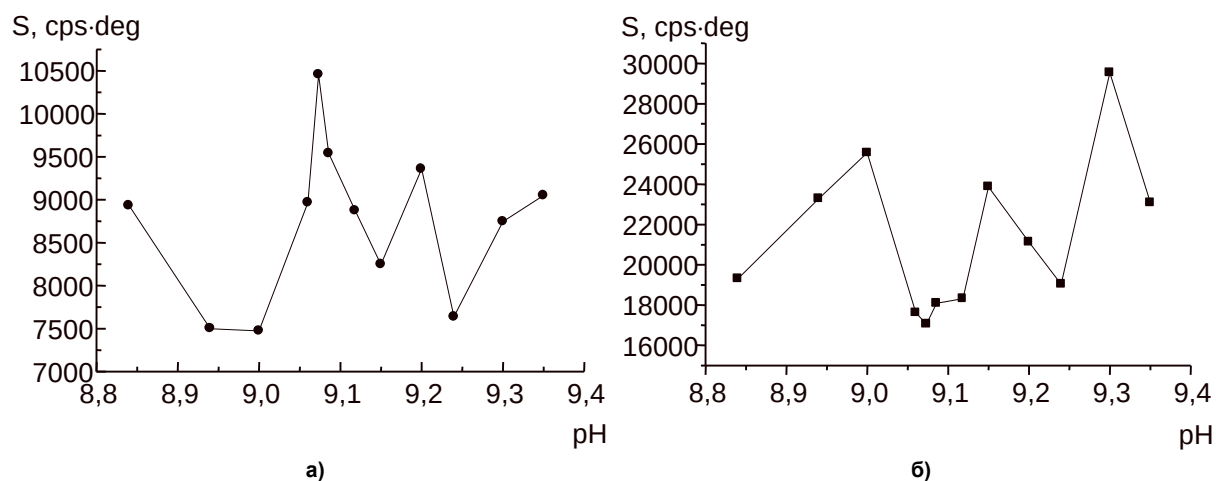


Рис. 4. Зависимость площади под главным рефлексом от рН синтеза: а) непрокалённые образцы; б) прокалённые образцы

СЭМ-исследования показали, что образцы состоят из сферических и пластинчатых частиц. При переходе через точку нулевого заряда морфология меняется с плотной на рыхлую и количество сферических частиц становится преобладающим. На рис. 5 показаны характерные изображения термически необработанных образцов, полученных при разных рН. После прокаливании при 1000 °С тенденция изменения морфологических особенностей не изменилась. На ПЭМ изображениях прокалённых образцов (рис. 6) видно, что частицы состоят из хорошо огранённых кристаллитов, мало отличающихся по размерам и по структуре (что видно из электронной дифракции, приведённой на врезке).

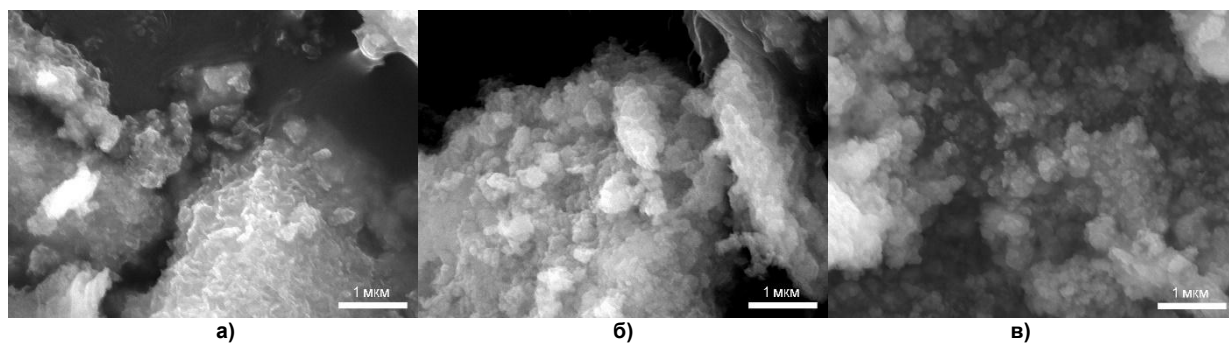


Рис. 5. СЭМ ВР изображения образцов, синтезированных при разных рН: а)  $< \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ; б)  $= \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ; в)  $> \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

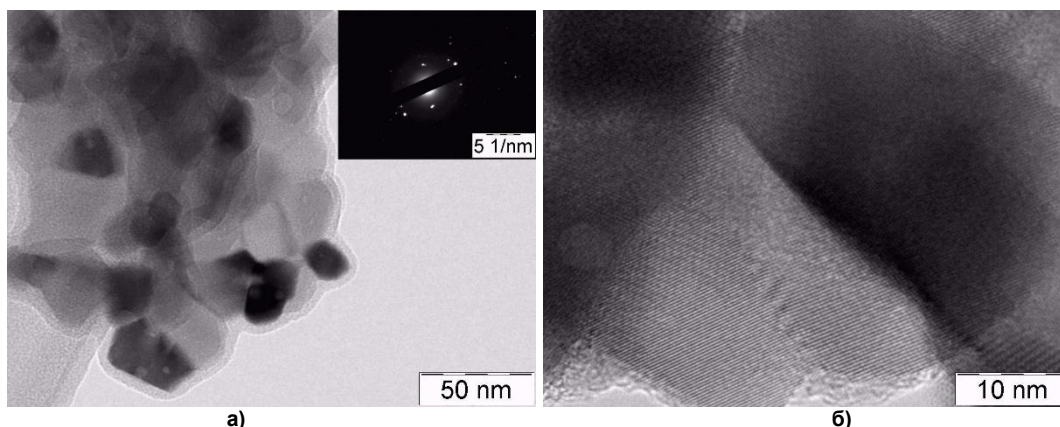


Рис. 6. ПЭМ ВР прокалённого образца, полученного при рН, равном  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

Исследование термического поведения показало, что профили кривых ДСК и ДТА также претерпевают значительные изменения при переходе рН синтеза через  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Характерный вид кривых ТГ/ДТГ–ДСК–МС показан на рис. 7. Термическая деструкция протекает в 5 этапов, максимумы потери массы для которых наблюдаются в диапазонах 128...135; 281...287; 355...373; 425...465; 613...674 °С. Опираясь на данные масс-спектрометрии можно констатировать, что на первом и втором этапах термоллиза удаляется вода, соответственно гидратная и химически связанная [18, 20–22].

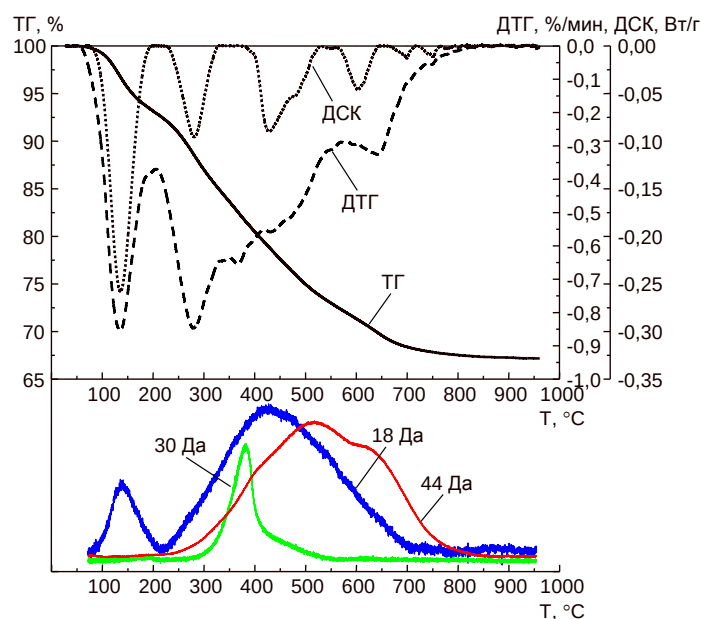


Рис. 7. Характерный вид термоаналитических кривых ТГ/ДТГ–ДСК и масс-спектров  $\text{H}_2\text{O}$  (18 Да),  $\text{NO}$  (30 Да) и  $\text{CO}_2$  (44 Да), записанных в режиме мониторинга

На третьем и четвертом этапах термического разрушения вместе с водой, по-видимому являющейся внутримицеллярной [18, 19, 27], удаляются газообразные продукты термического разложения примесных солей (нитратов и гидрокарбонатов/карбонатов (соответственно  $\text{NO}$  и  $\text{CO}_2$ ), а на последнем этапе – преимущественно  $\text{CO}_2$ . Следует отметить, что в образцах оксигидроксида иттрия, полученных ранее при более высоких концентрациях (0,1 М и выше) термическая гидратация заканчивалась максимум при 550 °С [28]. Следовательно, при гидролизе разбавленных растворов (0,01 М), осуществленном в настоящем исследовании, образуются частицы, включающие значительные количества внутримицеллярной воды, которая покидает образец при температуре до 700 °С (см. рис. 7).

Температурные диапазоны, при которых наблюдается выделение различных термолитных газов, перекрываются, поэтому проанализировать изменение количеств выделяемых газов на разных этапах термолитиза с ростом рН синтеза, используя исходные термоаналитические данные, не представляется возможным. Для выполнения такого анализа провели аппроксимацию кривых ДТГ кривыми Гаусса, как это показано в работах [29–36]. Пример аппроксимации показан на рис. 8. На основании результатов ТГ/ДТГ–МС анализа и с учётом литературных данных [18, 20–22, 27, 28] можно предположить, что площадь под первым и вторым гауссианом (обозначены Г1 и Г2) соответствует количеству гидратной и химически связанной воды, а площади под третьим–пятым гауссианами (Г3, Г4 и Г5) – количеству внутримицеллярной воды и захваченным противоионам, то есть примесям. На рис. 9 показано как изменяется количество воды (вычисленное по сумме площадей под Г1 и Г2) и количество примесей (вычисленное по сумме площадей под Г3, Г4 и Г5) при увеличении рН синтеза. Как видно из приведённых данных, в образцах, синтезированных при  $\text{pH}_{\text{тнз}}$  наблюдается увеличение количества связанной воды и снижение количества примесей.

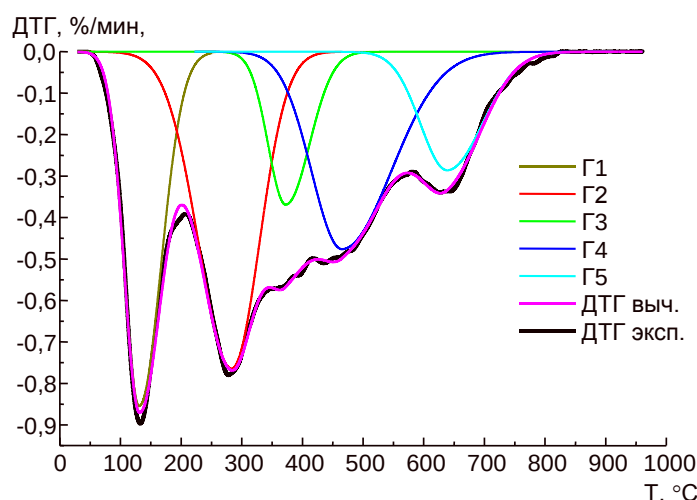


Рис. 8. Пример аппроксимации кривой ДТГ:  
Г1...Г5 – кривые Гаусса; ДТГ эксп. – экспериментальная кривая;  
ДТГ выч. – результат аппроксимации, сумма кривых Гаусса Г1...Г5

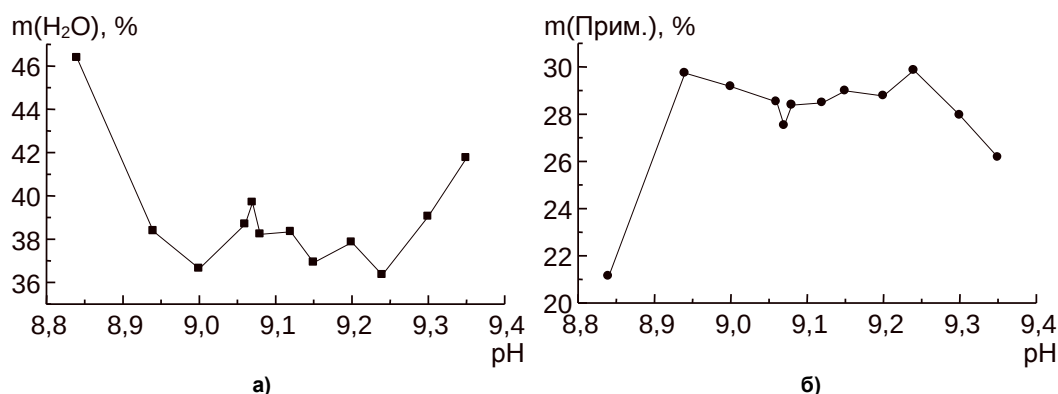


Рис. 9. Зависимости количества удалённых веществ при термолитизе от рН синтеза: а) воды, отщепляемой на первом и втором этапах термолитиза; б) веществ, удаляемых на третьем – пятом этапах термодеструкции

Таким образом, образцы, синтезированные при рН, равном  $pH_{\text{тнз}}$  отличаются от образцов, полученных при других рН как структурными и морфологическими характеристиками, так и термическим поведением, в том числе количеством примесей.

### Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что при золь-гель синтезе оксигидроксида иттрия из разбавленного раствора нитрата иттрия (0,01 М) значение рН точки нулевого заряда составляет 9,08. Показано, что физико-химические характеристики образцов, полученных вблизи  $pH_{\text{тнз}}$ , существенно изменяются даже при варьировании рН синтеза на несколько десятых долей ед. рН.

Морфология частиц исходного оксигидроксида представлена смесью сферических и пластинчатых частиц; при переходе рН синтеза через  $pH_{\text{тнз}}$  соотношение этих форм изменяется, достигая приблизительно 1:1 в точке нулевого заряда. Дисперсия кристаллитов по форме и размерам невысока. Образцы, синтезированные при  $pH_{\text{тнз}}$ , после прокаливании до 1000 °С характеризуются минимальным размером кристаллитов ( $\approx 175 \text{ \AA}$ ).

Важной особенностью образцов, полученных из разбавленных растворов, является наличие значительного количества внутримицеллярной воды, удаляющейся при термолизе вплоть до 700 °С. При синтезе в точке нулевого заряда наблюдается резкое возрастание доли связанной воды и одновременное снижение содержания примесей (нитратов, гидрокарбонатов/карбонатов).

Таким образом, синтез оксигидроксида иттрия при рН, равном  $pH_{\text{тнз}}$ , позволяет получать материал с особыми структурно-морфологическими характеристиками и пониженным содержанием примесей. Выявленное условие может служить удобной модельной системой для дальнейшего изучения механизмов структурообразования, в том числе при внешних воздействиях, а также для направленного получения оксида иттрия с воспроизводимыми свойствами.

### Список источников

1. Huang G., Zhanglian H., Shizhu Z. *et al.* // Journal of Rare Earths. 2006. V. 24. P. 47. DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60319-6
2. Wang S.J., Zhong S.L., Ou-Yang X.J. *et al.* // Materials Science and Engineering: B. 2009. V. 162, Iss. 3. P. 200. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.04.013
3. Rozhkov A.V., Ignatov S.K., Suleimanov E.V. // Solid State Ionics. 2021. V. 371. Art. 115758. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115758
4. Irshad M., Siraj K., Raza R. *et al.* // Applied Sciences. 2016. V. 6, Iss. 3. Article 75. DOI: 10.3390/app6030075
5. Zhang J., Sun H., Shu L. *et al.* // Ceramics International. 2024. V. 50, Iss. 7, Part A. P. 10698. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.12.385
6. Viazzi C., Bonino J.P., Ansart F. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201, Iss. 7. P. 3889. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.241
7. Dutta M., Kalita J.M., Wary G. // Ceramics International. 2025. V. 51, Iss. 17. P. 23354. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.03.024
8. Liu J., Zou X., Xu B. *et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 3149. DOI: 10.1039/c1ce06413h
9. Lojpur V., Mancic L., Vulic P. *et al.* // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 3089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.09.105
10. Feng J., Wan N., Ju X., Liu L. // Chem. Pap. 2026. DOI: 10.1007/s11696-026-05014-x.
11. Zhang R.-B., Tu Z.-A., Meng S. *et al.* // Rare Metals. 2023. V. 42, No. 1. P. 176. DOI: 10.1007/s12598-022-02136-5
12. Magdalane C.M., Kaviyarasu K., Vijaya J.J. *et al.* // J. Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 2017. V. 173. P. 23. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.05.031
13. Kokulnathan T., Wang T.-J., Kumar E.A. *et al.* // Sensors and Actuators: B. Chemical. 2021. V. 349. Art. 130787. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130787
14. Kumar Y.R., Thangamani J.G., Karthik T.V.K. *et al.* // RSC Advances. 2024. V. 14. P. 5022. DOI: 10.1039/d3ra04257.
15. Nehru R., Dong C.-D., Chen C.-W. *et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 635. Art. 128089. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.128089
16. Srivastava S., Pandey N.K., Verma V. *et al.* // Engineering Proceedings. 2023. V. 56. Art. 120. DOI: 10.3390/ASEC2023-16265

17. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Dmitriev A.V. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51, No. 11. P. 1689. DOI: 10.1134/S0036023606110015
18. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов: монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. 244 с.
19. Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Лаборатория знаний, 2021. 5-е изд. 312 с.
20. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. // Журн. неорг. хим., 1999. Т. 44. № 7. С. 1071.
21. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов: монография. Ленинград: ЛО «Наука», 1991. 240 с.
22. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 6. С. 1029–1035.
23. Plaza R.C., González-Caballero F., Delgado A.V. // Colloid Polim. Sci. 2001. V. 279. P. 1206.
24. Xi Y., Davis R.J. // Inorganic Chemistry. 2010. V. 49. P. 3888. DOI: 10.1021/ic1000478
25. Liu Y., Sheng X., Ding H. *et al.* // Journal of Magnetic Resonance Open. 2024. V.20. No 100155. <https://doi.org/10.1016/j.jmro.2024.100155>
26. Kim M., Kim H., Byeon S.-H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 40461. DOI: 10.1021/acsami.7b13437
27. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
28. Буланова А.В. Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами: дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2021. С. 118.
29. Van Reeuwijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. Wageningen: H. Weinman & B.V. Zonen, 1974. 88 p.
30. Leitão M.L.P., Canotilho J., Cruz M.S.C., *et al.* // J. Therm. Analys. Calorim. V. 68. 2002. P. 397. DOI: 10.1023/A:1016023315613
31. Kodama M., Kawaswki Y., Aoki H. *et al.* // Biochim. Biophys. Acta. V. 1667. 2004. P. 56. DOI: 10.1016/j.bbamem.2004.08.015
32. Guclu G., Yalcinyuva T., Ozgumus S. *et al.* // Thermochimica Acta. V. 404. 2003. P. 193. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00160-6
33. Acharya P., Segall M.L., Zaiou M. *et al.* // Biochim. Biophys. Acta. V. 1584. 2002. P. 9. DOI: 10.1016/S1388-1981(02)00263-9
34. De la Fuente J.L., Ruiz-Bermejo M., Menor-Salvan C. *et al.* // Polym. Degrad. Stab. V. 96. 2011. P. 943. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.033
35. Polyakova I.G., Hubert T. // Surf. Coat. Tech. V. 141. 2001. P. 55. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01042-8
36. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика, физика, химия, 2006. Т. 7. С. 211.

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

**Мироненко Михаил Владимирович** – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mixmironenko7@gmail.com

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru

**Учаев Даниил Анатольевич** – научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: uchaevda@susu.ru

**Вяткин Герман Платонович** – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник при ректорате, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: grv@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 6 апреля 2026 г.  
The article was submitted 6 April 2026.*

## УЛУЧШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ КОМПЛЕКСОМ ЭКОЛОГИЧНЫХ ДОБАВОК

**П.А. Кручинина<sup>✉</sup>, И.Н. Вихарева**

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> asp2025kpa6@susu.ru

**Аннотация.** В работе исследовано влияние количества дифеноксиэтиладипината (ДФЭА) на термические характеристики пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), модифицированного микроструктурированным фосфатом титана с морфологией микросфер в качестве термостабилизатора. Выбор морфологии фосфата титана основан на оптимальных структурных характеристиках, элементному соотношению  $Ti:P = 0,86$  и эффективному диспергированию в полимерной матрице. Серия ПВХ-композиций с различным количеством ДФЭА исследована методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в окислительной атмосфере. Установлено, что образец с соотношением  $ДФ/ДФЭА = 5/3$  продемонстрировал наилучшие показатели термостабильности: температура начала термодеструкции –  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ , минимальная потеря массы при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $0,52\text{ }\%$  и повышенный коксовый остаток при  $581\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $5,16\text{ }\%$ . Присутствие ароматических фрагментов в молекуле ДФЭА способствует повышению термостабильности за счет формирования более стабильной полимерной системы. Результаты показывают перспективность использования смешанных пластификаторов в сочетании с микроструктурированным фосфатом титана для создания экологически безопасных ПВХ-композиций с улучшенными термическими характеристиками.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, пластификатор, фосфат титана, иерархическая структура, экологичность, термостабильность, адипинат, стабилизатор

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

**Для цитирования:** Кручинина П.А., Вихарева И.Н. Улучшение термических характеристик пластифицированного ПВХ комплексом экологичных добавок // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 170–176. DOI: 10.14529/chem260307

Original article  
DOI: 10.14529/chem260307

## IMPROVING THE THERMAL PERFORMANCE OF PLASTICIZED PVC WITH A SET OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ADDITIVES

**P.A. Kruchinina<sup>✉</sup>, I.N. Vikhareva**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> asp2025kpa6@susu.ru

**Abstract.** This study investigates the effect of the amount of diphenoxyethyl adipate (DPEA) on the thermal characteristics of plasticized polyvinyl chloride (PVC) modified with microstructured titanium phosphate having a microsphere morphology as a heat stabilizer. The choice of morphology is based on optimal structural characteristics, an elemental ratio of  $Ti:P = 0.86$ , and effective dispersion within the polymer matrix. A series of PVC compositions with varying amounts of DPEA were studied using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in an oxidizing atmosphere. It was found that the sample with a  $DOP/DPEA$  ratio of  $5/3$  demonstrated the best thermal stability indicators: an initial thermal degradation temperature of  $173^{\circ}\text{C}$ , a minimum mass loss of  $0.52\%$  at  $200^{\circ}\text{C}$ , and an increased char residue of  $5.16\%$  at  $581^{\circ}\text{C}$ . The presence of aromatic fragments in the DPEA molecule contri-

butes to enhanced thermal stability by forming a more stable polymer system. The results demonstrate the potential of using mixed plasticizers in combination with microstructured titanium phosphates to create environmentally friendly PVC compositions with improved thermal characteristics.

**Keywords:** polyvinyl chloride, plasticizer, titanium phosphate, hierarchical structure, eco-friendliness, heat stability, adipate, stabilizer

**Acknowledgments:** This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government order FENU-2024-0005).

**For citation:** Kruchinina P.A., Vikhareva I.N. Improving the thermal performance of plasticized PVC with a set of environmentally friendly additives. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):170–176. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260307

## Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее широко используемых термопластов благодаря своей универсальности, долговечности и экономической эффективности. Однако его практическое применение часто ограничивается относительно низкой термической стабильностью, особенно в пластифицированных композициях. Процесс дегидрохлорирования при повышенных температурах приводит к деструкции полимерной цепи, ухудшению механических свойств и изменению цвета материала [1, 2]. Традиционно для повышения термостабильности используются свинецсодержащие стабилизаторы, однако их токсичность диктует необходимость поиска экологически безопасных альтернатив, соответствующих принципам «зеленой» химии [3, 4].

Значительные усилия исследователей направлены на создание эффективных и нетоксичных термостабилизаторов. Среди перспективных направлений выделяется использование неорганических соединений, способных связывать выделяющийся хлороводород и замедлять процесс деструкции. В частности, фосфаты металлов и слоистые двойные гидроксиды демонстрируют высокую эффективность благодаря своей способности к ионному обмену и формированию барьерных слоев [4–6]. Фосфаты титана с иерархической структурой вызывают особый интерес, так как их морфология (микросферы, стержни) может существенно влиять на диспергирование в полимерной матрице и, как следствие, на стабилизирующий эффект [7, 8]. Исследования показывают, что упорядоченные структуры, такие как микросферы, могут обеспечивать более эффективное ингибирование дегидрохлорирования по сравнению с аморфными аналогами за счет барьерного механизма и взаимодействия с продуктами разложения [9].

Важным направлением в модификации ПВХ является не только подбор эффективных стабилизаторов, но и оптимизация состава пластифицирующей системы [10–12]. В качестве эталонного пластификатора часто выступает диоктилфталат, однако его возможности по улучшению термических характеристик ограничены [13]. Кроме того, растущие экологические требования стимулируют поиск био-основанных и менее токсичных альтернатив [13–15]. Перспективным подходом является использование смешанных пластификаторов, где классический эфир фталевой кислоты частично замещается более термостабильными соединениями, что позволяет достичь синергетического эффекта [13–15]. Например, введение пластификаторов с ароматическими фрагментами может повышать жесткость и термостабильность полимерной системы [16–18].

В данной работе исследован комплексный подход, сочетающий применение микроструктурированного фосфата титана (TiPMS2) в качестве стабилизатора и смешанного пластификатора на основе ДОФ и синтезированного дифеноксипиридина. Выбор ДФЭА обусловлен наличием в его структуре ароматических колец, которые, как предполагается, способны повышать термостабильность композиции за счет образования более стабильной системы, а также потенциалом таких эфиров как экологичных пластификаторов [15, 19, 20].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава смешанного пластификатора ДОФ/ДФЭА на термические характеристики пластифицированного ПВХ, модифицированного фосфатом титана. Для определения состава с наилучшими свойствами были приготовлены и исследованы образцы с различным соотношением ДФЭА и ДОФ. Оценка термического поведения модифицированных ПВХ-композиций проводилась методами комплексного термического анализа ТГА и ДСК в окислительной среде.

## Экспериментальная часть

### Материалы и методы

#### Материалы

В качестве матрицы использовались промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида марка С-7059М, предоставленные АО «БСК, Каустик» (Стерлитамак, Россия). В качестве пластификатора применялся диоктилфталат (ДОФ) производства АО «Камтекс-Химпром» (Пермь, Россия). Основные характеристики ДОФ: кислотное число (мг КОН/г)  $\leq 0,07$ , число омыления (мг КОН/г)  $\leq 289$ , массовая доля летучих веществ (%), не более 0,1, температура вспышки ( $^{\circ}\text{C}$ )  $\geq 205$ . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) произведен компанией Baerlocher GmbH (Ингольштадт, Германия). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) –  $89 \pm 2$ , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – не менее 95. Стабилизатор стеарат кальция (CaSt) произведен компанией «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в диапазоне 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в диапазоне 9,0–10,5. Миндальную кислоту (100 %, Bingospa), гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %, НеваРеактив), пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40 %, БиохимРеагент), порошок титана ПТМ-1 и ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (98 %, Вектон) использовали без предварительной очистки.

#### Методы синтеза

*Синтез комплекса титана с миндальной кислотой (TiP).* В соответствии с ранее опубликованной методикой [19]: в колбу Эрленмейера на 100 мл помещают 0,41 г (8,5 ммоль) титана, 40 мл 40%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения титана (от 1 до 1,5 часов), поддерживая температуру смеси в диапазоне от 5 до 10  $^{\circ}\text{C}$ . Затем светло-желтый раствор пероксокомплекса титана фильтруют и к нему добавляют раствор органической кислоты (17 ммоль) в 2–3 мл воды. После добавления кислоты температуру реакционной смеси выдерживают в интервале 15–20  $^{\circ}\text{C}$  еще в течение 2–3 часов. Выделение комплексов титана с гидроксикислотами из водных растворов проводят путем упаривания при пониженном давлении на ротационном испарителе при 30–40  $^{\circ}\text{C}$ .

*Получение микроструктурированного фосфата титана (TiP) гидротермальным методом.* Растворимый в воде комплекс титана с миндальной кислотой (1,66 ммоль), растворенный в 5 мл воды, помещали в автоклав с тефлоновым покрытием, после чего к комплексу добавляли соответствующее количество фосфорной кислоты. Полученный мутно-белый раствор разбавляли водой до 20 мл. Приготовленные растворы герметизировали и нагревали. После охлаждения автоклава твердые частицы отделяли от растворов путем промывки и центрифугирования.

*Получение дифеноксиэтиладипината (ДФЭА).* В трехгорлую колбу объемом 500 мл, оснащенную механической мешалкой, термометром и насадкой Дина – Старка с обратным холодильником, загружают 0,5 моль адипиновой кислоты, 1,1 моль феноксиэтанола, п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора и азеотропный растворитель толуол 250 мл. Реакционную смесь нагревают до температуры кипения (110–120  $^{\circ}\text{C}$ ) при постоянном перемешивании. Реакцию продолжают до прекращения выделения воды. После завершения реакции смесь охлаждают и нейтрализуют 5% раствором гидрокарбоната натрия, промывают последовательно дистиллированной водой и насыщенным раствором  $\text{NaCl}$ , фильтруют и растворитель отгоняют.

#### Методы анализа

*Характеристика микроструктурированного TiP.* Регистрация ИК-спектров пропускания проведена на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$  и количеством повторов 40. Элементный анализ и морфология образцов изучены с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 7001F, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80. Ускоряющее напряжение электронной пушки установлено на 20 кВ, что необходимо для проведения количественного РФА-анализа. Микрофотографии ПЭМ TiP получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 с рабочим напряжением 200 кВ. Фазовый состав и структура образцов исследованы на порошковом дифрактометре Rigaku Optima IV. Съемка проводилась в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 90 $^{\circ}$  со скоростью сканирования 5 $^{\circ}$ /мин. В исследовании использовалось излучение медной трубки  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Удельная поверхность и пористость были измерены методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP Micromeritics 2020. Этапу измерений предшествовала дегазация, проводившаяся при температуре 200  $^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Удельная поверхность была определена на основе метода многослойной адсорбции БЭТ.

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитаны на основе модели Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ).

Элементный состав и морфология образца были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM 7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Полученные данные подтверждают химическую чистоту и однородность синтезированного продукта.

*Характеристика ДФЭА.* ДФЭА был проанализирован методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  и количеством сканирований 20. Спектральный анализ подтвердил характерные полосы поглощения сложных эфиров: интенсивную полосу при 1736  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую валентным колебаниям карбонильной группы в сложном эфире, и полосу при 1173  $\text{см}^{-1}$ , отвечающую колебаниям С–О–С связей эфирного фрагмента.

Молекулярная структура и чистота продукта были исследованы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе LC-10 Shimadzu в обращенно-фазовом режиме. Разделение компонентов проводилось на колонке 150×4,6 мм с сорбентом Separon-C18 (размер частиц 5 мкм) в системе элюентов ацетонитрил-вода в объемном соотношении 67:33. Скорость потока элюента составляла 0,5 мл/мин при объеме вводимой пробы 10 мкл.

*Определение термической стабильности ПВХ методом ТГ.* Анализ проведен с использованием прибора термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter, который представляет совмещенный прибор термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Диапазон температур прибора составляет 25–1650 °С. Максимальная скорость нагрева образца составляет 50 К/мин, охлаждения прибора – 20 К/мин. Погрешность измерения  $\pm 0,3$  К. Термоанализ образцов осуществляли в интервале температур от 25 до 600 °С в среде аргона или воздуха. Измерения были проведены в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева, составляющей 10 град/мин. Масса образца, взятого для измерений, составляла 5–15 мг. Для исследования использовали тигли из Pt. Обработка результатов осуществлялась с помощью компьютера. При проведении измерений на термоанализаторе STA на получаемой термограмме исследуемого образца фиксируются кривые, которые использовались для оценки термостабильности образцов: термогравиметрическая кривая (ТГ) показывает изменение массы анализируемого образца в процессе нагрева (график зависимости массы от температуры); дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ) показывает скорость изменения массы анализируемого образца в процессе нагрева; кривая ДСК описывает тепловые эффекты, происходящие в образце в процессе нагрева. По полученным кривым для оценки термостабильности образцов определяли следующие характеристики:

$T_n$ , °С – температура начала снижения массы образца при нагреве;

$\Delta m_{200}$  °С, % – снижение массы образца при нагреве до температуры 200 °С;

$\Delta m_5$  %, °С – температура, соответствующая потере массы образца в количестве 5 %;

$\Delta m_{10}$  %, °С – температура, соответствующая потере массы образца в количестве 10 %;

$T_{\max}$  ДТГ, °С – температура, соответствующая максимуму на дифференциальной термогравиметрической кривой, т. е. максимальной скорости разложения продукта (пик на кривой ДТГ);

$T_{\max}$  ДСК, °С – температура максимума эндотермического пика, соответствующего основной стадии дегидрохлорирования, на кривой ДСК.

*Подготовка прототипов, содержащих микроструктуру TiP*

Образцы ПВХ смолы перемешивали с необходимым количеством термостабилизатора в течение 7–10 минут круговыми движениями. Затем добавляли пластификатор. При этом смесь нагревали на водяной бане до 60–70 °С для улучшения диспергирования. ПВХ композицию помещали в вакуумный шкаф и выдерживали при –0,8 бар, 70 °С в течение 15 мин для удаления воздуха. Затем смесь помещали в контейнер и выдерживали в течение 24 ч при 25 °С для полной гомогенизации системы.

### Обсуждение результатов

В более ранних работах описано получение и исследование возможных применений иерархически структурированных фосфатов титана [21–23]. Основные характеристики исследованных фосфатов титана приведены в табл. 1.

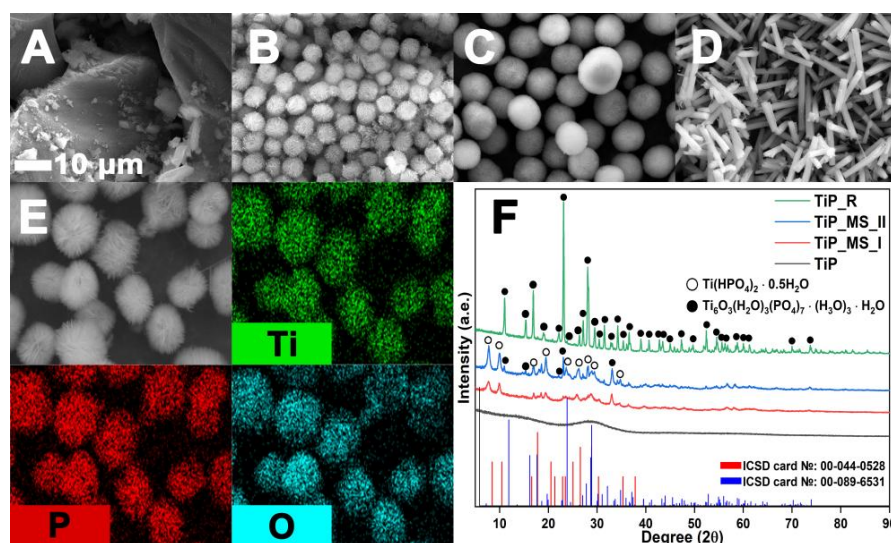
Таблица 1

Основные характеристики модифицированных фосфатов титана

| Наименование | T, °C | τ, ч | Начальное соотношение Ti:P | Соотношение Ti:P в осадке |
|--------------|-------|------|----------------------------|---------------------------|
| TiP          | 120   | 4    | 1/5                        | 0,85                      |
| TiPMS1       | 180   | 4    | 1/8                        | 0,82                      |
| TiPMS2       | 140   | 24   | 1/5                        | 0,86                      |
| TiPR         | 120   | 72   | 1/4                        | 0,86                      |

Примечание. T, °C – температура гидротермального синтеза; τ, ч – время гидротермального синтеза.

Вкратце, продукты гидротермального синтеза демонстрируют три типа морфологии: аморфный осадок (TiP), микросферы (TiPMS1, TiPMS2) и гексагональные микроотверстия (TiPR) (см. рисунок).



СЭМ-изображения образцов TiP (A), микросферы TiPMS1 (B), TiPMS2 (C) и гексагональные микроотверстия TiPR (D); EDS-анализ (E); рентгенофазовый анализ (F)

Для дальнейших исследований термической стабильности ПВХ-композиций был выбран образец TiPMS2 из-за его оптимальных структурных характеристик. Данный фосфат титана, полученный при температуре 140 °C в течение 24 часов с исходным соотношением Ti:P = 1:5, демонстрирует стабильную микросферическую морфологию и элементное соотношение Ti:P = 0,86 в осадке. Именно сферически упорядоченные агрегаты микрочешуек TiPMS2 обеспечивают наибольшую удельную поверхность и эффективное диспергирование в полимерной матрице, что создает оптимальные условия для термостабилизации ПВХ за счет барьерного эффекта и взаимодействия с продуктами разложения. Ранее было показано, что такая морфология способствует лучшему ингибированию процесса дегидрохлорирования по сравнению с аморфными и стержнеобразными структурами [9].

С целью повышения термостабильности ПВХ исследовано влияние количества ДФЭА в ПВХ-композиции следующего состава, масс. ч: ПВХ С-7059М – 100; пластификатор – 100; трехосновной сульфат свинца – 4; стеарат кальция – 1; фосфат титана – 1.

В качестве базовой ПВХ-композиции исследован состав без фосфата титана с содержанием диоктилфталата № 1. В качестве образца сравнения использовали аналогичную композицию, содержащую фосфат титана № 2. Композиции 3–5 содержат в составе комплексного стабилизатора фосфат титана, в качестве пластификатора – смесь ДОФ/ДФЭА в различном соотношении 5/1 – 5/5 (табл. 2).

Анализ экспериментальных данных по термической стабильности ПВХ-композиций, представленных в табл. 2, позволяет сделать выводы о влиянии комплекса добавок на поведение материала при термоокислительной деструкции. Ключевым индикатором эффективности модифицирующей системы является температура начала деструкции. Наибольшее значение этого параметра зафиксировано у образца № 5, который демонстрирует результат 173 °C, что на 24 °C вы-

ше, чем у базового состава № 1, и значительно превосходит показатели композиций с меньшим содержанием ДФЭА (№ 3 и № 4). Столь высокое значение  $T_n$  для образца № 5 свидетельствует о синергетическом эффекте, возникающем при оптимальном сочетании микроструктурированного фосфата титана TiPMS2 и смешанной пластифицирующей системы с данным соотношением компонентов.

Таблица 2

Данные термического анализа образцов

| № | Образец        | $T_n$ , °C | $\Delta m_{200}$ , % | $\Delta m_5$ , °C | $\Delta m_{10}$ , °C | Остаток (581 °C), % | $T_{max}$ ДТГ, °C | $T_{max}$ ДСК, °C |
|---|----------------|------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | ПВХ-к          | 149        | 0,60                 | 239               | 255                  | 1,50                | 300,0             | 444,5             |
| 2 | ПВХ-к + TiPMS2 | 154        | 0,50                 | 246               | 262                  | 2,54                | 307,3             | 446,2             |
| 3 | ПВХ-к 5/1      | 145        | 1,80                 | 230               | 252                  | 2,78                | 313,2             | 487,8             |
| 4 | ПВХ-к 5/2      | 140        | 5,00                 | 200               | 214                  | 2,05                | 311,5             | 500,2             |
| 5 | ПВХ-к 5/3      | 173        | 0,52                 | 239               | 245                  | 5,16                | 305,8             | 495,6             |
| 6 | ПВХ-к 5/4      | 165        | 0,63                 | 238               | 255                  | 5,61                | 305,4             | 489,9             |
| 7 | ПВХ-к 5/5      | 148        | 0,42                 | 254               | 270                  | 2,59                | 318,5             | 507,7             |

Важным аспектом является оценка стабильности композиций в низкотемпературной области, характерной для процессов переработки. Здесь также выделяется образец № 5, показавший незначительное снижение массы при 200 °C, составляющее всего 0,52 %. Это свидетельствует о значительном подавлении летучести пластификатора и начальных стадий деструкции полимерной цепи. Параллельно с этим, высокий коксовый остаток данного образца (5,16 %) при 581 °C подтверждает способность разработанной рецептуры стимулировать образование стабильного углеродного каркаса, который выполняет функцию защитного барьера, затрудняющего доступ кислорода и выход летучих продуктов разложения.

Анализ кинетики процесса термодеструкции по данным ДТГ и ДСК выявляет общую тенденцию к смещению основных стадий разложения в область более высоких температур. В частности, для образца № 7 наблюдается значительное увеличение температур, при которых потери массы составляют 5 и 10 %. Наиболее же показательным является рост температур максимумов эндотермических пиков на кривых ДСК для стабилизированных образцов до 507,7 °C против 444,5 °C у базового образца № 1, что является прямым доказательством ингибирующего действия комплекса добавок на процесс дегидрохлорирования – основную реакцию, запускающую деструкцию ПВХ.

Таким образом, комплексный термический анализ методами ТГ и ДСК показал, что соотношение ДОФ/ДФЭА = 5/3 обеспечивает наилучший сбалансированный набор термических характеристик, что сочетает высокую начальную термостабильность, низкие потери массы на этапе переработки, способность к образованию защитного коксового слоя и эффективное торможение основной стадии дегидрохлорирования. Данный состав можно считать оптимальным, так как он обеспечивает выраженный синергизм между неорганическим стабилизатором и органической пластифицирующей системой, открывая перспективу для создания экологичных и высокотемпературных композиций на основе пластифицированного ПВХ.

### Заключение

Исследовано влияние количества дифеноксиэтиладипината на термические характеристики пластифицированного ПВХ, модифицированного микроструктурированным фосфатом титана. Методами ТГА и ДСК установлено, что оптимальным является соотношение ДОФ/ДФЭА = 5/3. Данное соотношение обеспечивает максимальную температуру начала деструкции 173 °C, минимальную потерю массы при 200 °C – 0,52 % и повышенный коксовый остаток при 581 °C – 5,16 %, что свидетельствует о формировании защитного барьерного слоя.

Достигнутый эффект обусловлен синергизмом между неорганическим стабилизатором микроструктурированным фосфатом титана, обладающим развитой микросферической морфологией, и наличием ароматических фрагментов в структуре дифеноксиэтиладипината, повышающих стабильность полимерной матрицы. Полученные результаты подтверждают перспективность использования комбинации микросферического фосфата титана и смесового пластификатора для создания экологически безопасных термостойких ПВХ-композиций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., Yao H. // *Waste Manag.* 2016. V. 48. P. 300. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.041
2. Troitskaya M.V., Kryuchkov M.S., Maltseva E.E. // *Polym. Sci. Ser. C.* 2017. V. 59(1). P. 82. DOI: 10.1134/S1811238217010075
3. Marceneiro S., Hu G.H., Lagarde F., Pizzi A. // *JKPS.* 2022. V. 80(5). P. 387. DOI: 10.1007/s40042-022-00412-8
4. Zhang C., Huang J., Liu S., Zhao J. // *Polymers.* 2023. V. 15(4). P. 1043. DOI: 10.3390/polym15041043
5. Bao C.L., Song L., Xing W.Y., et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96(7). P. 1380. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.014
6. Rao Z., Chen M., Liu X., et al. // *Polymers.* 2023. V. 15(23). P. 5229. DOI: 10.3390/polym15235229
7. Pattnaik A.K., Behera G.C., Parida K. // *RSC Sustainability.* 2025. V. 3. P. 2472. DOI: 10.1039/D5SU00100A
8. Uryupina O.Ya., Serebryakova N.V., Roldugin V.I. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 104. P. 227. DOI: 10.1016/S0001-8686(03)00044-8
9. Vikhareva I.N., Abramian A., Manojlović D., Bol'shakov O. // *Polymers.* 2025. V. 17(15). P. 2140. DOI: 10.3390/polym17152140
10. Czogala J., Pankalla E., Turczyn R. // *Molecules.* 2021. V. 26(4). P. 844. DOI: 10.3390/molecules26040844
11. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // *Polymers.* 2024. V. 16(23). P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372
12. Vikhareva I.N., Manojlović D. // *Applied Sciences.* 2024. V. 14(23). P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953
13. Shi Y., Zhang J., Wang J., et al. // *Polymers.* 2022. V. 14(21). P. 4533. DOI: 10.3390/polym14214533
14. Najafi V., Lorenzetti C., Frache, A., et al. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 128. P. 109606. DOI: 10.3390/polym14214533
15. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Polymers.* 2022. V. 14(9). P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
16. Deng T., Li J., Zhang L., et al. // *ACS Omega.* 2022. V. 7(39). P. 35093. DOI: 10.1021/acsomega.2c04106
17. Nguyen T.K.L., Soares B.G., Duchet-Rumeau J., et al. // *CST.* 2017. V. 140. P. 30. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.12.021.
18. Verma C., Olasunkanmi L.O., Akpan E.D., et al. // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 156. P. 104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741
19. Ahmed D.S., El-Hiti G.A., Yousif E., et al. // *MTodayP.* 2021. V. 42. P. 1432. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.11.101
20. Costes L., Cantarel A., Bounor-Legaré V. // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 120. P. 121. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.007
21. Heintz N.S., Vorobiev D.V., Korina E.A., Morozov R.S., Avdin V.V., Belozerova A.A., Bolshakov O.I. // *Bull. S. Ural State Univ. Ser. Chem.* 2021. V. 13. P. 79. EDN: XWQZVT
22. Mikhailov M.S., Knyazeva E.A., Abramyan A.A., Korina E.A., Morozov R.S., Avdin V.V., Bol'shakov O.I. // *Bull. S. Ural State Univ. Ser. Chem.* 2023. V. 15. P. 100. EDN: YJKLMP
23. Korina E., Abramyan A., Bol'shakov O., Avdin V.V., Savić S., Manojlović D., Stanković V., Stanković D.M. // *SJ.* 2023. V. 23. P. 933. DOI: 10.3390/s23020933

**Кручинина Полина Александровна** – аспирант кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: asp2025kpa6@susu.ru

**Вихарева Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, заместитель директора Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 24 марта 2026 г.*  
*The article was submitted 24 March 2026.*

## ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО СПЛАВА FeNiCoMnW КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

**А.В. Шунайлов<sup>✉</sup>, Ю.А. Шестеркин, Е.А. Корина, Е.А. Трофимов**  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup>andrey\_shunilov@mail.ru

**Аннотация.** Одной из ключевых задач современной электрохимии является поиск (в интересах «зелёной» энергетики) эффективных, стабильных и экономичных электрокатализаторов для разложения воды, способных заменить дорогостоящие катализаторы на основе платины, иридия и рутения. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) на основе металлов с переменной валентностью представляют собой перспективный новый класс катализаторов для реакций разложения воды в общем и реакции выделения кислорода в частности. В настоящей работе исследуются свойства гальванически полученных высокоэнтропийных сплавов как нового класса каталитических материалов из неблагородных металлов для процесса выделения кислорода. В ходе гальванического осаждения на медную подложку синтезированы сплавы на основе Fe, Co, Ni, Mn и W. Основу матрицы составляют Fe, Co, Ni, являющиеся известными катализаторами выделения кислорода, стабильными в долговременных условиях.

Известно, что марганец увеличивает электропроводность катализатора, вступая в синергию с сплавами на основе кобальта, понижая энергию активации реакции. Вольфрам так же понижает энергетический барьер реакции и значительно увеличивает электрохимическую стабильность сплавов в условиях анодной поляризации. Введение вольфрама в сплав затруднено прямыми методами, но он способен гальванически соосаждаться вместе с металлами группы железа. Электроосаждение так же позволяет получать аморфные сплавы, каталитическая способность которых выше, чем у кристаллических.

Комплекс электрокаталитических характеристик (потенциалы, перенапряжения выделения кислорода, кинетические параметры) изучен с использованием вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала и импедансной спектроскопии. Морфология, элементный состав и фазовая структура наиболее активного покрытия детально проанализированы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом (ЭДС) и методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты подтверждают высокие электрокаталитические свойства гальванически полученных ВЭС-систем, содержащих вольфрам и марганец, в качестве электрокатализаторов для разложения воды.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала, электрохимическая импедансная спектроскопия, электрокатализ

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>

**Для цитирования:** Получение гальванического сплава FeNiCoMnW как электрокатализатора выделения кислорода / А.В. Шунайлов, Ю.А. Шестеркин, Е.А. Корина, Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 177–185. DOI: 10.14529/chem260308

## PRODUCTION OF GALVANIC ALLOY FeNiCoMnW AS AN ELECTROCATALYST FOR OXYGEN RELEASE

A.V. Shunaylov<sup>✉</sup>, Y.A. Shesterkin, E.A. Korina, E.A. Trofimov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> andrey\_shunilov@mail.ru

**Abstract.** One of the key challenges in modern electrochemistry is the search (for the benefit of green energy) for efficient, stable, and cost-effective electrocatalysts for water splitting, capable of replacing expensive platinum, iridium, and ruthenium-based catalysts. High-entropy alloys (HEAs) based on transition metals represent a promising new class of catalysts for water splitting reactions in general and oxygen evolution reactions in particular. This study investigates the properties of electroplated high-entropy alloys as a new class of base metal catalytic materials for oxygen evolution. Alloys based on Fe, Co, Ni, Mn, and W were synthesized using electroplating on a copper substrate. The matrix is composed of Fe, Co, and Ni, which are known oxygen evolution catalysts and are stable under long-term conditions.

Manganese is known to increase the electrical conductivity of the catalyst, synergizing with cobalt-based alloys to lower the activation energy of the reaction. Tungsten also lowers the reaction energy barrier and significantly increases the electrochemical stability of alloys under anodic polarization conditions. Direct introduction of tungsten into the alloy is difficult, but it can be galvanically co-deposited with iron-group metals. Electrodeposition also allows the production of amorphous alloys with higher catalytic activity than crystalline alloys.

The electrocatalytic characteristics (potentials, oxygen evolution overpotentials, and kinetic parameters) were studied using linear potential sweep voltammetry and impedance spectroscopy. The morphology, elemental composition, and phase structure of the most active coating were analyzed in detail using scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive analysis (EDS) and X-ray diffraction (РФА). The results confirm the high electrocatalytic properties of galvanically obtained WES systems containing tungsten and manganese as electrocatalysts for water decomposition.

**Keywords:** high-entropy alloys, linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, electrocatalysis

**Acknowledgments.** This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>

**For citation:** Shunaylov A.V., Shesterkin Y.A., Korina E.A., Trofimov E.A. Production of galvanic alloy FeNiCoMnW as an electrocatalyst for oxygen release. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):177–185. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260308

### Введение

Электролиз воды часто рассматривается как ключевая технология получения «зелёного» водорода, однако общая эффективность процесса ограничивается кинетикой анодной реакции выделения кислорода (РВК) [1]. РВК является многоэлектронной реакцией с формированием связи О–О и, как правило, требует значительных перенапряжений даже на активных оксидных/оксигидроксидных материалах [2], что стимулирует поиск недорогих, высокоактивных и стабильных электрокатализаторов на основе 3d-металлов [3, 4]. Для практического применения катализатор должен сочетать высокую активность при характерных для промышленности плотностях тока, химическую и механическую устойчивость в щелочной среде, развитую поверхность и быстрый перенос заряда и массы, возможность масштабирования синтеза с контролем состава и морфологии.

Высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС) содержат  $\geq 5$  основных элементов, обычно в диапазоне 5–35 ат.% каждого, и формируют твёрдые растворы замещения [5]. Для электрокатализа это важно, поскольку разнообразие локальных конфигураций атомов создаёт широкий спектр активных центров и позволяет тонко настраивать энергии адсорбции ключевых интермедиатов РВК, потенциально обходя ограничения «однокомпонентных» материалов. Дополнительным преимуществом ВЭС является возможность целенаправленно вводить элементы, стабилизирующие струк-

туру и электронные состояния поверхности при анодной поляризации [6]. Для Ni/Fe/Co-содержащих систем, изменение морфологии и состава при помощи добавок часто приводит к формированию активных оксигидроксидных фаз, близких по природе к Ni(Me)OОН, которые могут демонстрировать различные механизмы РВК в зависимости от состава материала катализатора и приложенного потенциала [7].

Выбор элементов исследуемой системы Ni–Fe–Co–Mn–W мотивирован комплементарностью функций: Ni и Co – базовые каталитические центры, способные формировать активные оксигидроксиды при анодной поляризации и обеспечивать адсорбцию кислородсодержащих интермедиатов [8–10]. Fe встраивается в Ni/Co-матрицу и часто усиливает РВК-активность [11], меняя электронную структуру поверхности и влияя на кинетику элементарных стадий [9]. Mn является модификатором, так как имеет множество степеней окисления и по известным данным вступает в синергию с Co, увеличивая стабильность и активность [12, 13]. W – высоковалентный модификатор, который за счет большей электроотрицательности может смещать полярность связей никель-кислород и ускорять реакцию, при этом значительно увеличивать стабильность сплава [14]. Отдельно важно, что W трудно вводить в ВЭС традиционными высокотемпературными методами из-за различия температур плавления и склонности к сегрегации фаз, неравномерности распределения (что требует многократной вакуумной переплавки с перемешиванием [14]), поэтому гальваническое осаждение выглядит технологически более привлекательным за счет дешевизны и простоты [15, 16].

Гальваническое электроосаждение при постоянном токе – масштабируемый и технологически простой подход к получению многокомпонентных покрытий/катализаторов на токопроводящих подложках. На примере близкой по сложности системы NiFeCoMnV показано [17], что гальваническое осаждение в одну стадию позволяет получить равномерное распределение элементов и наноструктурированную морфологию с высокой эффективной электрохимической площадью поверхности, что критично для электрокатализа [16–18]. Для W-содержащих систем важно, что W не осаждается «самостоятельно» из водных растворов, но способен соосаждаться с металлами группы железа [19]. Ранее было показано также, что импульсные режимы могут снижать трещинообразование и повышать долю W в покрытии, однако даже осаждение при постоянном токе применимо при подборе режимов осаждения [20] и позволяет в широких пределах варьировать содержание вольфрама в растворе. Электроосаждение так же позволяет получить аморфные сплавы, каталитическая способность которых выше [21].

Целью данной работы является гальваническое осаждение ВЭС, содержащего марганец и вольфрам, проявляющего высокую активность в РВК. Задачами являются подбор условий электроосаждения ВЭС (плотность тока), а также изучение каталитической активности в РВК в щелочной среде.

### Экспериментальная часть

В данной работе были использованы следующие реагенты: сульфат никеля 7-водный, сульфат железа 7-водный, сульфат железа 9-водный, сульфат кобальта 7-водный, хлорид марганца 4-водный, ванадил сульфат 3-водный, борная кислота и цитрат натрия (степень чистоты реактивов – ЧДА).

Электрохимическое модифицирование ВЭС подложки и изучение электрохимических свойств полученных электродов проводили с помощью гальваностата-потенциостата Corrtest CS350M (Corrtest Instruments Co. Ltd., Wuhan, China). Электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) проводили в диапазоне частот от 0,01 Гц до 100 кГц при переменном сигнале с амплитудой 10 мВ в потенциостатических условиях. Результаты ЭИС анализировали и проводили моделирование электрохимической цепи с помощью программного обеспечения ZView®. Для электрохимического осаждения гальванических высокоэнтропийных сплавов использовали двух-электродную ячейку с графитовым анодом. Для измерений электрохимических свойств ВЭС использовали трёхэлектродную ячейку. В качестве рабочих электродов использовались образцы с площадью поверхности 0,5 см<sup>2</sup>. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали платиновую пластину (2 см<sup>2</sup>) и коммерчески доступный электрод Ag/AgCl, насыщенный KCl (Corrtest Instruments Co. Ltd), соответственно. pH электролитов измеряли с помощью pH-метра «Эксперт-001-1-0.1» (Эконикс-Эксперт).

Морфология поверхности и элементный состав ВЭС были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6460LV, оснащённого приставкой ЭДС. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5405929 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  с дискретностью  $0,02^\circ$  и скорости сканирования  $5^\circ/\text{мин}$ .

Платиновые электроды предварительно обрабатывали в смеси концентрированной серной кислоты и 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  в объёмном соотношении 3:1. Медная подложка подвергалась травлению в соляной кислоте (концентрации 10%) в течение 15 минут с последующим промыванием поверхности дистиллированной водой.

Гальваническое нанесение высокоэнтропийного сплава FeNiCoMnW на медную подложку (площадь  $0,5 \text{ см}^2$ ) проводили при плотностях тока 25, 50, 100, 150, 200 и  $300 \text{ мА/см}^2$  в течение 1 часа из электролита (50 мл), состав которого указан в табл. 1, электролит имел pH 6–7.

Таблица 1  
Состав электролита для гальванического нанесения  
высокоэнтропийного сплава FeNiCoMnW

| Компонент                                          | Масса компонента, г/50мл |
|----------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | 1,4                      |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | 0,6                      |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | 0,9                      |
| $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$          | 0,8                      |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,56                     |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                            | 0,1                      |
| $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$        | 3,0                      |

Модифицированные гальваническим высокоэнтропийным сплавом FeNiCoMnW электроды промывались дистиллированной водой для устранения остатков электролита. Далее каждый образец помещался в 1 М раствор КОН. Перед каждым электрохимическим измерением производили выдержку электродов в растворе КОН в течение 20 минут до достижения равновесного потенциала разомкнутой цепи. Все электрохимические эксперименты повторялись трижды.

### Обсуждение результатов

Вольтамперограммы для образцов покрытий на основе сплавов FeNiCoMnW, осажденных при различных плотностях тока, представлены на рис. 1а. Данные свидетельствуют об отсутствии значимых корреляций электрохимических свойств с плотностью тока осаждения.

Согласно результатам вольтамперометрии с линейной развёрткой при  $5 \text{ мВ/с}$  наименьшее перенапряжение демонстрирует образец, полученный при плотности тока  $200 \text{ мА/см}^2$ . Величина перенапряжения в этом случае составляет 269 мВ. Вторым по этому показателю является образец, имеющий перенапряжение 287 мВ и осажденный при плотности тока  $150 \text{ мА/см}^2$ . Данные линейной вольтамперометрии предоставлены в табл. 2.

Таблица 2  
Электрохимические характеристики гальванически нанесенного высокоэнтропийного сплава FeNiCoMnW  
в зависимости от тока осаждения при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$

| Образец                             | Перенапряжение ( $\eta$ ), мВ | Наклон Тафеля, мВ/дек |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| FeNiCoMnW ( $25 \text{ мА/см}^2$ )  | 387                           | 105                   |
| FeNiCoMnW ( $50 \text{ мА/см}^2$ )  | 351                           | 154                   |
| FeNiCoMnW ( $100 \text{ мА/см}^2$ ) | 432                           | 160                   |
| FeNiCoMnW ( $150 \text{ мА/см}^2$ ) | 287                           | 76                    |
| FeNiCoMnW ( $200 \text{ мА/см}^2$ ) | 269                           | 89                    |
| FeNiCoMnW ( $300 \text{ мА/см}^2$ ) | 367                           | 169                   |
| Fe (образец сравнения)              | 496                           | 141                   |

Анализ кривых наклона Тафеля (рис. 1б) при  $10 \text{ мА/см}^2$  так же однозначно свидетельствует о том, что лучшими каталитическими свойствами обладают образцы осажденные при токах  $150 \text{ мА/см}^2$  и  $200 \text{ мА/см}^2$ , имеющие наклон Тафеля 76 и 89 мВ/дек, соответственно. Наклон Тафеля представляет информацию о предполагаемом механизме реакции и показывает, насколько

эффективна реакция в рассматриваемой области, т. е. наклоны Тафеля используются для прогнозирования лимитирующей стадии реакции [22]. Полученные значения наклонов Тафеля для сплавов FeNiCoMnW соответствуют лимитирующей электрохимической «стадии механизма эволюции адсорбатов» [2], что означает последовательность химических превращений адсорбированных частиц. Сравнение электрокаталитических свойств сплава FeNiCoMnW ( $150 \text{ мА/см}^2$ ) с другими катализаторами РВК предоставлено в табл. 3. Возможно значительное улучшение свойств сплава, при повышении его эффективной электрохимической площади, чего можно достичь дальнейшей оптимизацией условий осаждения.

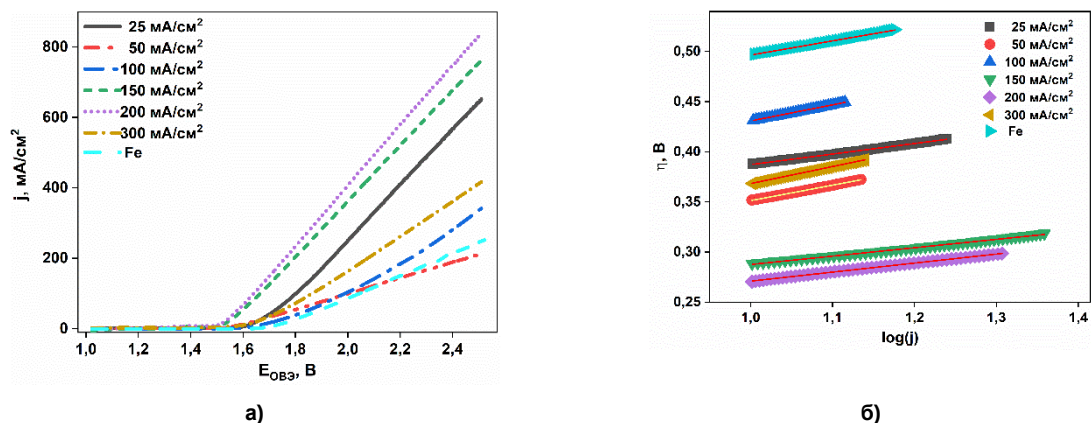


Рис. 1. (а) Поляризационные кривые вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала покрытий FeNiCoMnW, полученных при различной плотности тока; (б) кривые наклона Тафеля покрытий FeNiCoMnW, полученных при различной плотности тока

Сравнение гальванически нанесенного высокоэнтропийного сплава FeNiCoMnW с другими катализаторами РВК

Таблица 3

| Сплав                               | Перенапряжение ( $\eta$ ), мВ | Наклон Тафеля, мВ/дек | Ссылка     |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------|
| FeNiCoMnW ( $150 \text{ мА/см}^2$ ) | 287                           | 76                    | Эта работа |
| NiFeCoCrW <sub>0.2</sub>            | 220                           | 36.8                  | [14]       |
| NiFeCuCoW                           | 247,3                         | 62.9                  | [17]       |
| NiFeMnCuCo                          | 226                           | 58.2                  | [23]       |
| NiFeCo                              | 316                           | 43                    | [24]       |
| NiCoP допированный Mo               | 233                           | 52                    | [25]       |
| NiCoP допированный Mn               | 266                           | 53                    | [13]       |
| FeCoMoW                             | 212                           | –                     | [24]       |
| NiFeMo                              | 180                           | –                     | [24]       |
| IrOx/SrIrO3                         | 270                           | –                     | [25]       |
| Fe (образец сравнения)              | 496                           | 141                   | Эта работа |

Анализ диаграмм Найквиста для спектров электрохимического импеданса (рис. 2а) показывает, что до проведения окисления посредством анодной поляризации сплав не содержит оксигидроксидных включений и ведет себя наподобие идеального поляризуемого электрода. После поляризации происходит окисление поверхности с образованием оксигидроксидной фазы, о чем свидетельствует характерный полукруг (рис. 2б). Наименьшее активное сопротивление переноса заряда  $\sim 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  наблюдается у образца, полученного при плотности тока  $200 \text{ мА/см}^2$  (рис. 2б, вставка), что обеспечивает более быстрый обмен электронами на границе раздела фаз поверхность гальванического сплава/электролит, обеспечивая более высокие токи при меньшем перенапряжении (рис. 1а). Следовательно, полученный ВЭС, имеет более высокую электрохимическую активность и обладает более лучшими электрокаталитическими свойствами для РВК.

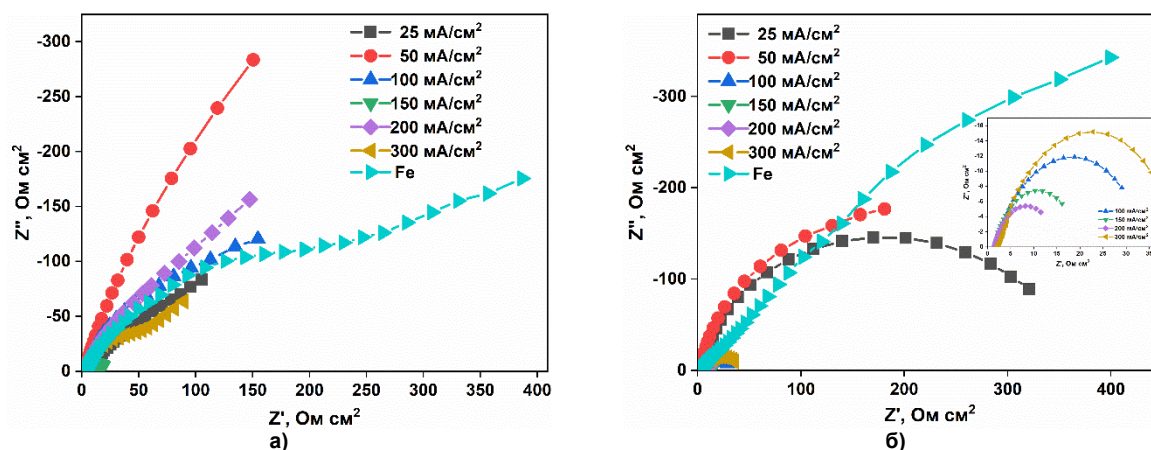


Рис. 2. Диаграммы Найквиста для покрытий FeNiCoMnW, полученных при различной плотности тока до анодного окисления (а) и после (б)

Морфология и состав образца с плотностью тока осаждения  $150 \text{ mA/cm}^2$  была охарактеризована методами СЭМ/ЭДС. Образец имеет ярко выраженную морфологию «высохшей грязи» («англ. mud-cracked») (рис. 3а, б) и средний элементный состав определенный энергодисперсионной спектроскопией близкий к допустимому для отнесения сплава к высокоэнтропийным. Картирование элементов показывает, что они распределены равномерно (рис. 3 в–д).

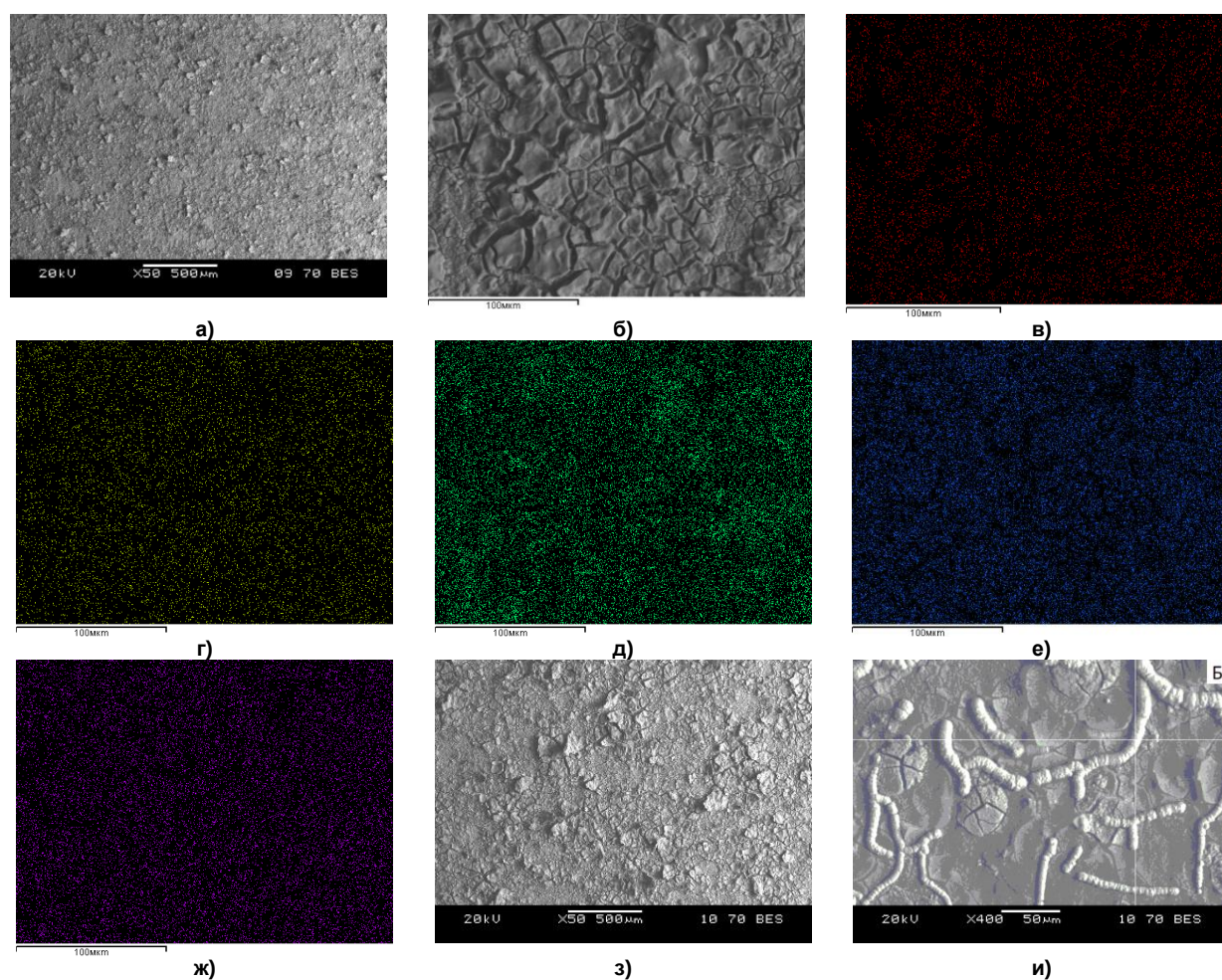


Рис. 3. (а, б) СЭМ-микрофотографии покрытия FeNiCoMnW, полученного при плотности тока  $150 \text{ mA/cm}^2$ ; (в-з) распределение элементов при ЭДС-картировании W (в) Mn (г) Co (д) Fe (е) Ni (ж), (з, и) СЭМ-микрофотографии покрытия FeNiCoMnW, полученного при плотности тока  $300 \text{ mA/cm}^2$

Образец, полученный при плотности тока осаждения  $300 \text{ мА/см}^2$ , также имеет ярко выраженную морфологию «высохшей грязи», его состав формально не является высокоэнтропийным (содержание вольфрама составляет около 2 ат.%. Но при этом наблюдаются включения, близкие по составу к ВЭС и имеющие до 11 ат.% вольфрама (30 масс.%). Составы представлены в табл. 4.

Таблица 4

Элементный состав покрытий FeNiCoMnW, полученных при плотностях тока  $150 \text{ мА/см}^2$  и  $300 \text{ мА/см}^2$

| Элемент  | $150 \text{ мА/см}^2$ , среднее, ат.% | $300 \text{ мА/см}^2$ , среднее, ат.% | $300 \text{ мА/см}^2$ , включения, ат.% |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| Mn       | 5,9                                   | 10,5                                  | 6,7                                     |
| Fe       | 31,8                                  | 24,7                                  | 28,5                                    |
| Co       | 33,8                                  | 32,5                                  | 41,2                                    |
| Ni       | 23,5                                  | 30,5                                  | 12,7                                    |
| W        | 4,8                                   | 1,7                                   | 10,9                                    |
| $\Sigma$ | 100,0                                 | 100,0                                 | 100,0                                   |

Фазовый состав образца (рис. 4) был охарактеризован методом РФА. Он показал полностью аморфную фазу, что свидетельствует о том, что скорость осаждения достаточно велика, для предотвращения образования кристаллитов и формирования наиболее активной полностью аморфной фазы [20].

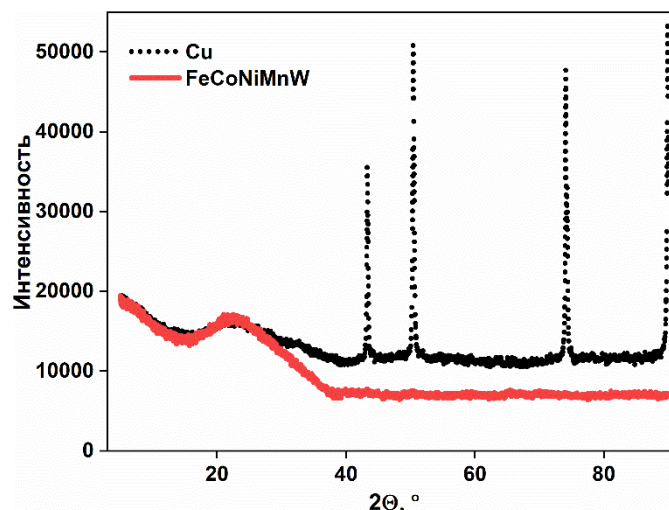


Рис. 4. РФА-спектр покрытия FeNiCoMnW, полученного при плотности тока  $300 \text{ мА/см}^2$  в сравнении со спектром меди

### Заключение

Впервые путём гальванического нанесения ВЭС состава FeNiCoMnW на медную подложку получены электрокатализаторы выделения кислорода для работы в щелочной среде. Образец, нанесенный при плотности тока  $150 \text{ мА/см}^2$  показал самый низкий потенциал перенапряжения выделения кислорода в 269 мВ, а также низкий наклон Тафеля 70–90 мВ/дек. Данные результаты электрохимических свойств полученного сплава FeNiCoMnW сопоставимы с ранее опубликованными результатами для ВЭС других составов. Гальванически осажденный при оптимальной плотности тока ВЭС обладает перспективами дальнейшего развития, так как наименьшее сопротивление переноса заряда  $\sim 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  указывает на более быстрый перенос электронов в двойном электрическом слое на границе ВЭС/электролит (более высокие токи при меньшем перенапряжении) и на снижение диффузионных ограничений для РВК. Согласно данным РФА, ВЭС состава FeNiCoMnW имеет аморфное строение, а результаты СЭМ указывают на сложную микро- и макроструктуру пористой поверхности, что удовлетворяет морфологическим требованиям, предъявляемым к высокоэффективным электрокаталитическим сплавам.

Список источников

1. Zhang B, Zheng X, Voznyy O. et al. // Science. 2016. V. 352, No. 6283. P. 333. DOI: 10.1126/science.aaf1525.
2. Song J., Wei C., Huang Z. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49, No. 7. P. 2196. DOI: 10.1039/c9cs00607a.
3. Zhang B., Song J., Cao Z. et al. // Nat. Catal. 2020. V. 3, No. 12. P. 985. DOI: 10.1038/s41929-020-00525-6.
4. Ou Y., Twilight L., Samanta B. et al. // Nat. Commun. 2023. V. 14, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-023-43305-z.
5. Yeh J., Chen S., Lin S. et al. // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6, No. 5. P. 299. DOI: 10.1002/adem.200300567.
6. Fu Z., Jiang L., Wardini J. et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 8712. DOI: 10.1126/sciadv.aat8712.
7. Wang Z., Goddard W. A., Xiao H. // Nat. Commun. 2023. V. 14, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-023-40011-8.
8. Sun Q. Dong Y., Wang Z. et al. // Small. 2018. V. 14, No. 14. DOI: 10.1002/sml.201704137.
9. Xu X., Song F., Hu X. // Nat. Commun. 2016. V. 7. DOI: 10.1038/ncomms12324.
10. Jiang J. Sun F., Zhou S. et al. // Nat. Comm. 2018. V. 9, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-018-05341-y.
11. Wang F., Xu X., Li Y. et al. // Appl. Catal. 2025. V. 363. DOI: 10.1016/j.apcatb.2024.124838.
12. Tsai K. Y., Tsai M. H., Yeh J. W. // Acta Mater. 2013. V. 61, No. 13. P. 4887. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.04.058.
13. Ma G. Qin M., Sun T., Tan W. et al. // Nano Energy. 2023. V. 115. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108679.
14. Zhang T., Zhao H., Chen Z. et al. // Nat. Commun. 2025. V. 16, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-025-58648-y.
15. Bian H., Wang R., Zhang K. et al. // Surf. Coat. Technol. 2023. V. 459. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129407.
16. Ghaferi Z., Sharafi S., Bahrololoom M. E. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 355. P. 766. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.083.
17. Zhu Z., Meng H., Ren P. // Colloids Surf. A Physicochem. 2022. V. 648. P. 129404. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129404.
18. Liu Z., Ma H., Kang N. et al. // Mater. Today Chem. 2024. V. 42. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.102404.
19. Gong Z., Liu J., Ye G. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59, No. 38. P. 5661. DOI: 10.1039/D3CC00225J.
20. Anantharaj S., Noda S. // Mat. En. 2022. V. 29. DOI: /10.1016/j.mtener.2022.101123.
21. Bian H., Wang C., Zhao S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 57. P. 651. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.271.
22. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A. S. // J. Colloid Interface. 2019. V. 547. P. 407. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.098.
23. Wang X., Yu M., Lv C. et al. // FlatChem. 2024. V. 45. DOI: 10.1016/j.flatc.2024.100660.
24. Zhang B., Wang L., Cao Z. et al. // Nat. Catal. 2020. V. 3, No. 12. P. 985. DOI: 10.1038/s41929-020-00525-6.
25. Seitz L., Dickens C., Nishio K. et al. // Science. 2016. V. 353 P. 1011. DOI: 10.1126/science.aaf5050.

**Шунайлов Андрей Владимирович** – аспирант «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: andrey\_shunilov@mail.ru

**Шестеркин Юрий Алексеевич** – студент магистратуры кафедры «Экология и химическая технология», Институт естественных и точных наук; лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: shesterkin@usu.ru.

**Корина Елена Александровна** – PhD, старший научный сотрудник Лаборатории экологических проблем постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: korinaea@susu.ru

**Трофимов Евгений Алексеевич** – доктор химических наук, профессор, кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: trofimovea@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 13 марта 2026 г.*

*The article was submitted 13 March 2026.*

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭФИРОВ КАК ИНДИКАТОР МИГРАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПВХ

И.Н. Вихарева<sup>1✉</sup>, А.И. Ибрагимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия

✉ vikharevain@susu.ru

**Аннотация.** На основе термодинамического анализа сформулированы критерии дизайна не-симметричных адипинатных пластификаторов, обеспечивающих миграционную стабильность в ПВХ. Исследование методом ДСК серии синтезированных эфиров показало, что важным параметром, связывающим молекулярную структуру с эксплуатационными свойствами, является гистерезис фазовых переходов. Установлено, что для феноксизамещённых эфиров характерен высокий гистерезис параметров, указывающий на кинетические барьеры кристаллизации, в то время как для бутосильных аналогов он незначителен. Поскольку величина гистерезиса коррелирует со склонностью пластификатора к выпотеванию из полимерной матрицы, полученные данные позволяют прогнозировать стабильность композиций и целенаправленно синтезировать эффективные альтернативы традиционным фталатным пластификаторам. Предложена математическая модель миграции пластификатора на основе обобщённой парадигмы Эйнштейна, описывающая перенос вещества в системе «ПВХ–пластификатор».

**Ключевые слова:** адипинат, гистерезис, миграция, модель, парадигма Эйнштейна, пластификатор, поливинилхлорид, фазовый переход, энтальпия

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем нефти и газа Российской академии наук (проект № 122022800272-4).

**Для цитирования:** Вихарева И.Н., Ибрагимов А.И. Термодинамика фазовых переходов эфиров как индикатор миграционной стабильности пластификаторов в ПВХ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 186–194. DOI: 10.14529/chem260309

Original article  
DOI: 10.14529/chem260309

## THERMODYNAMICS OF PHASE TRANSITIONS OF ESTERS AS AN INDICATOR OF MIGRATION STABILITY OF PLASTICIZERS IN PVC

I.N. Vikhareva<sup>1✉</sup>, A.I. Ibragimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

✉ vikharevain@susu.ru

**Abstract.** The paper presents a thermodynamic approach to the design of new unsymmetric adipate plasticizers for PVC. The phase transitions of synthesized esters containing phenoxy and butoxy substituents were studied using differential scanning calorimetry. It was found that the aromatic fragment causes high melting points and significant transition enthalpies, while the aliphatic analogs are liquids. A quantitative assessment of the hysteresis of phase transitions has been carried out, which reaches 76 °C for phenoxy-substituted esters, which directly indicates the kinetic barriers during crystallization associated with a complex molecular structure. It has been shown that this parameter is a critical indicator that allows for the prediction of the tendency of the plasticizer to migrate and sweat out of the PVC matrix during operation. Based on the obtained data, criteria have been formulated for selecting compounds that ensure the long-term stability of polymer compositions. The research results provide a scientific basis for developing effective and stable alternatives to tradi-

tional phthalate plasticizers. A mathematical model of plasticizer migration based on the generalized Einstein paradigm is proposed, which describes the transfer of matter in the PVC-plasticizer system.

**Keywords:** adipate, hysteresis, migration, model, Einstein paradigm, plasticizer, polyvinyl chloride, phase transition, enthalpy

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences (project No. 122022800272-4).

**For citation:** Vikhareva I.N., Ibragimov A.I. Thermodynamics of phase transitions of esters as an indicator of migration stability of plasticizers in PVC. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):186–194. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260309

## Введение

Теплофизические свойства имеют исключительно большое значение для определения практической ценности пластификатора [1–3]. Знание этих свойств необходимо для выбора основного направления его использования и параметров процессов переработки в изделия с использованием нагревания или охлаждения (расплавление, затвердевание, размягчение и т. п.) [4–6]. С учётом перехода к устойчивому производству и экономике замкнутого цикла, энергоэффективность процессов переработки, напрямую зависящая от правильного выбора пластификатора на основе его теплофизических свойств, становится критически важным фактором конкурентоспособности. Технологии переработки полимерных композитов отличаются высокой производительностью, технологичностью, возможностью полной автоматизации, низкой энергоёмкостью и способностью за один цикл формования производить несколько изделий сложной конфигурации [7–10].

Современные экологические вызовы и ужесточающиеся международные нормативы (такие как REACH в Европе) обуславливают необходимость поиска альтернатив традиционным фталатным пластификаторам [11–14]. Альтернативные пластификаторы, наряду с экологической безопасностью, должны обеспечивать высокую эффективность процесса пластификации ПВХ и соответствовать технологическим и эксплуатационным требованиям, предъявляемым к конечным материалам. Их способность интегрироваться в существующие высокоскоростные технологические линии без потери производительности является ключевым условием успешной коммерциализации [15, 16].

Для применения любого соединения в качестве пластификатора ПВХ критически важно соответствие его характеристик установленным требованиям. Наряду с другими параметрами, существенное значение имеют: термостабильность, температуры и энтальпии плавления и кристаллизации [17–20], которые определяют допустимые температурные интервалы переработки композиционных материалов. Глубокое понимание этих параметров позволяет минимизировать энергозатраты, предотвратить термическую деградацию полимера и обеспечить стабильно высокое качество готовой продукции, отвечающей запросам современных рынков.

## Экспериментальная часть

### Материалы и методы

#### Материалы

В качестве матрицы были использованы промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставленного ОАО «Башкирская содовая компания «Каустик» (Стерлитамак, Россия). Адипиновая кислота представляет собой белое кристаллическое соединение. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,8; температура плавления – 152,3 °С. Бутоксиэтанол (ЗАО «СинтезОрг», ГОСТ 26628-85): плотность 0,901 г/см<sup>3</sup> (20 °С), содержание основного вещества 99,2 %, массовая доля воды < 0,05 %. Феноксиэтанол (ООО «ХимРеактив», ГОСТ 31240-2004, ИСО 9222:1989) представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20 °С (г/см<sup>3</sup>, в пределах) 1,105–1,110; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксусную кислоту, %, не более 0,005. Бутанол (ООО «Вектон», ГОСТ 5208-2018) представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом сивушного масла, плотность при 20 °С составляет 0,809–0,811 г/см<sup>3</sup>, массовая доля бутилового спирта не менее 99,4 %, массовая доля кислоты в пересче-

те на уксусную кислоту не более 0,003 %, массовая доля содержание карбонильных соединений в пересчете на масляный альдегид составляет не более 0,06 %, массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0025 %, массовая доля воды – не более 0,1 %. Деканол (АО «Реахим», ТУ 2632-001-12345678-2015): плотность 0,829 г/см<sup>3</sup> (20 °С), содержание основного вещества 98,8 %.

#### *Синтез диэфиров адипиновой кислоты*

В химический реактор с обратным холодильником, термометром и ловушкой Дина-Старка вводят определенное количество алифатической дикарбоновой кислоты, необходимое количество спирта и рассчитанное количество катализатора *n*-толуолсульфокислоты, растворитель толуол. Реакция проводится при температуре кипения смеси реагентов. Контроль осуществляется путем отбора расчетного количества воды в ловушку Дина-Старка. После выделения расчетного количества воды, проводят этерификацию полученного моноэфира. Для этого постепенно через капельную воронку добавляют расчетное количество другого спирта. После синтеза реакционный сосуд охлаждают. Этерификат последовательно промывают 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Затем продукт высушивают приготавленным высушенным сульфатом натрия. Фильтруют. Растворитель удаляют.

#### *Методы*

Температуры плавления и кристаллизации эфиров, а также энтальпии фазовых переходов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-1 (Mettler Toledo, Швейцария).

Диапазон температур измерения прибора от –150 до 500 °С. Охлаждение образца производится жидким азотом. Скорость нагрева образца варьируется в интервале от 0,02 до 300 К/мин. Скорость охлаждения прибора от 0,02 до 50 К/мин. Погрешность измерения ±0,2 К.

Анализ проводили в интервале температур от –50 до 150 °С в среде воздуха. Для измерений был выбран динамический режим с постоянной скоростью нагрева/охлаждения образца – 10 град/мин. Масса образца для измерений 4–8 мг. Для осуществления анализа применяли тигли из алюминия объемом 40 мкл. Навеску образца помещали в тигель и запечатывали крышкой с помощью пресса.

Обработка результатов осуществлялась с помощью компьютера. На экран компьютера выводились кривые в виде функции изменения величины теплового потока от температуры.

Температуру плавления пластификатора определяли согласно ГОСТ Р 56724–2015 по кривой ДСК, полученной в режиме нагрева образца. Температуре плавления пластификатора соответствует максимальное значение эндотермического пика, наблюдаемого на кривой ДСК.

Температуру кристаллизации пластификатора определяли согласно ГОСТ Р 56724–2015 по кривой ДСК, полученной в режиме охлаждения образца после его предварительного нагрева выше на 30–40 °С температуры его плавления. Температуре кристаллизации пластификатора соответствует максимальное значение экзотермического пика, наблюдаемого на кривой ДСК.

#### **Теоретическая модель**

Для количественной оценки предлагаемой методики необходимо математическое моделирование процесса, а в более широком смысле – фундаментальное понимание физико-химических явлений. Будем исходить из следующей умозрительной картины. Из современной физико-химической науки известно [27], что макромолекула ПВХ, находясь в градиенте концентрации соразстворимого вещества, предпочтительно либо притягивается к области макромолекулы, либо вытесняется из неё (в зависимости от природы растворённого компонента). В результате возникает термодинамическая сила, заставляющая макромолекулу двигаться вдоль градиента – вверх или вниз. Теория хемотаксических сил, возникающих вследствие таких предпочтительных взаимодействий (в частности, короткодействующего связывания лиганда и эффектов исключённого объёма), может быть построена на основе обобщения термодинамической теории Кирквуда – Баффа [27]. Полученные результаты справедливы как для неионных, так и для ионных растворённых веществ в рамках термодинамики стандартных растворов.

Известный эффект увеличения концентрации электролита для уменьшения электростатической свободной энергии заряженных макромолекул также формально описывается с помощью электростатического коэффициента предпочтения. При короткодействующем взаимодействии индуцированная хемотаксическая скорость полностью определяется касательными переме-

ниями на границе раздела между макромолекулой и окружающим её раствором. Величина расчётной длины проскальзывания для микросфер оказывается сравнимой с длиной проскальзывания бычьего сывороточного альбумина, полученной путём сопоставления теории хемотаксиса с двумя известными коэффициентами перекрёстной диффузии. Когда раствор с градиентом концентрации твёрдого вещества помещают в контакт с гладкой стеклянной стенкой, хемотаксические поверхностные трения вызывают конвекцию. Вклад именно этой хемотаксической конвекции мы и попытаемся учесть на последующих этапах работы.

*Обобщенная математическая парадигма Эйнштейна.*

Итак, обозначим  $u(x,t)$  – концентрация пластификатора как растворителя, который движется по направлению относительного градиента плотности твёрдого «вещества» (ПВХ), подлежащего растворению. Концентрацию самого твёрдого вещества ПВХ обозначим  $v(x,t)$ . Очевидно, что это твёрдое вещество растворяется в растворителе (пластификаторе) не мгновенно, а по мере взаимодействия с ним. Нашей целью на этом предварительном этапе является построение умозрительной модели Эйнштейновского типа для количественной оценки такого смешения. При этом математически ожидается получение бегущей волны как фронта реакции на макроуровне.

Рассмотрим модель перемещения пластификатора с плотностью  $u(x,t)$  в смеси и пусть  $v(x,t)$  – концентрация твёрдого вещества (ПВХ) как «квазистационарной структуры» (массы).

$\varphi_u(x,t,\xi)$  и  $\varphi_v(x,t,\xi)$  – функции плотности вероятности транспорта от точки  $x$  в точку  $x + \xi$  для функций  $u$  и  $v$  соответственно,

$E_u(x,t) = \int \xi \varphi_u(x,t,\xi) d\xi$  – ожидаемые значения длины переноса частиц из точки  $x$  в точку  $x + \xi$ .

$E_v(x,t) = \int \xi \varphi_v(x,t,\xi) d\xi$  – ожидаемые значения длины квазинеподвижных частиц  $v(x,t)$  из точки  $x$  в точку  $x + \xi$ .

$$\sigma_u(x,t) = \int \sigma_v(x,t) = \int \xi^2 \varphi_{u,v}(x,t,\xi) d\xi$$

Среднеквадратическое отклонения для функции  $\varphi_u(x,t,\xi)$  переноса движущихся частиц из точки  $x$  в точку  $x + \xi$ :

$$\sigma_v(x,t) = \int \xi^2 \varphi_v(x,t,\xi) d\xi$$

Среднеквадратическое отклонения для функции  $\varphi_v(x,t,\xi)$ , в среде в «стационарном состоянии» из точки  $x$  в точку  $x + \xi$ .

Тогда уравнения материального баланса Эйнштейна формулируем следующим образом:

$$u(x,t+\tau) = \int u(x+\xi,t) \varphi_u(x,t,\xi) d\xi + u \cdot \frac{\partial E_u(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

$$v(x,t+\tau) = \int v(x+\xi,t) \varphi_v(x,t,\xi) d\xi - k \cdot u \quad (2)$$

Предположим, что  $\varphi_v(x,t,\xi) = \delta(\xi)$ , где  $\delta(\xi)$  – функция Дирака.

Используя стандартное разложение в ряд Тейлора, систему уравнений материального баланса можно приближённо свести к системе дифференциальных уравнений в частных производных (для деталей см. [29–34]):

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} u(x,t) = \frac{\sigma_u}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x,t) - \frac{\partial}{\partial x} (u(x,t) \cdot E(x,t)) \quad (3)$$

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} v = -k \cdot u(x,t) \quad (4)$$

В парадигме типа Эйнштейна опишем материальный баланс как алгебраический набор уравнений и укажем на предполагаемое применение для интерпретации образования реологической смеси (твёрдая масса + пластификатор).

Данная математическая задача полностью решена для случая броуновского движения частиц без переноса (см. [34]), однако наличие переноса требует дополнительного анализа. В статье представлена постановка модели и её качественная интерпретация, основанная на физических соображениях и аналитическом решении, полученном с использованием приближённых методов.

В последующих публикациях будет выведено полное уравнение переноса двух фаз – одномерной изотермической жидкости и стационарной пористой среды – с использованием обобщённой парадигмы Эйнштейна. Также планируется численное решение системы дифференциальных уравнений и его сравнение с экспериментальными данными. Предлагаемый подход, с нашей точки зрения, наилучшим образом соответствует процедуре интерпретации реологического динамического процесса, а основной математический результат непосредственно отражает его физику.

### Результаты и обсуждение

В более ранних работах описано получение и исследование характеристик симметричных адипинатов оксиэтилированных спиртов [21, 22]. Вкратце, путем этерификации адипиновой кислоты в присутствии катализатора *n*-толуолсульфокислоты получены дифеноксидиэтилладипинат (ДФЭА) и дибутоксидиэтилладипат (ДБЭА). Выход диэфиров превышает 86 %. Целевые соединения представляют собой твердые сыпучие продукты бледно-желтого оттенка. Синтезированные соединения характеризуются следующими важными для ПВХ-композиций показателями: низким кислотным числом, препятствующим термической деградации полимера, и минимальной летучестью, предотвращающей миграцию и выпотевание пластификатора. Низкий уровень данных параметров повышает термостабильность и эксплуатационный ресурс материалов, соответствуя современным направлениям в создании высокостабильных полимерных композитов.

Для характеристики состояния системы в рамках термодинамического подхода используют четыре фундаментальные энергетические функции – термодинамические потенциалы: внутреннюю энергию  $U$ , свободную энергию Гельмгольца  $F = U - TS$ , энтальпию  $H = U + pV$  и энергию Гиббса  $G = U - TS + pV$ .

Наибольший интерес для исследования термических свойств соединений представляет энтальпия (теплосодержание), которая характеризует энергию, способную к преобразованию в теплоту при изобарных условиях. Количественные измерения тепловых эффектов процессов, протекающих при постоянном давлении методами термического анализа, соответствуют изменениям энтальпии  $\Delta H$ . Получаемый спектр количественных характеристик фазовых превращений служит уникальным идентификационным «паспортом» вещества и обеспечивает надежную основу для качественного и количественного анализа.

Высокая чувствительность метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет с высокой точностью определять параметры фазовых переходов. Для полученных эфиров температуры фазовых превращений и соответствующие им изменения энтальпии процессов определены по кривым ДСК.

Определение величин удельной теплоты фазовых переходов ( $\Delta H_{пл}$ ,  $\Delta H_{кр}$ ) пластификаторов предоставляет важную информацию об их свойствах и совместимости с полимерной матрицей. Особое значение имеет корреляция энтальпии плавления с температурным коэффициентом растворимости, которая не зависит от состава раствора. Данное утверждение имеет фундаментальное значение в термодинамике растворов и основано на уравнении Шрёдера – Ван Лаара:

$$\ln x = (\Delta H_{пл} / R) \cdot (1/T_{пл} - 1/T), \quad (5)$$

где  $x$  – мольная доля растворенного вещества,

$\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления,

$R$  – газовая постоянная,

$T_{пл}$  – температура плавления,

$T$  – температура раствора.

Температурный коэффициент растворимости определяется производной:

$$d(\ln x)/dT = \Delta H_{пл} / (R \cdot T^2). \quad (6)$$

Данное соотношение показывает, что крутизна температурной зависимости растворимости определяется исключительно энтальпией плавления вещества и не зависит от природы растворителя.

Практическая значимость явления для пластификаторов заключается в следующем:

1) прогнозирование поведения пластификаторов: знание  $\Delta H_{пл}$  позволяет предсказать, как будет изменяться растворимость пластификатора в полимере при температурных колебаниях в процессе эксплуатации;

2) оценка склонности к миграции: пластификаторы с высокими значениями  $\Delta H_{пл}$  демонстрируют более резкую зависимость растворимости от температуры, что может приводить к экссудации при температурных циклах;

3) оптимизация температурных режимов переработки: для материалов, предназначенных для работы в широком температурном диапазоне, предпочтительны пластификаторы с умеренными значениями  $\Delta H_{пл}$ .

Таким образом, исследования фазовых переходов пластификаторов позволяют установить строгие количественные зависимости между энергетическими характеристиками фазовых переходов и молекулярной структурой синтезированных соединений. Полученные данные существенны для прогнозирования поведения пластификаторов в процессе переработки и эксплуатации полимерных композиций.

На ДСК-термограммах перспективных эфиров в режиме нагрева наблюдаются эндотермические пики, соответствующие процессу плавления. Данный процесс характеризуется двумя параметрами: температурой плавления ( $T_{пл}$ ) и энтальпией плавления ( $\Delta H_{пл}$ ). При последующем охлаждении образцов регистрируются экзотермические пики кристаллизации, которые описываются температурой кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и энтальпией кристаллизации ( $\Delta H_{кр}$ ).

Результаты исследования фазовых переходов синтезированных эфиров оксиэтилированных спиртов систематизированы в табл. 1.

Таблица 1  
Результаты ДСК-анализа несимметричных эфиров адипиновой кислоты

| Наименование        | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ | $T_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$ |
|---------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Бутилбутоксипирилат | -42,2                    | 0,6                          | -64,0                    | -0,3                         |
| Децилбутоксипирилат | -40,3                    | 14,1                         | -60,5                    | -9,4                         |
| Бутилфеноксипирилат | 87,2                     | 113,5                        | 12,2                     | -111,6                       |
| Децилфеноксипирилат | 84,0                     | 67,8                         | 8,0                      | -131,2                       |

Полученные данные демонстрируют ярко выраженную зависимость термодинамических параметров фазовых переходов от природы заместителя в молекуле эфира.

Бутил- и децилбутоксипирилаты находятся в жидком состоянии при отрицательных температурах ( $T_{пл} = -42,2$  и  $-40,3$   $^\circ\text{C}$  соответственно) и характеризуются низкими значениями энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл} = 0,6$  и  $14,1$  Дж/г). Это типично для веществ со слабыми межмолекулярными взаимодействиями (преимущественно дисперсионными силами) и высокой молекулярной подвижностью.

Замена алифатического фрагмента на ароматический приводит к кардинальному изменению свойств. Бутил- и децилфеноксипирилаты являются твердыми веществами с высокими температурами плавления ( $T_{пл} = 87,2$  и  $84,0$   $^\circ\text{C}$ ) и значительными энтальпиями плавления ( $\Delta H_{пл} = 113,5$  и  $67,8$  Дж/г). Рост этих параметров однозначно свидетельствует о наличии сильных специфических взаимодействий в кристаллической решетке, таких как диполь-дипольные и  $\pi$ - $\pi$  стэкинг ароматических колец.

Важным аспектом анализа является сопоставление процессов плавления и кристаллизации. Для всех соединений, особенно для феноксильных производных, наблюдается существенная разница между абсолютными значениями  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta H_{кр}$  ( $|\Delta H_{кр}| > |\Delta H_{пл}|$ ), а также значительный гистерезис температур ( $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ ). Для количественной оценки этого эффекта был рассчитан гистерезис энтальпий ( $\Delta H_{гист} = |\Delta H_{пл}| - |\Delta H_{кр}|$ ), значения которого представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Гистерезис параметров фазовых переходов несимметричных эфиров

| Эфир                | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{гист}, \text{Дж/г}$ |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Бутилбутоксипирилат | 21,8                       | 0,3                            |
| Децилбутоксипирилат | 20,2                       | 4,7                            |
| Бутилфеноксипирилат | 75,0                       | 1,9                            |
| Децилфеноксипирилат | 76,0                       | -63,4                          |

Полученные значения гистерезиса несут информацию о кинетике кристаллизации. Крайне низкие значения для бутоксиэфиров указывают на быструю, близкую к равновесной кристалли-

занию. Положительные значения,  $|\Delta H_{пл}| > |\Delta H_{кр}|$ , свидетельствует о неполной кристаллизации в условиях эксперимента. Часть энергии, затраченной на плавление, не высвобождается, что может быть связано с образованием метастабильной, высокодефектной структуры или сохранением части вещества в аморфном состоянии.

Резко отрицательное значение для децилфеноксипиридина ( $\Delta H_{гист} = -63,4$  Дж/г) указывает, что при кристаллизации выделяется значительно больше энергии, чем было поглощено при плавлении ( $|\Delta H_{кр}| > |\Delta H_{пл}|$ ). Наиболее вероятная физическая причина – кристаллизация из переохлаждённого расплава происходит с образованием более стабильной полиморфной модификации и/или более совершенной кристаллической структуры, чем исходная. Это явный признак термодинамической необратимости и сильного переохлаждения.

Значения  $\Delta T$ , достигающие 75–76 °C для феноксиэфиров против 20–22 °C для бутоксиэфиров, указывают на высокий кинетический барьер нуклеации у ароматических производных. Молекулам с жёстким феноксильным фрагментом требуется существенное переохлаждение для начала упорядочивания. Для децилфеноксипиридина сочетание большого  $\Delta T$  (76 °C) и отрицательного  $\Delta H_{гист}$  (–63,4 Дж/г) означает, что система сильно переохлаждается (высокий кинетический барьер), но при преодолении барьера кристаллизуется в форму, энергетически более выгодную, чем исходная.

Таким образом, чётко прослеживается влияние структуры на параметры гистерезиса. Ароматический фрагмент – основной фактор, увеличивающий кинетический барьер (рост  $\Delta T$ ) и способствующий термодинамической необратимости (отрицательный  $\Delta H_{гист}$ ) за счёт возможности образования более стабильных упорядоченных структур.

Длина алкильной цепи в ряду феноксиэфиров играет решающую роль. Удлинение цепи от бутила к децилу приводит к качественному скачку:  $\Delta H_{гист}$  меняет знак с положительного (+1,9) на высокий отрицательный (–63,4): длинная алкильная цепь, соединённая с жёстким ароматическим ядром, по-видимому, способствует формированию при кристаллизации из расплава особенно плотной и энергетически выгодной молекулярной упаковки.

Гистерезис параметров определяет условия переработки и свойства пластифицированного продукта и стабильность материала [7, 23]. Пластификатор с большим отрицательным  $\Delta H_{гист}$  (децилфеноксипиридинат) термодинамически склонен к образованию в полимерной матрице стабильных кристаллических областей. Это создаёт риск миграции и выпотевания, что со временем может привести к потере гибкости и помутнению материала [8, 23].

Соединения с положительным или близким к нулю  $\Delta H_{гист}$  (бутоксиэфиры, бутилфеноксипиридинат) с меньшей вероятностью будут самопроизвольно образовывать совершенные кристаллы внутри ПВХ, что потенциально повышает их миграционную стабильность и сохранение однородности композиции [24–26].

Таким образом, анализ параметров фазовых переходов  $\Delta T$  и  $\Delta H_{гист}$  позволяет не только диагностировать особенности кристаллизации, но и давать количественную термодинамическую оценку склонности пластификатора к миграции. Для создания стабильных ПВХ-композиций предпочтительными могут оказаться соединения с умеренным положительным гистерезисом, в то время как пластификаторы с высоким отрицательным гистерезисом энтальпий требуют тщательной проверки на долговременную стабильность.

## Выводы

Анализ данных ДСК синтезированных несимметричных адипинатов выявил прямую корреляцию между их молекулярной структурой, параметрами фазовых переходов и прогнозируемой стабильностью в ПВХ-матрице. Установлено, что введение ароматического фрагмента (феноксильной группы) приводит к значительному росту температур и энтальпий плавления, а также увеличению гистерезиса фазовых переходов, что указывает на кинетически затруднённую кристаллизацию.

Показано, что величина гистерезиса является критически важным параметром, позволяющим прогнозировать склонность пластификатора к миграции и самопроизвольной кристаллизации в полимере. На основе этого разработаны критерии отбора: для создания стабильных ПВХ-композиций целесообразно использование пластификаторов с умеренной энтальпией плавления

и контролируемым, незначительным гистерезисом, что минимизирует риск деструктивных процессов в материале при циклических температурных воздействиях.

Предложенная математическая модель, основанная на обобщённой парадигме Эйнштейна, устанавливает количественную связь между термодинамическими параметрами фазовых переходов пластификатора (температурами и энтальпиями плавления и кристаллизации, величиной гистерезиса) и кинетикой его миграции в ПВХ-матрице. Это позволяет перейти от качественной оценки склонности пластификатора к выпотеванию к прогнозированию скорости его потери и деградации механических свойств во времени.

#### Список источников

1. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. М.: Научные основы и технологии, 2009. 550 с.
2. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
3. Daniels P.H. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2009. V. 15, № 4. P. 219. DOI: 10.1002/vnl.20211
4. Кербер М.Л., Виноградов В.Л., Головкин Г.С., Горбаткина О.А., Крыжановский В.К., Курперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 506 с.
5. Matthews G. PVC: production, properties and uses, volume 587. Institute of Materials London, 1996. 379 p.
6. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. 345 с.
7. Schiller M. PVC additives: performance, chemistry, developments, and sustainability. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2022. 503 p.
8. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс: учебник. М.: Химия, 2004. 600 с.
9. Osswald T.A., Hernandez-Ortiz J.P. Polymer processing: Modelling and simulation. Munich: Hanser Publ., 2006. 606 p.
10. Швецов Г.А., Алимова Д.У., Барышникова М.Д. Технология переработки пластических масс: учебник для техникумов. М.: Химия, 1988. 512 с.
11. Vikhareva I.N., Manojlović D. // Applied Sciences. 2024. V. 14(23). P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953
12. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // Polymers. 2024. V. 16(23). P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372
13. Vikhareva I.N., Abramian A., Manojlović D., Bol'shakov O. // Polymers. 2025. V. 17(15). P. 2140. DOI: 10.3390/polym17152140
14. Krock R.P., Schiller M., Frenkel P., Summers J.W., Daniels C.A. PVC. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 255 p.
15. Minale Y.F., Getnet T., Negawo T.A., Bitew M.A. // Polymers. 2025. V. 17, No. 9. P. 1149. DOI: 10.3390/polym17091149
16. Han Y., Weng Y., Zhang C. // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2024. V. 30, No. 1. P. 26. DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.22048>
17. Lei Q., Zhang Y., Gao Y., Zhou B., Wu G., Hao X., Chen L., Wang R. // Polymers. 2025. V. 17, No. 12. P. 1655. DOI: 10.3390/polym17121655
18. Czogała J., Pankalla E., Turczyn R. // Materials. 2021. V. 14, No. 4. P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844
19. Теплофизические и реологические характеристики полимеров: справ. / под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1977. 244 с.
20. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: уч.-справ. пос. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
21. Вихарева И.Н., Кручинина П.А., Еникеева Д.В., Шарпова И.Т., Николаев Д.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 144. DOI: 10.14529/chem240414
22. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // Polymers. 2021. V. 13. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.

23. Gao Y., Yu L., Yeo J.C., Lim C.T. // *Advanced Materials*. 2020. V. 32, No. 15. P. 1902133. DOI: 10.1002/adma.202070117
24. Czogala J., Pankalla E., Turczyn R. // *Materials*. 2021. V. 14, No. 4. P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844
25. Titow W.V. *PVC plastics: properties, processing, and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2012. 902 p.
26. Liu C. et al. // *Progress in Polymer Science*. 2024. V. 152. P. 101815. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2024.101815
27. Schurr J.M., Fujimoto B.S., Huynh L., Chiu D.T. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. Vol. 117. P. 7626–7652.
28. Einstein A. // *Ann. Phys. Leipzig*. 1905. Bd. 322. S. 549–560.
29. Skorokhod A.V. *Basic principles and applications of probability theory*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. 282 p.
30. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Fluid Mechanics*. Vol. 6. Oxford: Pergamon Press, 1987. 537 p.
31. Rubin Y. // *Water Resources Research*. 1991. Vol. 27, No. 7. P. 1723.
32. Zimmermann U., Schneider H., Wegner L.H., Haase A. // *New Phytologist*. 2004. V. 162, No. 3. P. 575.
33. Hoang L., Ibragimov A. // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. 2026. V. 560, Iss. 2. DOI: 10.1016/j.jmaa.2026.130489
34. Hida T. *Brownian Motion*. New York: Springer-Verlag, 1980. 325 p

**Вихарева Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

**Ибрагимов Акиф Исмаил-оглы** – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатория газонефтеконденсатоотдачи пластов имени С.Н. Закирова, Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: akif@ipng.ru

*Статья поступила в редакцию 9 февраля 2026 г.*  
*The article was submitted 9 February 2026.*

## Краткие сообщения Brief reports

Brief report  
DOI: 10.14529/chem260310

### INFLUENCE OF HYDROPHOBIC TERMINAL GROUPS ON MOBILITY OF POLYDIMETHYLSILOXANE CHAINS: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

**T.M. Makarova<sup>✉</sup>, M.A. Lisovenko, E.V. Bartashevich**

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russia*

<sup>✉</sup> makarovatm@susu.ru

**Abstract.** Polydimethylsiloxane-based materials can exhibit self-healing properties, most often at increased temperatures. To reduce the self-healing temperature, introduction of copolymer blocks engaging in additional reversible interactions is commonly used. However, this type of modification can significantly alter the functionally important physicochemical features of the original polymer. In this study, molecular dynamics simulations were used to test the idea of a milder modification which implies altering only one of the terminal groups of polymeric chains. This modification was expected to affect the migration dynamics of these groups between ionic aggregates, which we had revealed in previous studies. Indeed, in the resulting molecular dynamics simulations, a slight increase in the hydrophobicity of the terminal chain fragments ensures more active migration even at room temperature. However, an excessive hydrophobicity increase of the terminal groups reduces their chemical affinity to ionic aggregates. Thus, according to the molecular dynamics data, decrease of the self-healing temperature could be achieved by increasing the hydrophobicity of one of the terminal groups of the polydimethylsiloxane chains.

**Keywords:** polydimethylsiloxanes, siloxane equilibrium, self-healing materials, molecular dynamics

**Acknowledgments:** The work was carried out with the financial support of Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation, FENU 2024-0003.

**For citation:** Makarova T.M., Lisovenko M.A., Bartashevich E.V. Influence of hydrophobic terminal groups on mobility of polydimethylsiloxane chains: molecular dynamics simulation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):195–198. DOI: 10.14529/chem260310

Краткое сообщение  
УДК 544.144  
DOI: 10.14529/chem260310

### ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНЫХ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕПЕЙ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Т.М. Макарова<sup>✉</sup>, М.А. Лисовенко, Е.В. Барташевич**

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*

<sup>✉</sup> makarovatm@susu.ru

**Аннотация.** Материалы на основе полидиметилсилоксанов могут обладать свойством самовосстановления, чаще всего при повышенных температурах. Для снижения температуры самовосстановления обычно прибегают к прививанию сополимерных блоков, участвующих в дополнительных обратимых взаимодействиях. Однако, такого рода модификация может существенно изменить функционально важные физико-химические свойства исходного полимера. В данной работе методами молекулярной динамики была апробирована идея более мягкой модификации с изменением только одной из терминальных групп цепей. Ожидалось, что эта модификация должна была повлиять на динамику миграции этих групп между ионными агрегатами, выявленную нами в предыдущих

© Макарова Т.М., Лисовенко М.А., Барташевич Е.В., 2026.

исследованиях. Действительно, в полученных молекулярно-динамических моделях слабое увеличение гидрофобности концевых фрагментов цепей обеспечивает активный процесс такой миграции даже при комнатной температуре. При этом чрезмерное увеличение гидрофобности концевых групп снижает их химическое сродство к ионным агрегатам. Таким образом, согласно молекулярно-динамическим моделям, снижение температуры самозалечивания может быть достигнуто за счет повышения гидрофобности одной из концевых групп цепей полидиметилсилоксана.

**Ключевые слова:** полидиметилсилоксаны, “силоксановое равновесие”, самовосстанавливающиеся материалы, молекулярная динамика

**Благодарности.** Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства Науки и Высшего образования FENU 2024-0003.

**Для цитирования:** Makarova T.M., Lisovenko M.A., Bartashevich E.V. Influence of hydrophobic terminal groups on mobility of polydimethylsiloxane chains: molecular dynamics simulation // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 195–198. DOI: 10.14529/chem260310

## Introduction

Self-healing polymeric materials are able to significantly extend the service life of numerous devices due to their ability to autonomously repair various types of occurring defects in them. Polydimethylsiloxane (PDMS) based materials combine several beneficial properties: high self-healing efficiency due to interactions between reaction centers of mobile chains, hydrophobicity, chemical inertness, and biocompatibility, which provide a broad area of their application [1–5]. The main challenge for self-healing materials is the inverse relationship between the autonomy of self-healing and the mechanical performance. Generally, the higher is the mechanical performance, the stronger heating they require for effective self-healing [6]. This is explained by the fact that self-healing requires redistribution of certain interactions within the polymer material. However, overly low barriers of this redistribution make the chains too mobile relative to each other, which results in deterioration of mechanical properties.

PDMS chains have two different terminal groups: one, negatively charged, undergoes a “siloxane equilibration” reaction [7]. The other carries no formal charge. Our previous study by molecular dynamics demonstrated that the electroneutral terminal groups also undergo reversible interactions: they are concentrated on the surface of ionic aggregates formed from residual amounts of the initiator.

In this study, we assessed how modifications of the neutral terminal groups affect PDMS chain mobility and the dynamics of their migration between ionic aggregates. Several modifications of these groups (Fig. 1) aimed at increasing their hydrophobicity were proposed.

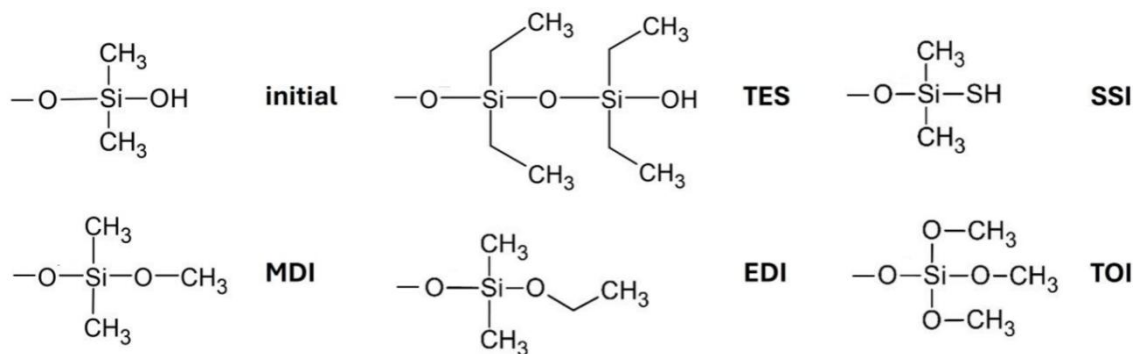


Fig. 1. Formulas of residues of the initial and modified neutral terminal groups of PDMS chains investigated by MD simulations and their designations

## Experimental

To study the chain dynamics, we employed the potential of structural modeling using molecular dynamics simulations and our developing procedure for generating structural models of polymer systems [8]. Using a custom Python script, cubic cells of systems with 64 PDMS chains and 30% initiator efficiency (containing 177 OH<sup>−</sup> and 253 K<sup>+</sup>, remaining in the material from the KOH initiator) were generated; the ratio of reagents was taken from the synthesis procedure [9].

The cell components were then mixed upon NVT dynamics at high temperature (1073 K) and then gradually cooled down to the room temperature at constant pressure to form a condensed phase. Details of the force field and the simulation protocol for such systems are described in [10]. The resulting condensed phase structure was used as a starting system for 500 ns NPT molecular dynamics simulations, which were analyzed in regard of the terminal group mobility between hydrophilic aggregates formed in the PDMS modelled system. All molecular dynamics simulations were performed using the GROMACS 2019.4 package and auxiliary custom bash and Python scripts.

### Results and discussion

Previous simulations of PDMS-based materials revealed the presence of hydrophilic ionic aggregates consisting of  $K^+$  ions,  $OH^-$  counterions, and water molecules (Fig. 2a). These aggregates coordinated both neutral and negatively charged terminal groups of the polymer, and this coordination was reversible. However, for the original polymer, migration of terminal groups from one aggregate to another was observed only at temperatures above 100°C – the experimentally observed self-healing temperature [9].

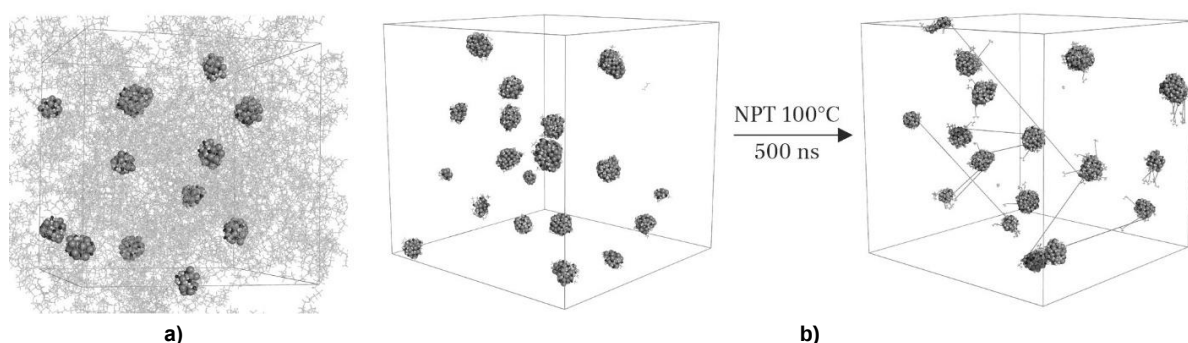


Fig. 2. a) Ionic aggregates in the PDMS model; b) an illustration of migration of terminal PDMS chain fragments between ionic aggregates, where each line represents one chain terminal residue transferred from one aggregate to another (bulk polymer chains are hidden)

The increased hydrophobicity of the neutral terminal group (Fig. 1) make possible the migration of both types of terminal fragments between aggregates even at 25°C in the simulation (see Table 1).

**Table 1**  
Event rates in systems with different PDMS terminal groups during molecular dynamics simulation in NPT ensemble at 25°C for 500 ns

| Neutral terminal group | Ionic aggregate divisions | Neutral terminal group migrations | Charged terminal group migrations | Total terminal group migrations | Percentage of neutral terminal groups interactions with aggregates |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| initial                | 2                         | 0                                 | 0                                 | 0                               | 98                                                                 |
| EDI                    | 3                         | 3                                 | 1                                 | 4                               | 76                                                                 |
| MDI                    | 2                         | 3                                 | 2                                 | 5                               | 68                                                                 |
| TES                    | 1                         | 1                                 | 0                                 | 1                               | 83                                                                 |
| TOI                    | 5                         | 3                                 | 7                                 | 10                              | 58                                                                 |
| SSI                    | 3                         | 3                                 | 3                                 | 6                               | 90                                                                 |

Mobility increase of both terminal fragments potentially improves self-healing: while migration of the neutral terminal group increases overall chain mobility, migration of the negatively charged terminal group also increases the probability of the “siloxane equilibration” reaction. However, the introduction of extremely hydrophobic terminal groups creates a risk of significant reduction of the chemical affinity of the modified chain terminal group to ionic aggregates. This significantly decreases the network density of the intermolecular interactions in the multicomponent polymer, which should affect its mechanical properties and reduce the number of redistributable reaction centers that impart self-healing properties of the material. The SSI residue – dimethyl(sulfanyl)silanolate – appears to be the most balanced in this regard. With a slight decrease in the percentage of residues associated with aggregates, it demonstrates a high intensity of terminal group migration between the surfaces of ionic aggregates.

### Conclusion

Molecular dynamics simulations demonstrated that even a slight increase in the hydrophobicity of the terminal fragments of PDMS chains can facilitate their detachment from ionic aggregates, ensuring their active migration between the aggregates even at room temperature, while the system with initial PDMS terminal neutral groups did not demonstrate this ability over a 500 ns trajectory. However, excessive enhancement of hydrophobicity can disrupt significant part of the interactions between the chain terminal groups and ionic aggregates, putatively affecting the material mechanical properties.

### References

1. Mark J.E. // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37, No. 12. P. 946-953. DOI: 10.1021/ar030279z.
2. Deriabin K.V., Filippova S.S., Islamova R.M. // Biomimetics. 2023. V. 8, No. 3, P. 286. DOI: 10.3390/biomimetics8030286
3. Makarov G.I., Deriabin K.V., Islamova R.M. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2025. V. 35, P. 5133-5143. DOI: 10.1007/s10904-024-03580-9.
4. Deriabin K.V., Dziuba M.A., Rashevskii A.A. et al. // ACS Appl. Polym. Mater. 2023, V. 5, No. 1, P. 892-898. DOI: 10.1021/acsapm.2c01822.
5. Prokudin A.V., Dziuba M.A., Safonov V.I. et al. // Mendelev Commun. 2026. V. 36, No. 3, P. 308-310 DOI: 10.71267/mencom.7926.
6. Yang X., Huang W., Dong H. et al. // Adv. Mater. 2025. V. 37, No. 17. DOI: 10.1002/adma.202500472.
7. Zheng P., McCarthy T.J. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134, No. 4. P. 2024-2027. DOI: 10.1021/ja2113257.
8. Макарова Т.М., Барташевич Е.В. // Параллельные вычислительные технологии – XIX все-российская научная конференция с международным участием, ПаВТ'2025. 2025. С. 36–43. DOI: 10.14529/pct2025.
9. Prokudin A.V., Dziuba M.A., Safonov V.I. et al. // Mendelev Commun. 2026. V. 36, No. 3, P. 308-310. DOI: 10.71267/mencom.7926.
10. Makarova T.M., Bartashevich E.V. // Supercomputing Frontiers and Innovations. 2026. V. 13, No. 1. DOI: 10.14529/jsfi260103.

**Tatiana M. Makarova**, PhD (chemistry), junior researcher of the scientific research laboratory Multiscale modeling of multicomponent functional materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: makarovatm@susu.ru

**Maria A. Lisovenko**, master's student at the department of theoretical and applied chemistry, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: sarey223@mail.ru

**Ekaterina V. Bartashevich** – Professor (chemistry), lead researcher of the scientific research laboratory Multiscale modeling of multicomponent functional materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: bartashevichev@susu.ru

**Макарова Татьяна Михайловна** – кандидат химических наук, младший научный сотрудник НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: makarovatm@susu.ru

**Лисовенко Мария Александровна** – студент магистратуры на кафедре теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sarey223@mail.ru

**Барташевич Екатерина Владимировна** – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: bartashevichev@mail.ru

*The article was submitted 30 April 2026.*

*Статья поступила в редакцию 30 апреля 2026 г.*

## ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (\*.doc или \*.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (1800–2000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть или методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в соответствии с требованиями, указанными на сайте журнала «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» <https://vestnik.susu.ru/chemistry>. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения и две формы согласия на обработку персональных данных автора публикаций в периодическом издании – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты:** Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, без нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакционной коллегии: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Рыбаковой А.В., e-mail: [sharutin50@mail.ru](mailto:sharutin50@mail.ru); [rybakovaav@susu.ru](mailto:rybakovaav@susu.ru).

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

## СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Журнал «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» основан в 2009 году.

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Главный редактор – В.В. Шарутин.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции: 454080, г. Челябинск, ул. С. Кривой, 79, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 2.

Адрес издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.

ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
Серия «ХИМИЯ»  
Том 18, № 3  
2026

16+

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 24.07.2026. Дата выхода в свет 29.07.2026. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 149/183. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.