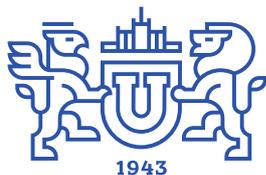


ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2019
Т. 11, № 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);
Гришина М.А., д.х.н.;
Гущин А.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Илькаева М.В., к.х.н. PhD (Испания);
Ким Д.Г., д.х.н., проф.;

Климов Е.С., д.х.н., проф. (Ульяновск);
Кривцов И.В., к.х.н. PhD (Испания);
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Поддельский А.И., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Потёмкин В.А., к.х.н., доцент;
Роглич Г.М., PhD, Full Prof. (Сербия)
Родина Т.А., д.х.н., проф. (Благовещенск);
Русинов В.Л., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН (Екатеринбург);
Семенов В.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Семенычева Л.Л., д.х.н., доцент (Н. Новгород);
Сенчуриин В.С., д.х.н., доцент
Смирнова Н.Н., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Шоич Нешо, Full Prof. (Франция);
Хайнаков С.А., к.х.н. (Испания);
Шарутина О.К., д.х.н., проф.



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY
SERIES

2019
Vol. 11, 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*);

Avdin 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);

Grishina M.A., Dr. Sci. (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

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

Il'kayeva M.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Kim D.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Klimov E.S., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Krivtsov I.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

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;

Potemkin V.A., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Roglic G.M., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Rodina T.A., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Amur State University, Blagoveshchensk, 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;

Semenov V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, 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);

Khainakov S.A., PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres (Spain);

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

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

СЕМЕНОВ В.В., ЗОЛОТАРЕВА Н.В., ПЕТРОВ Б.И., ЛАЗАРЕВ Н.М., СЮБАЕВА А.О., КОДОЧИЛОВА Н.А., ГЕЙГЕР Е.Ю., РАЗОВ Е.Н. Получение водорастворимых хелатных соединений железа(II) и их использование в качестве микроудобрений. Влияние промоторов растворимости на структуру урожая яровой пшеницы при некорневой подкормке	5
--	---

Органическая химия

ГУБАНОВА Ю.О., ШАРУТИНА О.К. Синтез и строение сольвата 2,6-пиридинкарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом	17
--	----

Физическая химия

ВИННИК Д.А., ТРОФИМОВ Е.А., ЖИВУЛИН В.Е., ЗАЙЦЕВА О.В., ЖИЛЬЦОВА Т.А., РЕПИН Д.В. Образование высокоэнтропийных октаэдрических кристаллов в многокомпонентных оксидных системах	24
ВИННИК Д.А., ТРОФИМОВ Е.А., ЖИВУЛИН В.Е., ЗАЙЦЕВА О.В., СТАРИКОВ А.Ю., ЖИЛЬЦОВА Т.А., САВИНА Ю.Д., ГУДКОВА С.А., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ПОПОВА Д.А. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	32
ШАРУТИН В.В. Строение органических и элементоорганических соединений	40

Химия элементоорганических соединений

СЕНЧУРИН В.С. Комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). Синтез и строение	50
АНДРЕЕВ П.В. Строение аддукта бис(хлорацетата) три(<i>o</i> -толил)висмута с хлоруксусной кислотой	59
МАЛЕЕВА А.И., ГУЩИН А.В., КАЛИСТРАТОВА О.С., АНДРЕЕВ П.В., СОМОВ Н.В. Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с непредельными карбоновыми кислотами $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$	66
СЕМЕНЬЧЕВА Л.Л., ЧАСОВА Ю.О., ВАЛЕТОВА Н.Б., МИТИН А.В., ПОДГУЗКОВА М.В., МАТКИВСКАЯ Ю.О. Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров, синтезированных в присутствии системы триэтилбор-кислород, при варьировании времени введения бутилакрилата в кипящий винилбутиловый эфир	80
ARTEM'EVA E.V. Synthesis and Structure of μ_2 -Охо-Bis[(pentafluoropropionato)-Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony]	91

CONTENTS

Inorganic Chemistry

- SEMENOV V.V., ZOLOTAREVA N.V., PETROV B.I., LAZAREV N.M., SYUBAEVA A.O., KODOCHILOVA N.A., GEYGER E.Yu., RAZOV E.N. Preparation of Water-Soluble Chelated Iron(II) Compounds and Their Use as Microfertilizers. Influence of Solubility Promotors on the Structure of Spring Wheat Harvest under Foliar Treatment 5

Organic Chemistry

- GUBANOVA Yu.O., SHARUTINA O.K. Synthesis and Structure of *Bis*(Tetraphenylantimony) 2,6-Pyridinedicarboxylate Toluene Solvate 17

Physical Chemistry

- VINNIK D.A., TROFIMOV E.A., ZHIVULIN V.E., ZAITSEVA O.V., ZHILTCOVA T.A., REPIN D.V. Formation of High-Entropy Octahedral Crystals in Multicomponent Oxide Systems 24
- VINNIK D.A., TRIFIMOV E.A., ZHIVULIN V.E., ZAITSEVA O.V., STARIKOV A.Yu., ZHILTCOVA T.A., SAVINA Yu.D., GUDKOVA S.A., ZHEREBTSOV D.A., POPOVA D.A. Solid-Phase Synthesis of High-Entropy Crystals with the Magnetoplumbite Structure in the BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ System 32
- SHARUTIN V.V. Structure of Organic and Organoelemental Compounds 40

Organometallic Chemistry

- SENCURIN V.S. Gold Complexes [Ph₄Bi][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = Cl, Br). Synthesis and structure 50
- ANDREEV P.V. Atomic Structure Of Inclusion Complex of 3(*o*-tolyl)bismuth *Bis*(Chloroacetate) with Chloroacetic Acid 59
- MALEEVA A.I., GUSHCHIN A.V., KALISTRATOVA O.S., ANDREEV P.V., SOMOV N.V. Synthesis and Structure Investigation of Organic Compounds of Antimony (V) with Unsaturated Carbonic Acids Ph₃Sb[OC(O)R]₂ 66
- SEMENYCHEVA L.L., CHASOVA Yu.O., VALETOVA N.B., MITIN A.V., PODGUZKOVA M.V., MATKIVSKAYA Yu.O. Peculiarities of Molecular-Mass Characteristics of Copolymers Synthesized in the Presence of the Triethylboron-Oxygen System with Varing Time of Introduction of Butyl Acrylate into Boiling Vinyl Butyl Ether 80
- ARTEM'EVA E.V. Synthesis and Structure of μ -2-Oxo-*Bis*[(pentafluoropropionato)-*Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony] 91

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МИКРОУДОБРЕНИЙ. ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРОВ РАСТВОРИМОСТИ НА СТРУКТУРУ УРОЖАЯ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ ПРИ НЕКОРНЕВОЙ ПОДКОРМКЕ

**В.В. Семенов¹, Н.В. Золотарева¹, Б.И. Петров¹, Н.М. Лазарев¹,
А.О. Сябаева², Н.А. Кодочилова², Е.Ю. Гейгер³, Е.Н. Разов⁴**

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – филиал
Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный
аграрный научный центр Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого»,
Нижегородская обл., Кстовский р-н, с.п. Селекционной станции, Россия

³ Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия,
г. Нижний Новгород, Россия

⁴ Институт проблем машиностроения РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Микрокристаллический малорастворимый гидрат (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ получен взаимодействием мелкодисперсного карбонильного или восстановленного железа(0) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой H_4L . При взаимодействии с органическими аминами (моноэтаноламин, трис(гидроксиэтил)-аминометаном, 1,8-диамино-3,6-диоксооктаном, морфолином) $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ переходит в водорастворимую форму, давая аморфные аминиевые производные $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. Растворы аминиевых соединений использовались для выяснения их влияния на структуру урожая яровой пшеницы при некорневой подкормке. Оценка эффективности некорневой подкормки хелатными соединениями железа на структуру урожая яровой пшеницы показала, что наибольшее влияние оказал морфолиниевый хелат железа $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ – увеличение количества зерен в колосе до 45,1 шт. (контроль 38,8), массы зерна с растения – до 1,72 г (контроль 1,45) и массы колоса – до 2,18 г (контроль 1,90). Наиболее существенному изменению длины колоса способствовал вариант опыта с раствором моноэтаноламиниевого соединения $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – увеличение на 0,57 см относительно контроля. Состав и структура гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и его аминиевых производных изучены методами ИК-спектроскопии, рентгеновского фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

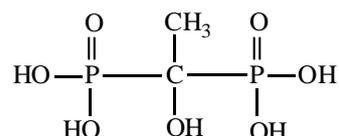
Ключевые слова: (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат железа(II), органические амины, яровая пшеница, урожайность, структура, некорневая обработка.

Введение

В настоящее время все большую актуальность приобретают комплексные удобрения, в состав которых входит набор жизненно необходимых микроэлементов, представленных не в традиционной солевой ионной форме, а в виде хелатного комплекса. Такие соединения являются биологически активными, способны легко транспортироваться и усваиваться растениями [1]. Высокие результаты достигаются при использовании координационных соединений – комплексонатов биометаллов [2–6], которые способны давать устойчивые водные растворы при различных температурных условиях окружающей среды. Они являются ценными микроудобрениями,

эффективность действия которых значительно превышает действие обычных неорганических солей. Высокая растворимость комплексонов металлов в воде представляется важным фактором для успешного использования их в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений [7, 8].

Целью исследования являлось получение водорастворимых соединений железа(II) на основе (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и оценка их влияния на элементы структуры урожая яровой пшеницы при некорневой подкормке. (1-Гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота (ОЭДФ) [2, 9, 10] представляет собой один из наиболее эффективных комплексонов. Этот недорогой и доступный реагент производится в Российской Федерации. С биометаллами ОЭДФ образует комплексы [11–17] высокой устойчивости. Она является четырехосновной кислотой, т. е. имеет четыре кислотных центра и может быть обозначена как H_4L .



ОЭДФ (H_4L)

Фосфорсодержащие комплексоны склонны к образованию как хорошо растворимых, так и малорастворимых комплексов металлов. Возможность использования координационных соединений в качестве составляющих микроудобрений определяется прежде всего хорошей растворимостью их в водной среде и устойчивостью крепких растворов при длительном хранении в условиях знакопеременных температур. Наиболее распространенной товарной формой комплексных и микроудобрений является водный раствор с концентрацией, близкой к насыщенной. Длительное хранение при пониженной температуре может вызывать выпадение кристаллических осадков, которые только с большим трудом переходят в водную фазу. Поэтому разработка эффективных методов получения водорастворимых соединений ОЭДФ с биометаллами представляет собой актуальную задачу. Один из способов достижения растворимости заключается в получении двойных калиевых или аммонийных солей (обработка координационного соединения КОН или NH_4OH) [18], а также в получении аминиевых производных (обработка органическими аминами) [19–23]. Последние названы промоторами растворимости.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400-400 \text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000-1400 \text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500x до 50000x. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE). В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $H_4L \cdot H_2O$ квалификации «ч» производства ПАО «Химпром», г. Новочебоксарск, ТУ 2439-363-05783441-2002, 2-аминоэтанол квалификации «ч» производства ООО «Синтез ОКА», г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010, железо карбонильное Р-20 квалификации ОСЧ ТУ 6-09-3000-73, класс 6-2 производства п/я М-5168, железо металлическое восстановленное квалификации «ч», ТУ 6-09-2227-72 производства Черкасского завода химреактивов.

Гидрат (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II). К суспензии 4,00 г ($7,2 \cdot 10^{-2}$ г-ат) железа в 100 мл H_2O приливали 16,04 г ($7,3 \cdot 10^{-2}$ моль) ОЭДФ в 100 мл воды при перемешивании и нагревании до $60-75 \text{ }^\circ\text{C}$. Через 1,5 ч наблюдалось полное растворение железа, увеличение вязкости смеси вследствие образования большого количества белого осадка. Через 24 ч содержимое колбы размешивали механической мешалкой, фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой, высушивали в потоке аргона и затем в вакууме при нагревании до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Получили 12,80 г ($4,61 \cdot 10^{-2}$ моль, 64 %) гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $FeH_2L \cdot H_2O$ (1) в виде сине-зеленой массы, легко размалывающейся до порошка. ИК-спектр, см^{-1} :

3495 ш, 3262 ш, 2322 ш, 1640, 1300 пл, 1175 пл, 1130, 1048, 945, 820, 660, 570, 540, 457. Найдено, %: С 8,53; Н 3,03; Fe 19,90; Р 22,04. $C_2H_8O_8FeP_2$. Вычислено, %: С 8,65; Н 2,90; Fe 20,10; Р 22,29.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат этанол-2-аминий железо(II). К зеленой суспензии 5,22 г ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль) FeH_2L в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании прибавили 10 мл водного раствора 1,23 г ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль) МЭА. Смесь нагревали 1 ч при 60–70 °С до получения прозрачного темно-зеленого раствора, охлаждали, фильтровали, фильтрат упаривали, остаток нагревали в вакууме до 200 °С. Получили 5,07 г ($1,58 \cdot 10^{-2}$ моль, 79 %) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната этанол-2-аминий железа(II) $FeH_2L \cdot H_2NCH_2CH_2OH$ ($FeH_2L \cdot MЭА$) в виде темно-зеленого (почти черного) порошка. ИК спектр, cm^{-1} : 3600–2200 ш, 1620, 1519, 1271, 1093, 1003, 812, 667, 574, 476. Найдено, %: С 14,27; Н 4,13; Fe 17,42; Р 19,32. $C_4H_{13}NO_8FeP_2$. Вычислено, %: С 14,97; Н 4,08; Fe 17,40; Р 19,30.

Аналогично получали:

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат трис(гидроксиметил)метанаминий железо(II) $FeH_2L \cdot H_2NC(CH_2OH)_3$ ($FeH_2L \cdot TГМА$) из $FeH_2L \cdot H_2O$ и ТГМА, выход 93 %. ИК-спектр, cm^{-1} : 3600–2300 ш, 2725 пл, 2678 пл, 1629, 1516, 1298, 1117–1060 ш, 944 пл., 818, 664, 565, 470. Найдено, %: С 19,22; Н 4,03; Fe 15,04; Р 16,72. $C_6H_{17}NO_{10}FeP_2$. Вычислено, %: С 18,91; Н 4,50; Fe 14,66; Р 16,26.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат 1,8-диаминий-3,6-диоксооктан железо(II) $FeH_2L \cdot H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ ($FeH_2L \cdot ДАО$) из $FeH_2L \cdot H_2O$ и ДАО, выход 87 %. ИК-спектр, cm^{-1} : 3700–2600 ш, 1626, 1531, 1301 пл, 1355 пл, 1104, 1030, 1000, 812, 670, 586, 479. Найдено, %: С 23,87; Н 5,13; Fe 13,37; Р 15,08. $C_8H_{17}NO_{10}FeP_2$. Вычислено, %: С 23,55; Н 5,43; Fe 13,69; Р 15,18.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат морфолиний железо(II) $FeH_2L \cdot HN(CH_2CH_2)_2O$ ($FeH_2L \cdot MФ$) из $FeH_2L \cdot H_2O$ и МФ, выход 92 %. ИК-спектр, cm^{-1} : 3600–2100 ш, 2731, 2481, 1623, 1310, 1236, 1104, 1042, 1000 пл, 953 пл, 875, 818, 667, 577. Найдено, %: С 20,90; Н 4,51; Fe 16,03; Р 17,83. $C_6H_{15}NO_8FeP_2$. Вычислено, %: С 20,77; Н 4,36; Fe 16,09; Р 17,85.

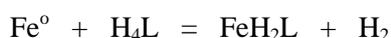
Получение водного раствора (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната этанол-2-аминий железа(II). К суспензии 4,00 г ($7,2 \cdot 10^{-2}$ г-ат) железа в 100 мл H_2O приливали 16,04 г ($7,3 \cdot 10^{-2}$ моль) ОЭДФ в 100 мл воды при перемешивании и нагревании до 60–75 °С. Через 24 ч образовавшийся белый осадок размешивали и добавляли 4,40 г ($7,2 \cdot 10^{-2}$ моль) МЭА в 50 мл воды. Смесь нагревали 1 ч при 60–70 °С. Получили 250 мл темно-зеленого прозрачного раствора (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната этанол-2-аминий железа(II) с концентрацией $0,29$ моль \cdot л⁻¹, содержание железа(II) $16,08$ г \cdot л⁻¹.

Аналогично получали водные растворы (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната трис(гидроксиметил)метанаминий железа(II) $FeH_2L \cdot TГМА$, (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 1,8-диаминий-3,6-диоксооктан железа(II) $FeH_2L \cdot ДАО$ и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната морфолиний железа(II) $FeH_2L \cdot MФ$.

Агрохимические исследования проводились в 2017 году на базе Нижегородского НИИСХ – филиала ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока в рамках полевого опыта на светло-серой лесной среднесуглинистой почве на лессовидном суглинке. Почва слабокислая, с высокой степенью обеспеченности подвижным фосфором и средней – подвижным калием, с низким содержанием гумуса. Опыт заложен по схеме, представленной в табл. 1, 2 (общий размер делянки – 50 м², повторность опыта трехкратная). Опытная культура – яровая пшеница сорта Эстер. В качестве общего фона вносили полное минеральное удобрение из расчета $N_{60}P_{60}K_{60}$.

Обсуждение результатов

Комплекс железа(II) синтезировали [21] реакцией суспензии металлического железа с ОЭДФ в водной среде при эквимольном соотношении реагентов.



Интенсивное перемешивание смеси при 70–90 °С через 1,0–1,5 ч приводило к выпадению обильного белого осадка труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II)

Неорганическая химия

$\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Растворимость оказалась невысокой и составила только 0,14 г в 100 мл раствора. Проверка с помощью цветных реакций на катионы Fe^{2+} [гексацианоферрат калия] и Fe^{3+} [роданид аммония] показала, что длительное (до 90 дней) хранение сухого препарата при доступе воздуха не приводило к окислению. Рентгенодифракционный эксперимент показал, что $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ существует в кристаллической форме. Из водного раствора кристаллы выпадали в виде плотно сросшихся длинных нитей (рис. 1).

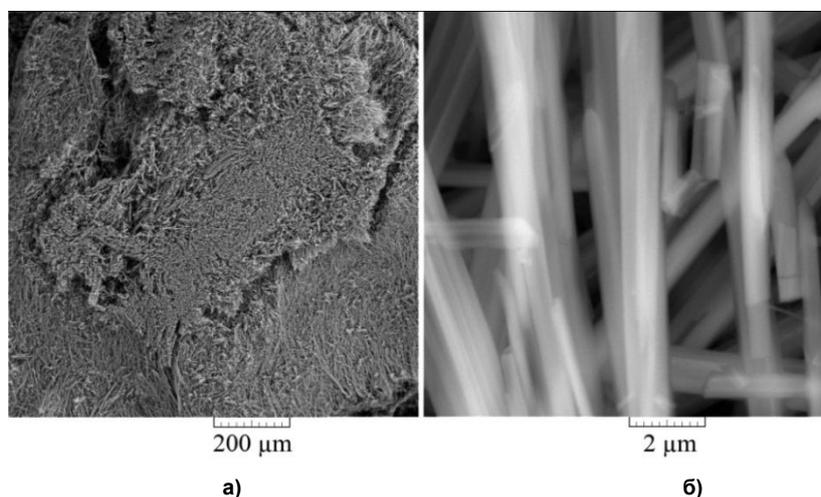
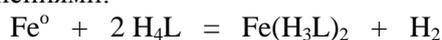


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение нитевидных кристаллов (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II): а – участки с параллельным и беспорядочным расположением, б – плотное сращивание тонких нитей

Проведение реакции при соотношении $\text{Fe}(0) : \text{H}_4\text{L} = 1 : 2$ вызвало полное растворению железа через 1 ч. Охлажденный до $25\text{ }^\circ\text{C}$ раствор не претерпевал изменений, однако дальнейшее нагревание вызвало выпадение обильного творожистого осадка FeH_2L . Фильтрованием и упариванием фильтрата доказано образование ОЭДФ. Таким образом, попытка увеличения растворимости посредством использования избытка кислоты не привела к успеху, происходящая реакция может быть представлена уравнениями:



Переведение (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) в раствор было произведено обработкой водорастворимыми органическими аминами: моноэтаноламином (МЭА), трис(гидроксиэтил)аминометаном (ТГМА), 1,8-диамино-3,6-диоксооктаном (ДАО) и морфолином (МФ).

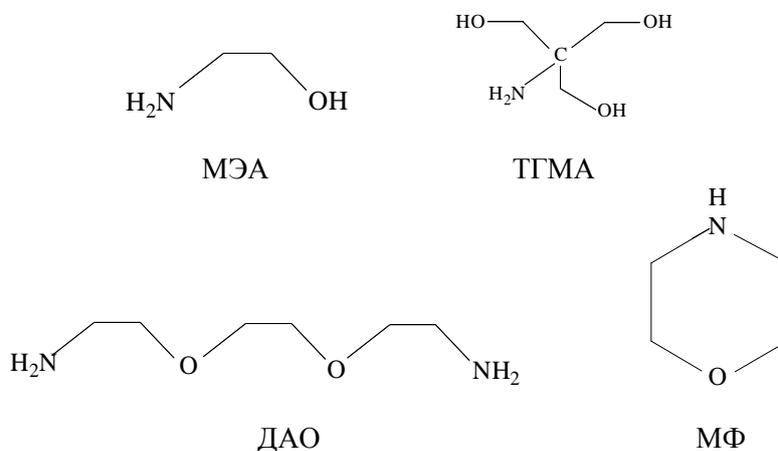


Схема 1. Водорастворимые органические амины – промоторы растворимости комплекса железа(II)

Аминиевые комплексы $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ представляют собой темно-зеленые (доходящие до черных) порошки, легко и быстро растворяющиеся в воде. Растворы устойчивы и не выделяют осадков при длительном хранении. Исходное соединение $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ после сушки при 110°C существует в кристаллической форме, в то время как выделенные аминные производные аморфизованы (рис. 2).

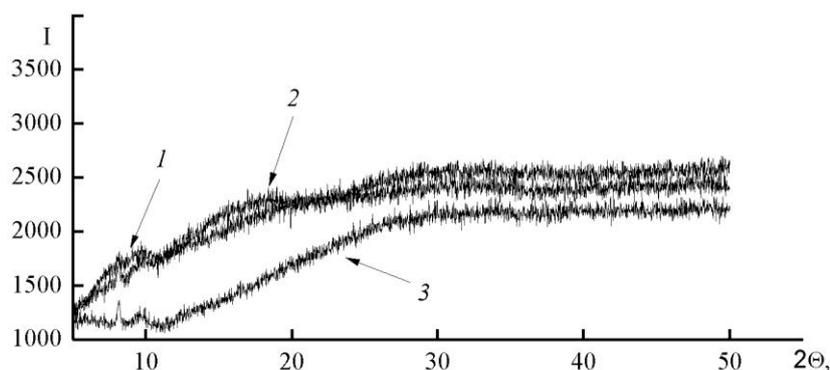


Рис. 2. Дифрактограммы аминиевых производных (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II):
1 – $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2 – $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 3 – $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

При сушке они ведут себя как истинно аморфные соединения. Высыхая, толстый (1–2 см) слой раствора утоньшается, концентрация растворенного соединения возрастает, вязкость увеличивается. На последнем этапе получается толстая набухшая еще эластичная пленка, края которой закручиваются вверх. Это происходит из-за сильно различающихся скоростей удаления растворителя из верхнего и нижнего (прилегающего ко дну сосуда) слоев пленки. Верхний быстро высыхающий слой сжимается, в то время как нижний еще остается набухшим и более объемистым. В результате получают хрупкие, закрученные в спирали, легко разрушающиеся при механическом воздействии прозрачные пленки. Разломы происходят без каких-либо преимущественных направлений, как в любом стекловидном теле. Текстура поверхности стекла гладкая, не структурирована, имеет фрактально расположенные трещины. На рис. 3 показано электронно-микроскопическое изображение высохшего образца координационного соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

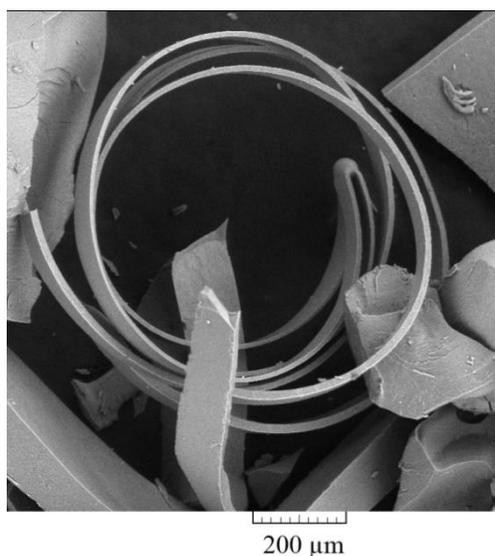


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение высохшего образца аморфного координационного соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Неорганическая химия

Присоединение органического амина к молекуле координационного соединения в принципе может происходить к металлоцентру или к находящейся на периферии кислотной группировке $-P(O)OH$. Второй вариант $-P(O)O^+NH_3CH_2-$ является наиболее предпочтительным из-за наличия свободных группировок $-P(O)OH$ и координационной насыщенности металла.

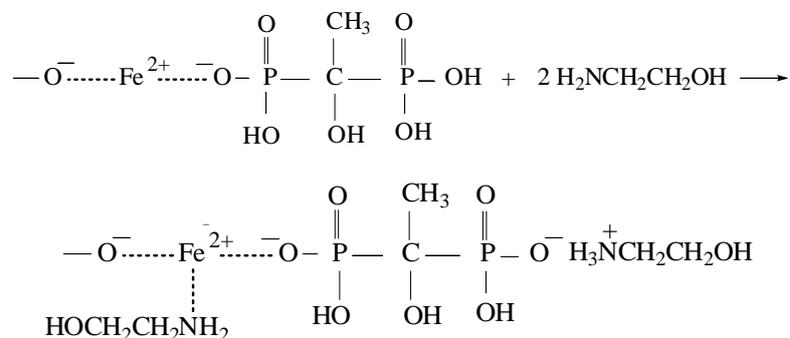


Схема 2. Присоединение амина к комплексу железа

Для агрономических исследований готовили растворы, не выделяя аминиевые производные в сухом виде. К образовавшейся суспензии (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) прибавляли водный раствор органического амина и перемешивали смесь при нагревании до полного растворения твердой фазы. Полученный раствор после разбавления использовали для некорневой подкормки растений.

В опыте изучали действие хелатных соединений железа(II) с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и различными количествами промоторов растворимости. Некорневую подкормку растений проводили в фазу выход в трубку – начало колошения. Количество растворов хелатов определяли с учетом средних доз микроудобрений для полевых культур: в частности для железа – 100 г/га в расчете на действующее вещество. Для учета структуры урожая растения отбирались в фазу полной спелости зерна с 1 м², полученные результаты подвергнуты математической обработке методом дисперсионного анализа с использованием программного обеспечения Microsoft Excel (табл. 1, 2).

Оценка структуры урожая яровой пшеницы при проведении некорневой подкормки растений хелатами железа с различными промоторами растворимости показала наличие наибольшего количества зерен в колосе в 8-м варианте опыта (хелат железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MФ}+3\text{MФ}$) – 45,1 шт. (в 1,2 раза выше в сравнении с контролем). Достоверные прибавки по количеству зерен в колосе наблюдаются и при обработке растений хелатами железа на 2-м ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MЭА}+\text{MЭА}$) и 6-м ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MФ}$) вариантах опыта – 3,2 и 3,4 шт. В остальных случаях разница в анализируемом показателе между опытными и контрольным вариантами незначительна.

Таблица 1

Влияние некорневой подкормки хелатными соединениями железа на структуру урожая яровой пшеницы (зерно)

№ п/п	Вариант опыта	Количество зерен в колосе		Масса зерна с растения		Масса 1000 зерен	
		шт.	+/- к контролю	г	+/- к контролю	г	+/- к контролю
1	Контроль	38,8	–	1,45	–	37,8	–
2	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MЭА}+\text{MЭА}$	42,2	+3,4	1,61	+0,16	38,2	+0,4
3	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MЭА}+2\text{MЭА}$	38,2	–0,6	1,40	–0,05	36,2	–1,6
4	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{TГМА}$	39,3	+0,5	1,40	–0,05	35,5	–2,3
5	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{TГМА}+\text{TГМА}$	39,8	+1,0	1,51	+0,06	37,2	–0,6
6	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MФ}$	42,0	+3,2	1,55	+0,10	36,7	–1,1
7	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MФ}+2\text{MФ}$	37,3	–1,5	1,40	–0,05	36,8	–1,0
8	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{MФ}+3\text{MФ}$	45,1	+6,3	1,72	+0,27	38,0	+0,2
9	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{ДАО}$	40,7	+1,9	1,56	+0,11	37,9	+0,1
<i>HCP₀₅</i>		2,5		0,11		1,00	

Использование хелатов железа для некорневой обработки посевов яровой пшеницы привело к достоверному увеличению массы зерна на 2, 8 и 9-м вариантах опыта – до 1,56–1,72 г с растения. Максимальная прибавка (0,27 г) отмечается при использовании хелата железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МФ}+3\text{МФ}$ (8-й вариант). По остальным вариантам опыта изменения лежат в пределах ошибки.

Стоит подчеркнуть, что использование хелатов железа либо не повлияло на массу 1000 зерен яровой пшеницы (2, 5, 8, 9-й варианты), либо привело к ее существенному снижению (на 3, 4, 6, 7-м вариантах). При этом использование хелата железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{ТГМА}$ (4-й вариант) наиболее существенно снизило величину данного показателя (на 2,3 г относительно контроля).

Таблица 2

Влияние некорневой подкормки хелатными соединениями железа на структуру урожая яровой пшеницы (колос, солома)

№ п/п	Вариант опыта	Длина колоса		Масса колоса		Масса соломы	
		см	+/- к контролю	г/раст.	+/- к контролю	г/раст.	+/- к контролю
1	Контроль	10,76	–	1,90	–	1,43	–
2	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МЭА}+\text{МЭА}$	10,30	–0,46	1,80	–0,10	1,28	–0,15
3	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МЭА}+2\text{МЭА}$	11,33	+0,57	1,79	–0,11	1,18	–0,25
4	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{ТГМА}$	10,93	+0,17	2,04	+0,14	1,31	–0,12
5	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{ТГМА}+\text{ТГМА}$	11,08	+0,32	1,91	+0,01	1,46	+0,03
6	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МФ}$	11,06	+0,30	2,00	+0,10	1,36	–0,07
7	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МФ}+2\text{МФ}$	10,43	–0,33	1,94	+0,04	1,45	+0,02
8	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МФ}+3\text{МФ}$	10,65	–0,11	2,18	+0,28	1,47	+0,04
9	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{ДАО}$	10,39	–0,37	1,79	–0,11	1,26	–0,17
<i>HCP₀₅</i>			0,27		0,13		0,06

Достоверные прибавки по длине колоса яровой пшеницы относительно контроля наблюдаются в 3, 5 и 6-м вариантах опыта. Значения показателя колеблются на уровне 11,06–11,33 см. Наиболее длинный колос имеют растения пшеницы на фоне использования хелата железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МЭА}+2\text{МЭА}$. В остальных случаях изменения либо не выходят за пределы ошибки (4-й и 8-й варианты), либо достоверно ниже (2, 7 и 9-й варианты) в сравнении с контролем.

Оценка изменения массы колоса яровой пшеницы показала, что достоверные прибавки получены в 4-м и 8-м вариантах опыта (0,14 и 0,28 г в расчете на одно растение соответственно). Максимальная величина анализируемого показателя (2,18 г) отмечается в варианте с некорневой обработкой растений хелатом железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МФ}+3\text{МФ}$. По остальным вариантам опыта изменения массы колоса незначительны.

Анализируя изменение массы соломы яровой пшеницы, видим, что некорневая обработка культуры хелатными формами железа привела в большинстве случаев к достоверному снижению показателя на 0,07–0,25 г на растение. При этом в варианте № 3 (хелат железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{МЭА}+2\text{МЭА}$) значение изучаемого показателя минимально и составляет 1,18 г. В остальных случаях (5, 7, 8-й варианты опыта) отмечаются прибавки по массе соломы, лежащие в пределах ошибки опыта.

Работа выполнена в рамках госзадания (Тема № 45.8 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094–2016–0012), поддержана Российской академией наук, Программа №35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов». При выполнении работы использовались приборы Аналитического центра Института металлоорганической химии РАН.

Литература

1. Анспок, П.И. Микроудобрения / П.И. Анспок. – Л.: Агропромиздат, 1990. – 272 с.
2. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
3. Дятлова, Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение

в народном хозяйстве и медицине / Н.М. Дятлова // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29, № 3. – С. 7–20.

4. Жаворонков, Н.М. Комплексоны в решении задач Продовольственной программы СССР / Н.М. Жаворонков // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29, № 3. – С. 21–25.

5. Кабата-Пендиас, А. Проблемы современной биохимии микроэлементов / А. Кабата-Пендиас // Рос. хим. журнал. – 2005. – Т. 49, № 3. – С. 15–19.

6. Карпова, Е.А. Роль удобрений в циклах микроэлементов в агроэкосистемах / Е.А. Карпова // Рос. хим. журнал. – 2005. – Т. 49, № 3. – С. 20–25.

7. Дериглазова, Г.М. Значение некорневой обработки отдельными микроэлементами и комплексными микроудобрениями посевов зерновых культур / Г.М. Дериглазова, О.А. Митрохина, Н.Н. Боева // Агрономия. – 2011. – № 5. – С. 45–47.

8. Титова, Е.М. Применение водорастворимых комплексных удобрений на посевах яровой пшеницы / Е.М. Титова, М.А. Внукова // Вестник ОрелГАУ. – 2011. – № 3. – С. 50–51.

9. Фосфорорганические комплексоны. М.И. Кабачник, Т.Я. Медведь, Н.М. Дятлова и др. // Успехи химии. – 1968. – Т. 37, № 7. – С. 1161–1191.

10. Золотухина, М.М. Производные дифосфоновых кислот: синтез и биологическая активность / М.М. Золотухина, В.И. Крутиков, А.Н. Лаврентьев // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 7. – С. 691–703.

11. О комплексообразующих свойствах оксиэтилидендифосфоновой кислоты в водных растворах / М.И. Кабачник, Р.П. Ластовский, Т.Я. Медведь и др. // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 177, № 3. – С. 582–585.

12. Исследование медь аммонийного комплекса оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Б.И. Бихман, А.Ю. Киреева, Е.М. Уринович и др. // Журнал неорг. химии. – 1978. – Т. 23, № 6. – С. 1589–1592.

13. Васильев, В.П. Комплексообразование Fe^{3+} с оксиэтилидендифосфоновой кислотой / В.П. Васильев, Е.В. Козловский, В.В. Сердюков // Журнал неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 2. – С. 373–376.

14. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита / И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Э.Е. Нифантьев и др. // Журнал неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 869–880.

15. Кропачева, Т.Н. Комплексообразование железа(III) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой / Т.Н. Кропачева, А.Н. Пагин, И.И. Корнев // Вестник Удмуртского университета. – 2012. – № 4. – С. 63–68.

16. Девятов, Ф.В. Образование гомо- и гетероядерных комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с Mn(II) и Fe(III) в водных растворах / Ф.В. Девятов, О.В. Богатырев, К.А. Игнатьева // Известия АН. Серия химическая. – 2018. – № 8. – С. 1369–1375.

17. Синтез и структура разнометалльно-разнолигандных комплексов германия(IV) и кобальта(II) или меди(II) с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и 1,10-фенантролином / К.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, Е.А. Чабаненко и др. // Коорд. химия. – 2018. – Т. 44, № 3. – С. 189–195.

18. Золотарева, Н.В. Водорастворимые двойные калиевые и аммониевые соли железа(III) и марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой / Н.В. Золотарева, В.В. Семенов // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 4. – С. 637–641.

19. Аморфные водорастворимые комплексы биометаллов на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтаноламина и трис(гидроксиметил)аминометана. Синтез и оценка агрономической эффективности в качестве новых микроудобрений / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 822–830.

20. Водорастворимые комплексы кобальта с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и 2-аминоэтанолом / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Н.М. Лазарев и др. // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 97–103.

21. Получение водорастворимых соединений железа(II) на основе железа(0), (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и органических аминов / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 3. – С. 482–486.

22. Термически инициированное диспропорционирование тетрагидрата бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II). Образование и свойства лепидоидной структуры из нитевидных кристаллов (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната-2-гидроксиэтанаминий марганца(II). Агрономическая эффективность комплекса марганца(II) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Известия АН. Серия химическая. – 2018. – № 2. – С. 336–344.

23. Диспропорционирование (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II) в реакции с 2-аминоэтанолом / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Доклады АН. – 2017. – Т. 475, № 6. – С. 646–651.

Семенов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. 603950, бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Золотарева Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. 603950, бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: natkamel@yandex.ru

Петров Борис Иванович – доктор технических наук, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. 603950, бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. 603950, бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: nikolai-lazarev@mail.ru

Сюбаева Анастасия Олеговна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Нижегородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого». 607686, Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, ул. Центральная, д. 38. E-mail: anstsub@mail.ru

Кодочилова Наталья Александровна – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Нижегородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого». 607686, Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, ул. Центральная, д. 38. E-mail: nnovniish@rambler.ru

Гейгер Елена Юрьевна – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия. 603107, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 97. E-mail: gejug@yandex.ru

Разов Евгений Николаевич – старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения Российской академии наук. 603024, Нижний Новгород, ул. Белинского, 85. E-mail: razov_e@mail.ru

Поступила в редакцию 6 мая 2019 г.

PREPARATION OF WATER-SOLUBLE CHELATED IRON(II) COMPOUNDS AND THEIR USE AS MICROFERTILIZERS. INFLUENCE OF SOLUBILITY PROMOTORS ON THE STRUCTURE OF SPRING WHEAT HARVEST UNDER FOLIAR TREATMENT

V.V. Semenov¹, vvsemenov@iomc.ras.ru

N.V. Zolotareva¹, natkamel@yandex.ru

B.I. Petrov¹, bip@iomc.ras.ru

N.M. Lazarev¹, nikolai-lazarev@mail.ru

A.O. Syubaeva², anstsub@mail.ru

N.A. Kodochilova², nnovniish@rambler.ru

E.Yu. Geyger³, gejug@yandex.ru

E.N. Razov⁴, razov_e@mail.ru

¹ G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Nizhny Novgorod Research Agricultural Institute – Branch of Federal Agricultural Research Center of the North-East named N.V. Rudnitskogo, Nizhny Novgorod region, Kstovo district, s.p. Breeding station, Russian Federation

³ Nizhny Novgorod State Agricultural Academy, Nizhny Novgorod, Russian Federation

⁴ Institute for Mechanical Engineering Problems of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Microcrystalline poorly soluble iron(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonate hydrate $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ is obtained by the interaction of fine carbonyl or reduced iron(0) with (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid H_4L . At interacting with organic amines (monoethanolamine, tris(hydroxymethyl)aminomethane, 1,8-diamino-3,6-dioxooctane, morpholine) $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ turns into a water-soluble form, giving amorphous amine derivatives of $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. Solutions of aminium compounds were used to determine their effect on the structure of the harvest of spring wheat under foliar treatment. Evaluating the effectiveness of foliar treatment with iron chelate compounds on the structure of the spring wheat harvest showed that the morpholinium iron chelate, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, had the greatest impact, increasing the number of grains per ear up to 45.1 pcs. (control 38.8), the mass of grain from a plant up to 1.72 g (control 1.45), and the weight of an ear up to 2.18 g (control 1.90). The most significant change in the length of the ear was facilitated by the experiment with a solution of the monoethanolamine compound, $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: increase of 0.57 cm relative to the control. The composition and structure of the iron(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonate hydrate $\text{FeH}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and its aminium derivatives were studied by IR spectroscopy, X-ray phase analysis and scanning electron microscopy.

Keywords: iron(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonate, organic amines, spring wheat, yield, structure, foliar treatment.

References

1. Anspok P.I. *Mikroudobreniya* [Microfertilizers]. Leningrad, Agropromizdat, 1990. 272 p.
2. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksy i kompleksony metallov* [Complexones and Metal Complexonates]. Moscow, Khimiya, 1988. 544 p.
3. Dyatlova N.M. [The Theoretical Basis of the Action of Complexones and their Application in the National Economy and Medicine]. *J. All-Union Chem. Soc. D.I. Mendeleev*. 1984, vol. 29, no. 3, pp. 7–20. (in Russ.)
4. Zhavoronkov N.M. [Kompleksy in Solving Problems of the Food Program of the USSR]. *J. All-Union Chem. Soc. D.I. Mendeleev*, 1984, vol. 29, no. 3, pp. 21–25.
5. Kabata-Pendias A. [Problems of Modern Biochemistry of Microelements], *Rus. Chem. J.*, 2005, vol. 49, no. 3, pp. 15–19. (in Russ.)
6. Karpova E.A. [The Role of Fertilizers in Microelement Cycles in Agroecosystems]. *Rus. Chem. J.*, 2005, vol. 49, no. 3, pp. 20–25. (in Russ.)

7. Deriglazova G.M., Mitrokhina O.A., Boeva N.N. [The Value of Foliar Treatment of Individual Trace Elements and Complex Micronutrients Crops]. *Agronomy*, 2011, no. 5, pp. 45–47. (in Russ.)
8. Titova E.M., Vnukova M.A. [Application of Water-Soluble Complex Fertilizers on Spring Wheat Crops]. *Vestnik OrelGAU*, 2011, no. 3, pp. 50–51. (in Russ.)
9. Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M., Arkhipova O.G., Rudomino M.V. [Organophosphorus Complexones]. *Rus. Chem. Rev.*, 1968, vol. 37, no. 7, pp. 1161–1191. (in Russ.)
10. Zolotukhina M.M., Krutikov V.I., Lavrent'ev A.N. [Diphosphonic Acid Derivatives: Synthesis and Biological Activity]. *Rus. Chem. Rev.*, 1993, vol. 62, no. 7, pp. 691–703. (in Russ.)
11. Kabachnik M.I., Lastovskij R.P., Medved' T.Ya., Medy'nzev V.V., Kolpakova I.D., Dyatlova N.M. [On the Complex-forming Properties of Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid in Aqueous Solutions]. *Dokl. Chem.*, 1967, vol. 177, no. 3, pp. 582–585. (in Russ.)
12. Bikhman B.I., Kireeva A.Yu., Urinovich E.M., Stroesku A.K., Gurevich M.Z., Dyatlova N.M. [The Study of Copper Ammonium Complex Hydroxyethylidenediphosphonic Acid]. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1978, vol. 23, no. 6, pp. 1589–1592. (in Russ.)
13. Vasil'ev V.P., Kozlovskij E.V., Serdyukov V.V. [Complexation of Fe^{3+} with Hydroxyethylidenediphosphonic Acid]. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1990, vol. 35, no. 2, pp. 373–376. (in Russ.)
14. Gorichev I.G., Artamonova I.V., Nifant'ev E.E., Zaben'kina E.O., Kurilkin V.V., Kishkina N.A. [Comparative Evaluation of the Effectiveness of the Action of Aqueous Solutions of EDTA and HEDP in the Dissolution of Magnetite]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 5, pp. 869–880. (in Russ.)
15. Pugin A.N., Kornev V.I. [Complexation of Iron(III) with Hydroxyethylidenediphosphonic Acid]. *Bul. Udmurt University*, 2012, no. 4, pp. 63–68. (in Russ.)
16. Devyatov F.V., Bogaty'irev O.V., Ignat'eva K.A. [Formation of Homo and Heteronuclear Complexes of 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid with Mn(II) and Fe(III) in Aqueous Solutions]. *Rus. Chem. Bul. Intern. Ed.*, 2018, no. 8, pp. 1369–1375. (in Russ.)
17. Marzinko K.A., Seyfullina I.I., Chabanenko E.A., D'yakonenko V.V., Shishkina S.V., Khristova N.M. Synthesis and Structure of Heterometallic Complexes of Germanium(IV) and [Cobalt(II) or Copper(II) with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid and 1,10-Phenanthroline]. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 3, pp. 189–195. (in Russ.)
18. Zolotareva N.V., Semenov V.V. [Water Soluble Double Potassium and Ammonium Salts of Iron(III) and Manganese(II) with Hydroxyethylidenediphosphonic Acid]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 4, pp. 637–641. (in Russ.)
19. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Baranov E.V., Titova V.I., Varlamova L.D., Geiger E.Yu., Korolenko I.D., Dabakhova E.V. [Preparation of Amorphous Water-Soluble Complexes of Biometals with (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid, 2-Aminoethanol, and 2-Amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 5, pp. 1116–1124. DOI: 10.1134/S1070363215050199. (in Russ.)
20. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Lazarev N.M., Petrov B.I., Varlamova L.D., Geiger E.Yu., Titova V.I., Razov E.N. [Water-soluble Cobalt Complexes with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid and 2-Aminoethanol]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 1, pp. 92–97. DOI: 10.1134/S1070363217010157. (in Russ.)
21. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Novikova O.V., Razov E.N., Kruglov A.V. [Preparation of Iron(II) Water-soluble Compounds Based on Iron(0), (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid, and Organic Amines]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 3, pp. 509–513. DOI 10.1134/S1070363218030180. (in Russ.)
22. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Novikova O.V., Kulikova T.I., Razov E.N., Kruglov A.V., Kotomina V.E., Geiger E.Yu., Varlamova L.D., Titova V.I., Korchenkina N.A., Sakov A.P. [Thermal Disproportionation of Manganese(II)bis(1-hydroxyethylidene)diphosphonate. Preparation and Properties of Lepidoid Structure with a Viskers of Manganese(II) (1-Hydroxyethylidene)diphosphonate-2-hydroxyethaneaminium. Agronomic Efficiency of Manganese(II) Complex with (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid]. *Rus. Chem. Bul. Intern. Ed.*, 2018, vol. 67, no. 2, pp. 336–344. (in Russ.)

23. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Razov E.N., Domrachev G.A. [Disproportionation of Manganese(II) (1-Hydroxyethylidene)diphosphonate in Reaction with 2-Aminoethanol]. *Dokl. Chem.*, 2017, vol. 475, no. 2, pp. 179–183. DOI: 10.7868/S0869565217240100. (in Russ.)

Received 6 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Получение водорастворимых хелатных соединений железа(II) и их использование в качестве микроудобрений. Влияние промоторов растворимости на структуру урожая яровой пшеницы при некорневой подкормке / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 5–16. DOI: 10.14529/chem190301

FOR CITATION

Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Syubaeva A.O., Kodočilova N.A., Geyger E.Yu., Razov E.N. Preparation of Water-Soluble Chelated Iron(II) Compounds and Their Use as Microfertilizers. Influence of Solubility Promoters on the Structure of Spring Wheat Harvest under Foliar Treatment. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 5–16. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190301

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЛЬВАТА 2,6-ПИРИДИНДИКАРБОКСИЛАТА БИС(ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ) С ТОЛУОЛОМ

Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой (мольное соотношение 1:1 или 2:1) в растворе толуола с выходом 72 % впервые синтезирован сольват 2,6-пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом (**1**), который представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 170 °С. Соединение охарактеризовано методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре имеется полоса поглощения карбонильной группы с частотой 1620 см⁻¹, смещенная в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектром исходной кислоты и справочным значением. По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения **1**: триклинная сингония, группа симметрии $P\bar{1}$; $a = 12,494(5)$, $b = 13,788(5)$; $c = 16,684(6)$ Å; $V = 2550.5(16)$ Å³; $Z = 2$; $\rho(\text{выч.}) = 1,455$ г/см³. В молекуле атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную в различной степени тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы CSb(1)O и CSb(2)O равны 178,41(10)° и 176,75(11)°, экваториальные углы CSb(1)C и CSb(2)C варьируют в интервалах 111,58(14)–125,24(13)° и 103,44(13)–146,5(11)°. Длины связей Sb(1,2)–O составляют 2,301(2), 2,310(2) Å. Экваториальные связи Sb(1,2)–C_{экв} (2,105(3)–2,112(3) Å и 2,140(3)–2,162(3) Å) короче, чем аксиальные связи Sb(1,2)–C_{акс} (2,177(3), 2,162(3) Å). Бидентатный характер связывания карбоксильных групп проявляется слабо (расстояние Sb(1)···O(2) составляет 3,263(4) Å), что подтверждается существенной разницей в значениях одинарных (C–O 1,288(3), 1,261(4) Å) и двойных связей (C=O 1,226(3), 1,236(4) Å). Атом азота пиридинового кольца координирует на атом сурьмы (расстояние Sb(2)···N составляет 2,947(3) Å).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В настоящее время установлены структуры нескольких десятков сурьмаорганических производных карбоновых кислот с алифатическими, ароматическими и элементоорганическими радикалами. Однако производные гетероциклических монокарбоновых кислот представлены только несколькими примерами [1–7]. Особенность строения сурьмаорганических производных, в состав которых входит гетероциклический лиганд, заключается в возможности дополнительной координации гетероатома на атом сурьмы с увеличением координационного числа последнего [5, 8–11]. О производных гетероциклических дикарбоновых кислот информация в литературе отсутствует.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами представляет определенный интерес, поскольку может приводить к продуктам различного строения. Первым сурьмаорганическим производным дикарбоновой кислоты был оксалат бис(тетрафенилсурьмы), полученный из оксалата серебра и бромида тетрафенилсурьмы [12]. При взаимодействии пентафенилсурьмы с рядом дикарбоновых кислот часто происходит замещение атомов водорода на фрагмент Ph₄Sb в двух карбоксильных группах с образованием карбоксилатов бис(тетрафенилсурьмы) [13], однако в реакции с янтарной кислотой кислый сукцинат тетрафенилсурьмы получить удалось [14]. В некоторых случаях наблюдалось декарбоксилирование одной из карбоксильных групп и образование карбоксилатов тетрафенилсурьмы [13]. Описаны сурьмаорганические производные дикарбоновых кислот,

представляющие собой 24-членные макроциклические соединения, содержащие два атома сурьмы, связанные между собой основаниями Шиффа, выполняющими мостиковую функцию [15].

В продолжение исследования сурьмаорганических производных дикарбоновых кислот нами изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой в толуоле и установлено строение продукта реакции.

Экспериментальная часть

Синтез сольвата 2,6 пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом (1). Смесь 250 мг (0,49 ммоль) пентафенилсурьмы и 44 мг (0,25 ммоль) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты в 5 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа, охлаждали до комнатной температуры. Раствор концентрировали. Получили 397 мг (72 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 170 °С (с разл). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3055, 2924, 2853, 2351, 2320, 1620, 1558, 1419, 1338, 1263, 1177, 1067, 997, 731, 691, 652, 459. Для $\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{NO}_4\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 66,5; Н 4,56.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** осуществлен с использованием автоматического четырехкружного дифрактометра D8 QUEST фирмы Bruker (Мо K_{α} излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программы SMART SAINT-Plus [16]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [17] и OLEX2 [18]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*.

Кристаллы соединения 1 бесцветные, призматические, триклинные, $\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{NO}_4\text{Sb}_2$, $M = 1117,54 \text{ г/моль}$; $a = 12,494(5)$, $b = 13,788(5)$, $c = 16,684(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,892(12)^\circ$, $\beta = 82,00(2)^\circ$, $\gamma = 63,943(15)^\circ$, $V = 2550,5(16) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 1,455 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$. Измерено всего 189414 отражений, 24897 независимых отражений, $\mu = 1,108 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расхожимости: $R_1 0,1748$ и $wR_2 0,1413$ (по всем рефлексам), $R_1 0,0582$ и $wR_2 0,1098$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Структуры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 1898863, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

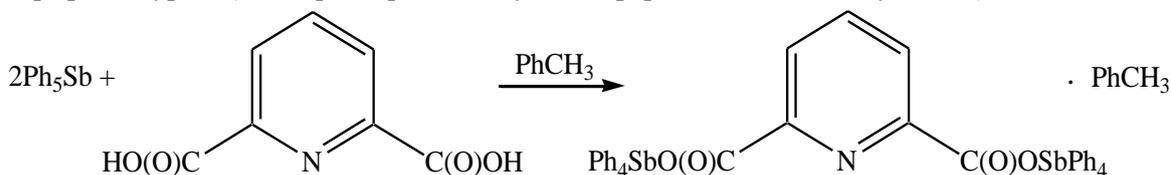
Геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы приведены в таблице.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре соединения **1**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Угол	$\omega, \text{ град.}$
Sb(1) – O(1)	2,301(2)	C(1)Sb(1)O(1)	178,41(10)
Sb(1) – C(11)	2,105(3)	C(11)Sb(1)C(31)	125,24(13)
Sb(1) – C(31)	2,112(3)	C(11)Sb(1)C(1)	96,88(13)
Sb(1) – C(1)	2,177(3)	C(11)Sb(1)C(21)	119,02(13)
Sb(1) – C(21)	2,109(3)	C(21)Sb(1)C(31)	111,58(14)
Sb(2) – O(3)	2,310(2)	C(21)Sb(1)C(1)	97,90(12)
Sb(2) – C(51)	2,134(3)	C(31)Sb(1)C(1)	95,61(14)
Sb(2) – C(61)	2,140(3)	C(51)Sb(2)C(61)	146,50(11)
Sb(2) – C(71)	2,162(3)	C(51)Sb(2)C(71)	97,63(12)
Sb(2) – C(81)	2,146(4)	C(51)Sb(2)C(81)	103,11(14)
O(1) – C(46)	1,288(3)	C(61)Sb(2)C(71)	98,89(12)
O(2) – C(46)	1,226(3)	C(61)Sb(2)C(81)	103,44(13)
O(3) – C(47)	1,261(4)	C(71)Sb(2)O(3)	176,75(11)
O(4) – C(47)	1,236(4)	C(81)Sb(2)C(71)	97,98(15)

Обсуждение результатов

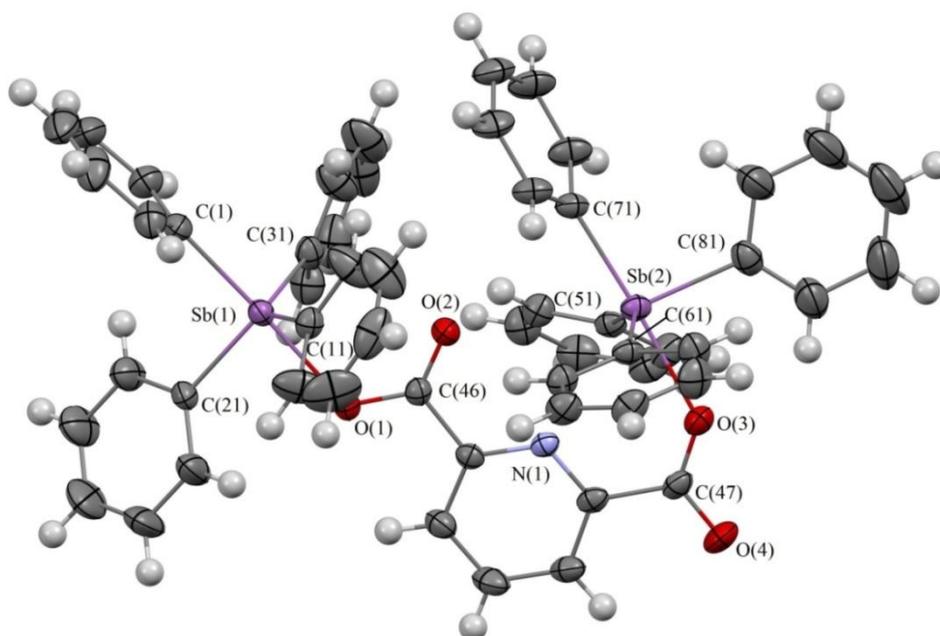
Установлено, что взаимодействие между пентафенилсурьмой и 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой в толуоле при нагревании протекает с замещением атомов водорода в двух карбоксильных группах, образуется биядерное соединение – 2,6-пиридиндикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы), который кристаллизуется в форме сольвата с толуолом (**1**):



Следует отметить, что строение продукта не зависело от соотношения реагентов, кислый 2,6-пиридиндикарбоксилат тетрафенилсурьмы не удалось выделить даже при проведении реакции при комнатной температуре и мольном соотношении 1:1.

В ИК-спектре соединения **1** полоса поглощения карбонильной группы при 1620 см^{-1} смещена в область низкочастотных колебаний по сравнению со справочными данными для карбоновых кислот ($1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ [19]) и значением в спектре никотиновой кислоты (1720 см^{-1} [20]). Полоса поглощения, соответствующая валентным и скелетным колебаниям пиридинового ядра, обнаружена при 1558 см^{-1} (полоса переменной интенсивности $\text{C}=\text{N}$ [19]). В спектре 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты поглощение карбонильной группы наблюдается в области 1701 см^{-1} , полоса поглощения пиридинового ядра соответствует значению 1607 см^{-1} .

По данным РСА, атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную в различной степени тригонально-бипирамидальную координацию (см. рисунок). В экваториальных положениях находятся три фенильных лиганда, в аксиальных – четвертый фенильный и мостиковый карбоксилатный лиганд. Атомы Sb(1) и Sb(2) выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенных фенильных лигандов на $0,249$ и $0,300\text{ \AA}$. Аксиальные углы $\text{O}(1)\text{Sb}(1)\text{C}_{\text{акс}}$ и $\text{O}(3)\text{Sb}(2)\text{C}_{\text{акс}}$ равны $178,41(10)^\circ$ и $176,75(11)^\circ$ соответственно. Суммы углов в экваториальных плоскостях Sb(1) и Sb(2) составляют $355,84(13)^\circ$ ($111,58(14)\text{--}125,24(13)^\circ$) и $353,05(13)^\circ$ ($103,44(13)\text{--}146,5(11)^\circ$). Углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{Sb}(1,2)\text{C}_{\text{экс}}$ изменяются в интервалах $95,61(14)\text{--}97,90(12)^\circ$ и $97,28(15)\text{--}98,89(12)^\circ$ соответственно. Аксиальные связи $\text{Sb}(1,2) - \text{C}_{\text{акс}}$ равны $2,177(3)$ и $2,162(3)\text{ \AA}$.



Строение соединения **1** (молекула сольватного толуола не показана)

Длины экваториальных связей $Sb(1,2) - C_{э\text{кв}}$ значительно различаются между собой и составляют 2,105(3)–2,112(3) Å и 2,134(3)–2,146(4) Å. Связи $Sb(1,2) - O(1,3)$ имеют близкие значения 2,301(2) и 2,310(2) Å. В молекуле карборанилдикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) аналогичные расстояния равны 2,275(3) и 2,364(3) Å [16], в молекуле 3-пиридинкарбоксилата тетрафенилсурьмы это расстояние короче и составляет 2,268(2) Å [2].

Внутримолекулярное взаимодействие атома сурьмы с атомом кислорода одной из карбонильных групп проявляется слабо (расстояние $Sb(1) \cdots O(2)$ составляет 3,263(4) Å), при этом имеет место внутримолекулярный контакт $Sb(2) \cdots N$ (2.947(3) Å). Аналогичный контакт наблюдается в *бис*(2-пиридинкарбоксилате) трифенилсурьмы (2,602(4) Å) [5].

В молекуле **1** не выровнены одинарные и двойные связи в карбоксильных группах (1,288(3), 1,226(3) и 1,261(4), 1,236(4) Å соответственно).

Структурная организация в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями $C=O \cdots H-C$ -типа.

Вывод

Таким образом, продуктом реакции пентафенилсурьмы с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой в толуоле независимо от мольного соотношения реагентов является 2,6-пиридиндикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы), в молекуле которого карбоксилатный лиганд выполняет мостиковую функцию. Атомы сурьмы структурно неэквивалентны: их координационные полиэдры искажены в разной степени, а дополнительные внутримолекулярные взаимодействия реализованы с разными атомами (карбонильным атомом кислорода и атомом азота пиридинового кольца).

Благодарности

Выражаем благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Литература

1. Синтез и строение ниацината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 234–237.
2. Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von Carbonsauren funfgliedriger Heterocyclen Kristall- und Molekulstruktur von $(C_6H_5)_3Sb(O_2C-2-C_4H_3S)_2$ und $(CH_3)_3Sb(O_2C-2-C_4H_3S)_2$ / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – Bd. 574. – P. 130–142. DOI: 10.1002/zaac.655740114.
3. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
4. Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsaure und 2-Pyridinlessigsure. Kristall- und Molekulstrukturen von $Ph_3Sb(O_2C-2-C_5H_4N)_2$ und $Me_3Sb(O_2CCH_2-2-C_5H_4N)_2$ / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1990. – Bd. 582. – P. 37–50. DOI: 10.1002/zaac.19905820107.
5. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S,N) Ligand / M. Chunlin, Z. Qingfu, S. Jiafeng et al. // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691. – P. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
6. Triorganoantimony(V) carboxylates: Synthesis, Characterization and Crystal structure of $Me_3Sb(O_2CC_3H_4N)_2 \cdot H_2O$ / K.R. Chaudhari, V.K. Jain, V.S. Sagoria et al. // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – P. 4926–4932. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.07.033.
7. Preut, H. The Further Geometry of Grain Boundaries in Hexagonal Close-packed Metals / H. Preut, M. Domagala, F. Huber // Acta Crystallogr. – 1987. – B43. – P. 416–422. DOI: 10.1107/S0108768187097568.
8. Synthesis, characterization and crystal structures of tri- and tetraphenylantimony(V) compounds containing arylcarbonyloxy moiety / L. Quan, H. Yin, J. Cui et al. // J. Organomet. chem. – 2009. – V. 694. – P. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.

9. Schmidbaur, H. Synthese, Struktur und Sb-Mosbauer-Spektren Kovalenter und Tetraorganoantimon(V) Verbindungen / H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahra, F.E. Wagner // Z. Naturforsch. – 1983. – Bd. 38B. – P. 1477–1483.

10. Synthesis of Two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine N-Oxides: Crystal Structure of Tetraphenylantimony (2-Mercapto-Pyridine N-oxide) / G.M. Arvanitis, M.E. Berardini, T.B. Acton et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 1993. – Vol. 82. – P. 127–135. DOI: 10.1007/BF01666088.

11. Formation and Structure of Cyclic Five-Coordinated Antimony Derivatives. The First Square-pyramidal Geometry for a Bicyclic Stiborane / R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar et al. // Inorg. Chem. – 1987. – V. 26, № 1. – P. 157–163

12. Millington, P.L. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of [SbPh₄][SbPh₂(ox)₂], [SbPh₃(OMe)]₂ox and (SbPh₄)₂ox / P.L. Millington, D.B. Sowerby // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992, № 7. – P. 1199–1204.

13. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanov et al. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.

14. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 7. – С. 139–141.

15. Highly Symmetrical 24-membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing two Terminal Carboxyl Groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // Inorg. Chem. Communications. – 2011. – V. 14, № 10. – P. 1616–1621. DOI:10.1016/j.inoche.2011.06.023.

16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

17. 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.

18. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

19. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

20. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: учеб. пособие для сельскохозяйственных вузов / И.И. Грандберг. – М.: Высш. школа, 1978. – 225 с.

Губанова Юлия Олеговна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ulchik_7757@mail.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Поступила в редакцию 29 апреля 2019 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *BIS*(TETRAPHENYLANTIMONY) 2,6-PYRIDINEDICARBOXYLATE TOLUENE SOLVATE

Yu.O. Gubanova, ulchik_7757@mail.ru

O.K. Sharutina, sharutinaok@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

At interaction of pentaphenylantimony with 2,6-pyridinedicarboxylic acid (mole ratio 1:1 or 2:1) in a toluene solution, *bis*(tetraphenylantimony) 2,6-pyridinedicarboxylate toluene solvate (1) has been obtained for the first time (yield 72%, colorless crystals, m.p. 170 °C). The compound 1 has been characterized by IR-spectroscopy, elemental and X-ray analysis. The absorption band of a carbonyl group with the frequency 1620 cm⁻¹ is present in the IR-spectrum, shifting towards the area of low-frequency oscillations in comparison with the spectrum of the acid (1701 cm⁻¹). According to the data of X-ray analysis the unit cell crystallographic parameters of compound 1: triclinic syngony, the symmetry group P; a = 12.494(5), b = 13.788(5); c = 16.684(6) Å; V = 2550.5(16) Å³; Z = 2; ρ(calc.) = 1.455 g/cm³. The Sb(1) and Sb(2) atoms in a molecule have a distorted trigonal-bipyramidal coordination in different degrees. The CSb(1)O and CSb(2)O axial angles equal 178.41(10)° and 176.75(11)°, the CSb(1)C and CSb(2)C equatorial angles vary in the ranges 111.58(14)–125.24(13)° and 103.44(13)–146.5(11)°. The Sb(1,2)–O bond lengths equal 2.301(2), 2.310(2) Å. The Sb(1,2)–Ceqv equatorial bonds (2.105(3)–2.112(3) Å and 2.140(3)–2.162(3) Å) are shorter than the Sb(1,2)–Cax axial one (2.177(3), 2.162(3) Å). The bidentate binding of carboxylate ligands is weak (the distance Sb(1)⋯O(2) equals 3,263(4) Å) it has been proved by significant difference in the lengths of single (C–O 1.288(3), 1.261(4) Å) and double bonds (C=O 1.226(3), 1.236(4) Å) in the carboxylate groups. The pyridine ring nitrogen atom coordinates to the antimony atom (the distance Sb(2)⋯N equals 2.947(3) Å).

Keywords: pentaphenylantimony, 2,6-pyridinedicarboxylic acid, structure, X-ray analysis.

References

1. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Popov D.Yu. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nicotinate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004, vol. 74, no. 2, pp. 207–211.
2. Domagala M., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate Von Carbonsauren Funfgliedriger Heterocyclen Kristall- und Molekulstruktur von (C₆H₅)₃Sb(O₂C-2-C₄H₃S)₂ und (CH₃)₃Sb(O₂C-2-C₄H₃S)₂. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1989, bd. 574, pp. 130–142. DOI: 10.1002/zaac.655740114.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Zhidkov V.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Triarylantimony Dicarboxylates Ar₃Sb[OC(O)R]₂ (Ar = Ph, p-Tol; R = 2-C₄H₃O, 3-C₅H₄N): Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no 10, pp. 694–702. DOI: 10.1023/A:1026020032214.
4. Domagala M., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsaure und 2-Pyridinlessigsaeure. Kristall- und Molekulstrukturen von Ph₃Sb(O₂C-2-C₅H₄N)₂ und Me₃Sb(O₂CCH₂-2-C₅H₄N)₂. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1990, bd. 582, pp. 37–50. DOI: 10.1002/zaac.19905820107.
5. Chunlin M., Qingfu Z., Jiafeng S., Rufen Z. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes With Heterocyclic (S,N) Ligand. *J. Organomet. Chem.* 2006, vol. 691, pp. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
6. Chaudhari K.R., Jain V.K., Sagoria V.S., Tieking E.R.T. Triorganoantimony(V) Carboxilates: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Me₃Sb(O₂C-C₃H₄N)₂·H₂O. *J. Organomet. Chem.*, 2007., vol. 692., pp. 4926–4932. DOI: 10.1107/S0108768187097568.
7. Preut H., Domagala M., Huber F. The Further Geometry of Grain Boundaries in Hexagonal Close-Packed Metals. *Acta Crystallogr.*, 1987, B 43, pp. 416–422. DOI: 10.1107/S0108768187097568.

8. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Wang D. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694., pp. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040
9. Schmidbaur H., Milewski-Mahra B., Wagner F.E. Synthese Struktur und Sb-Mosbauer-Spektren kovalenter und Tetraorganoantimon(V) Verbindungen. 1983, vol. 38B., pp. 1477–1483.
10. Arvanitis G.M., Berardini M.E., Acton T.B., Dumas P.E. Synthesis of two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine N-oxides: Crystal Structure of Tetraphenylantimony(2-mercapto-pyridine N-oxide). *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1993, vol. 82, pp. 127–135. DOI: 10.1007/BF01666088.
11. Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V., Holmes J.M. Formation and Structure of Cyclic Five-Coordinated Antimony Derivatives. The First Squarepyramidal Geometry for a Bicyclic Stiborane. *Inorg. Chem.*, 1987, vol. 26, no 1, pp. 157–163.
12. Millington P.L., Sowerby D.B. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[SbPh_4][SbPh_2(ox)_2]$, $[SbPh_3(OMe)]_2ox$ and $(SbPh_4)_2ox$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, no. 7, pp. 1199–1204.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 798, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Succinate]. *Butlerov Communications*, 2014, vol. 39, no. 7, pp. 139–141. (in Russ.).
15. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed From Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups. *Inorg. Chem. Communications.*, 2011, vol. 14, no. 10, pp. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. 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.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. of Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
19. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012. 55 p.
20. Grandberg I.I. *Prakticheskie raboty i seminarskie zanyatiya po organicheskoy khimii Uchebnoe posobie dlya sel'skokhozyaystvennykh vuzov* [Practical Classes and Seminars on Organic Chemistry: Training Materials for Agricultural Universities]. Moscow: High School, 1978. 225 p.

Received 29 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Губанова, Ю.О. Синтез и строение сольвата 2,6-пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 17–23. DOI: 10.14529/chem190302

FOR CITATION

Gubanova Yu.O., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bis(Tetraphenylantimony) 2,6-Pyridinedicarboxylate Toluene Solvate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 17–23. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190302

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Д.А. Винник¹, Е.А. Трофимов¹, В.Е. Живулин¹,
О.В. Зайцева², Т.А. Жильцова², Д.В. Репин¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте,
г. Златоуст, Россия

В рамках выполнения проекта по созданию высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой магнетоплюмбита проанализированы химические составы, кристаллическая структура и условия образования получающихся в качестве побочных продуктов или результатов неудачных экспериментов многокомпонентных кристаллов со структурой шпинели, включая кристаллы, состав которых ранее не был описан в литературе. Определён перечень химических элементов, которые могут быть основными компонентами фаз с такого рода структурой. В частности, установлено, что состав полученных кристаллов шпинели может быть выражен брутто-формулами $(\text{Ni,Co,Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Fe,Ti,Ga,Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Ti,V,Ga,Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$. При этом Ba, Sr, Ca, K, Pb, La и Bi в таких фазах могут присутствовать в качестве минорных примесей. Их добавление, вероятно, не сказывается заметным образом на стабилизации получаемой фазы со шпинельной структуры. Растворимость индия In, судя по полученным данным, в твёрдых растворах такого рода может быть ограниченной.

Сделаны представляющие практический интерес важные выводы об условиях, которые необходимо выполнять в процессе выращивания из высокоэнтропийных расплавов. В частности, показано, что при выращивании монокристаллов из расплава следует учитывать необходимость дополнительного его окисления по сравнению с уровнем, который могут обеспечить сам состав расплава и атмосфера воздуха, в которой проводились эксперименты. Это связано с тем, что увеличение температуры синтеза (в частности, с 1400 до 1600 °С) приводит к ситуации, когда большая доля атомов железа и марганца восстанавливается до степени окисления +2, что способствует образованию больших количеств октаэдрической фазы и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой магнетоплюмбита.

Ключевые слова: высокоэнтропийные кристаллы со структурой шпинели, экспериментальное получение, состав, влияние температуры.

Введение

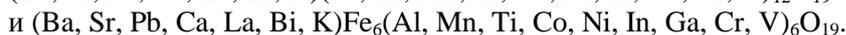
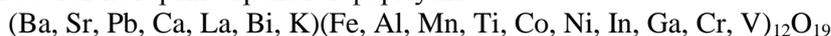
Проводимые нашим коллективом работы по созданию высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой магнетоплюмбита [1–2], с одной стороны, лежат в русле актуальных в настоящее время [3] работ по получению замещенных кристаллов на основе гексаферритов бария, стронция и свинца (наш коллектив успешно занимается этим на протяжении ряда лет [4–8]), а с другой стороны – опираются на опыт синтеза высокоэнтропийных фаз разного рода [9–23] – направление науки о материалах, активно развивающееся в последние годы. Исследования позволили не только определить условия возможного синтеза такого рода фаз, но и обнаружить, что в определенных условиях высокотемпературный синтез (как твердофазный, так и в условиях образования расплава) приводит к образованию не только фаз со структурой магнетоплюмбита (гексаферрита М-типа), но и заметного количества кристаллов октаэдрической формы, состав которых позволяет предположить, что они имеют структуру, подобную структуре шпинели, обобщенную химическую формулу которой можно выразить следующим образом: AB_2O_4 .

Целью настоящего исследования стал анализ состава полученных в процессе работы кристаллов и условий образования таких кристаллов. Полученная информация, с одной стороны,

должна быть полезна с точки зрения возможности предотвращения образования такого рода фаз при синтезе высокоэнтропийных гексаферритов. С другой стороны, сами эти фазы как минимум являются многокомпонентными. Вероятно, их можно отнести к высокоэнтропийным. Поэтому их исследование будет полезно с точки зрения получения новых данных о шпинельных фазах такого рода [22–23].

Методика исследования и его результаты

Для получения высокоэнтропийных фаз использовали смеси, качественный и количественный состав которых отражают формулы:



Следует учитывать, что набор элементов, входящих в состав исследуемых систем, и количества компонентов шихты, был подобран исходя из соображений необходимости получения структуры вида $AB_{12}O_{19}$ (структура магнетоплюмбита), где в качестве элементов «А», помимо Ba, Sr и Pb (элементов, которые наиболее часто выступают в роли катионов при образовании гексаферритной структуры), изучали возможности использования Ca, а также трехвалентных La и Bi в сочетании с K, который для этих двух элементов может компенсировать как избыток положительного заряда, так и отчасти разницу в ионных радиусах. В качестве элементов «В», помимо Fe(III), а также Al, Mn и Ti (элементов, для которых экспериментально доказана возможность довольно глубокой степени замещения их атомами атомов Fe в структуре гексаферрита), рассматривали возможности использования электронных аналогов алюминия – In, Ga, а также элементов, которые близки по размеру атомов и некоторым химическим характеристикам железу, марганцу и титану – Co, Ni, Cr, V.

В представленных составах высокоэнтропийными должны быть как подрешетки, образованные элементами «А», так и подрешетки, образованные элементами «В».

Количественный состав шихты для синтеза образцов (представленный в табл. 1) рассчитан исходя из необходимости максимизации величины конфигурационной энтропии смешения, т. е. таким образом, чтобы мольные доли элементов, взятых в скобки в приведенных выше формулах, в рамках одной пары скобок были близки. При этом во втором составе половину атомов вида «В» составляли атомы железа, а вторая половина состоит из других элементов в концентрациях, достаточно близких к эквимолярным.

Таблица 1
Исследованные системы и составы, использованные для синтеза образцов (мас. %)

Состав	[BaCO ₃]	[PbO]	[SrCO ₃]	[CaO]	[K ₂ CO ₃]
1	3,386	3,830	2,533	0,962	1,186
2	3,834	4,336	2,868	1,089	1,342
[La ₂ O ₃]	[Bi ₂ O ₃]	[Fe ₂ O ₃]	[Al ₂ O ₃]	[Mn ₂ O ₃]	[NiO]
1,398	1,999	8,221	5,249	8,127	7,690
1,582	2,263	46,534	2,971	4,600	3,483
[TiO ₂]	[In ₂ O ₃]	[Ga ₂ O ₃]	[Cr ₂ O ₃]	[CoO]	[V ₂ O ₅]
8,223	14,292	9,649	7,824	7,715	7,716
3,724	6,472	4,370	3,543	3,494	3,494

В попытках синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой магнетоплюмбита использовали два подхода. Первый подход включал в себя твердофазный синтез в атмосфере воздуха при температуре 1400 °С в течение 5 часов. Во втором случае образцы расплавлялись в индукционной печи в алундовых тиглях при температуре 1590 °С, а затем охлаждались на воздухе.

Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Также осуществлялся рентгенофазовый анализ образцов.

Физическая химия

Во всех полученных и исследованных таким образом образцах, помимо иных фаз (включая гексаферритную многокомпонентную фазу для твердофазного образца состава 2), обнаружены кристаллы октаэдрической формы (рис. 1–2), представление о химическом составе которых дают данные, приведенные в табл. 2. Экспериментальные дифрактограммы, а также литературные сведения представлены на рис. 3.

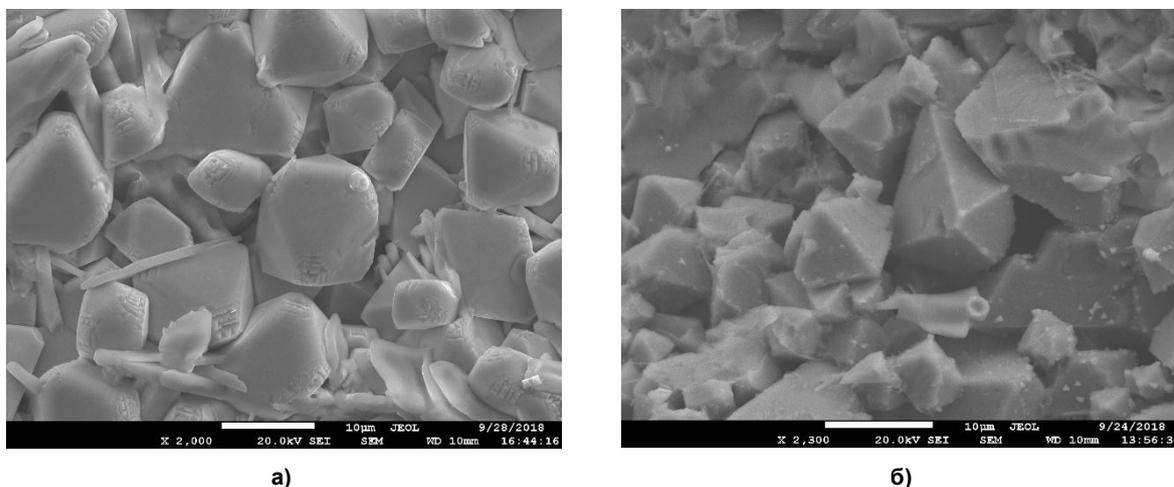


Рис. 1. Микрофотография октаэдрических кристаллов в образце состава 1: а – полученного твердофазным спеканием; б – полученного из расплава

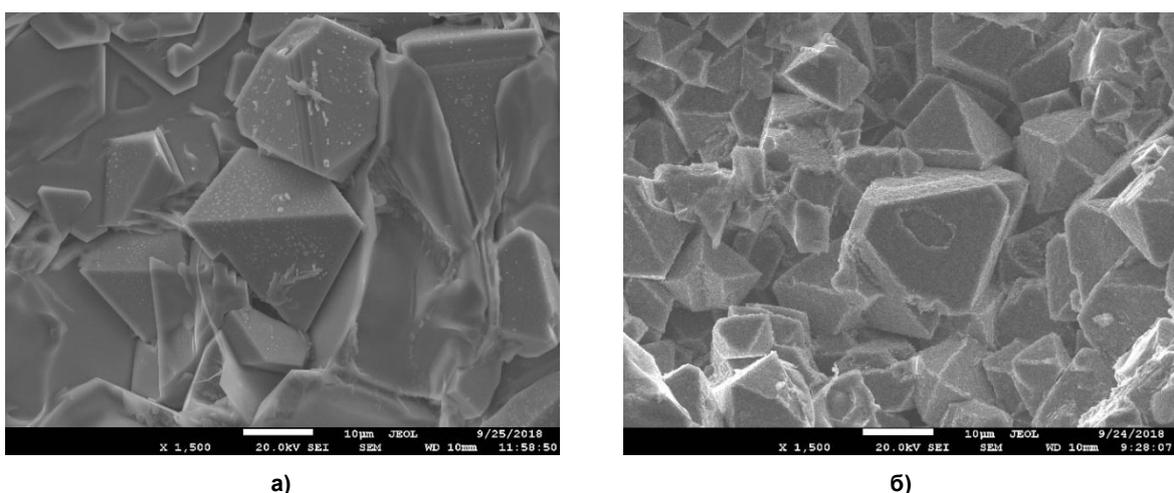


Рис. 2. Микрофотография октаэдрических кристаллов в образце состава 2: а – полученного твердофазным спеканием; б – полученного из расплава

Таблица 2

Состав (ат. %) октаэдрических кристаллов в полученных образцах

Элемент	Значение	Кристалл 1		Кристалл 2	
		твердофазный	из расплава	твердофазный	из расплава
[K]	среднее	0,131429	0,081667	0,215	0,062
	max	0,67	0,3	0,73	0,2
	min	0	0	0	0
[Ca]	среднее	0,165714	0,060833	0,18	0,159
	max	0,44	0,11	0,36	0,46
	min	0	0,02	0,01	0
[Sr]	среднее	0,111429	0,041667	0,22	0,101
	max	0,22	0,17	0,37	0,35
	min	0	0	0	0,44

Окончание табл. 2

Элемент	Значение	Кристалл 1		Кристалл 2	
		твердофазный	из расплава	твердофазный	из расплава
[Ba]	среднее	0,232857	0,265833	0,096667	0,14
	max	0,63	0,69	0,31	0,36
	min	0	0,05	0	0,07
[Pb]	среднее	0,084286	0,0225	0,021667	0,02
	max	0,18	0,06	0,06	0,08
	min	0	0	0	0
[Ni]	среднее	5,644286	1,0725	4,846667	0,348
	max	7,48	2,32	7,49	0,63
	min	3,63	0,69	2,88	7,6
[Co]	среднее	6,04143	4,52167	4,665	0,753
	max	7,22	5,38	6,29	1,16
	min	5,03	3,64	2,95	0,44
[Mn]	среднее	5,14	5,795833	4,983333	1,129
	max	6,35	6,59	7,67	1,39
	min	4,11	4,79	3,29	0,85
[Fe]	среднее	5,85429	5,34833	24,695	9,544
	max	7,64	6,18	36,92	10,83
	min	3,91	4,43	17,73	7,6
[Al]	среднее	5,74571	7,57583	1,66167	24,389
	max	7,02	8,4	2,94	26,66
	min	4,65	6,53	0,77	21,7
[Cr]	среднее	4,55	7,21333	0,71667	0,091
	max	5,69	8,91	0,87	0,27
	min	3,16	5,96	0,48	0
[Ga]	среднее	4,31571	5,135	1,80167	0,601
	max	5,33	6,01	2,76	1,13
	min	3,13	3,96	0,89	0
[In]	среднее	0,69	0,41917	0,835	0,116
	max	0,89	0,91	1,2	0,29
	min	0,51	0,16	0,34	0
[La]	среднее	0,19571	0,07583	0,035	0,116
	max	0,64	0,15	0,09	0,31
	min	0	0	0	0
[Bi]	среднее	0,00714	0,03417	0,065	0,023
	max	0,05	0,15	0,24	0,11
	min	0	0	0	0
[Ti]	среднее	1,59714	2,31083	0,27333	0,416
	max	2,19	3,48	0,58	0,97
	min	0,53	1,51	0	0,09
[V]	среднее	0,35714	3,82417	0,095	0,717
	max	0,73	4,47	0,33	1,03
	min	0	3,1	0	0,52
[O]	среднее	59,14	56,1992	54,5883	61,272
	max	66,9	61,2	67,08	65,46
	min	52,92	50,81	35,77	57,82
$\frac{\sum[A] + \sum[B]}{\sum[A]} =$		3,292471	7,219638	4,432081	24,46304

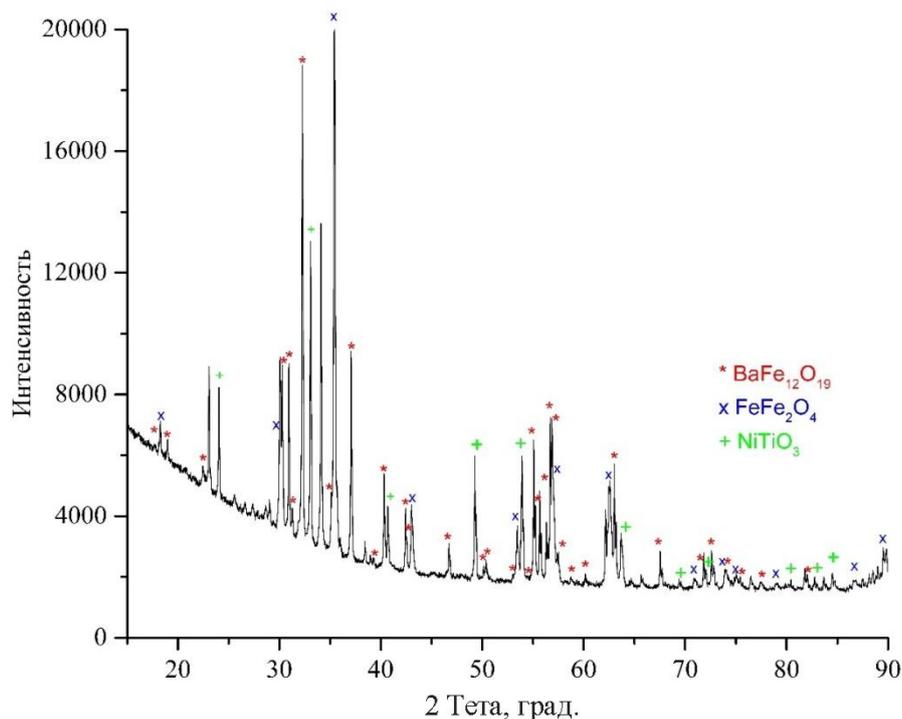


Рис. 3. Экспериментальная дифрактограмма образца, спеченного методом твердофазного синтеза состава 1

Обсуждение результатов работы

При обработке полученных результатов в группу А были отнесены металлы, которые в исходных веществах шихты проявляют степени окисления +1 и +2. В группу В объединены элементы, которые проявляют степени окисления +3 и выше. Вне групп находится кислород. В шпинельной фазе можно было ожидать, что отношение общего количества атомов металла к количеству металлов группы А будет равно 3 (согласно формуле AB_2O_4). В исследованных составах близкое к этому отношению наблюдается только у первого образца (нижняя строка табл. 2). Очевидно, это связано с тем, что заметная доля элементов со степенью окисления +3 и больше в условиях эксперимента восстанавливается до степени окисления +2. Вероятно, это происходит прежде всего с атомами железа и марганца.

Анализ полученных результатов позволяет говорить о возможности получения высокоэнтропийных кристаллов со структурой шпинели, состав которых (наряду с другими, ранее описанными в литературе) может быть выражен формулами $(Ni,Co,Mn^{2+})(Al,Cr,Fe,Ti,Ga,Mn^{3+})_2O_4$ (первый образец, полученный твердофазным спеканием шихты состава 1) и $(Co,Fe^{2+},Mn^{2+})(Al,Cr,Ti,V,Ga,Fe^{3+},Mn^{3+})_2O_4$ (второй образец, полученный кристаллизацией расплава шихты состава 1).

Ba, Sr, Ca, K, Pb, La и Bi в таких фазах могут присутствовать в качестве минорных примесей, которые, по-видимому, не оказывают влияния на стабилизацию полученной шпинельной структуры. Растворимость In, судя по полученным данным, в твердых растворах такого рода может быть ограниченной.

Микрокристаллы шпинели, обнаруженные в образцах, полученных из шихты состава 2, хотя и являются многокомпонентными, характеризуются преобладанием одного или двух элементов в каждой из подрешеток (А и В), и поэтому не могут быть названы высокоэнтропийными.

Представленные результаты демонстрируют следующие важные с точки зрения разработки технологии выращивания крупных кристаллов высокоэнтропийных гексаферритов обстоятельства.

1. Увеличение температуры синтеза (в частности, с 1400 до 1600 °С) приводит к тому, что значительная доля атомов железа и марганца восстанавливается до Fe^{+2} и Mn^{+2} соответственно, что способствует образованию больших количеств октаэдрической фазы и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой магнетоплюмбита. Рассматривая возможность выращивания монокристаллов из расплава следует учитывать необходимость допол-

нительного его окисления по сравнению с уровнем, который может обеспечить сам состав расплава и атмосфера воздуха, в которой проводились эксперименты.

2. При планировании экспериментов по выращиванию высокоэнтропийных монокристаллов со структурой магнетоплюмбита следует учитывать, что использование корунда в качестве материала тигля может приводить к повышению содержания алюминия в полученных кристаллах.

Заключение

В ходе работы показана возможность получения в условиях экспериментов высокоэнтропийных кристаллов со структурой шпинели, включая кристаллы, состав которых ранее не был представлен в литературе. Определен перечень элементов, которые могут быть основными компонентами такого рода фаз. Сделаны практически важные выводы об условиях, которые необходимо выполнять в процессе выращивания высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита из расплавов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10049).

Литература/References

1. Vinnik D., Zhivulin V., Trofimov E., Starikov A., Zherebtsov D., Zaitseva O., Gudkova S., Klygach D., Vakhitov M., Taskaev S., Sander E., Sherstyuk D., Trukhanov A. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 4, 559 p.
2. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Starikov A.Yu., Zherebtsov D.A., Kirsanova A.A., Häfner M., Niewa R. High-entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221 (принято в печать).
3. Pullar R.C. Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, pp. 1191–1334.
4. Vinnik D.A., Ustinova I.A., Ustinov A.B., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Zabeivorota N.S., Mikhailov G.G., Niewa R. Millimeter-wave Characterization of Aluminum Substituted Barium Lead Hexaferrite Single Crystals Grown from PbO–B₂O₃ Flux. *Ceramics International*, 2017, vol. 17, pp. 15800–15804.
5. Vinnik D.A., Ustinov A.B., Zherebtsov D.A., Vitko V.V., Gudkova S.A., Zakharchuk I., Lähderanta E., Niewa R. Structural and Millimeter-wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 12728–12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105.
6. Nemrava S., Vinnik D.A., Hu Z., Valldor M., Kuo C.Y., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Chen C.-T., Tjeng L.H., Niewa R. Three Oxidation States of Manganese in the Barium Hexaferrite BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 56, pp. 3861–3866. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02688.
7. Vinnik D.A., Klygach D.S., Zhivulin V.E., Malkin A.I., Vakhitov M.G., Gudkova S.A., Galimov D.M., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Knyazev N.S., Atuchin V.V., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V. Electromagnetic properties of BaFe₁₂O₁₉:Ti at centimeter wavelengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 755, pp. 177–183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.315.
8. Vinnik D.A., Tarasova A.Yu., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Galimov D.M., Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Nemrava S., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from Various Growth Techniques. *Materials*, 2017, vol. 10, p. 578. DOI: 10.3390/ma10060578.
9. Pogrebnayak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The Structure and Properties of High-entropy Alloys and Nitride Coatings Based on Them. *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, pp. 1027–1061. DOI: 10.1070/RCR4407.
10. Lin M.-I., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of Structure and Properties of Multi-Component (AlCrTaTiZr)O_x Films. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, pp. 2732–2737. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.142.
11. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, 8485 p. DOI: 10.1038/ncomms9485.

12. Berardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. Room Temperature Lithium Superionic Conductivity in High Entropy Oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D.
13. Rak Zs., Rost C.M., Lim M., Sarker P., Toher C., Curtarolo S., Maria J.-P., Brenner D.W. Charge Compensation and Electrostatic Transferability in Three Entropy-Stabilized Oxides: Results from Density Functional Theory Calculations. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, p. 095105. DOI: 10.1063/1.4962135.
14. Rost C.M., Rak Z., Brenner D.W., Maria J.-P. [Local Structure of the $Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xO(x=0.2)$ Entropy-Stabilized Oxide: An EXAFS Study]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756.
15. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoë N. Controlled Jahn-Teller Distortion in (MgCoNiCuZn)O-Based High Entropy Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 704, pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.
16. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S.S., Hahn H., Djenadic R.R. Multi-component Equiatomic Rare Earth Oxides with Narrow Band Gap and Associated Praseodymium Multivalency. *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, pp. 12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
17. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho Ch., Botros M., Chakravadhanula V.S.K., Kübel Ch., Bhattacharya S.S., Gandhi A.S., Hahn H. Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides. *Materials Research Letters*, 2017, vol. 5, pp. 102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433.
18. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scripta Materialia*, 2018, vol. 142, pp. 116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
19. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein Ch., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilized Perovskite Type Oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 2318–2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058.
20. Meisenheimer P.B., Kratořil T.J., Heron J.T. Giant Enhancement of Exchange Coupling in Entropy-Stabilized Oxide Heterostructures. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 13344 p. DOI: 10.1038/s41598-017-13810-5.
21. Anand G., Wynn A.P., Handley Ch.M., Freeman C.L. Phase Stability and Distortion in High-Entropy Oxides. *Acta Materialia*, 2018, vol. 146, pp. 119–125. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.12.037.
22. Tsau Ch.-H., Hwang Zh.-Y., Chen S.-K. The Microstructures and Electrical Resistivity of (Al, Cr, Ti)FeCoNiO_x High-Entropy Alloy Oxide Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 2015, pp. 1–6. DOI: 10.1155/2015/353140.
23. Dąbrowa J., Stygar M., Mięka A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters*, 2018, vol. 216, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru.

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: trofimovea@susu.ru.

Живулин Владимир Евгеньевич – старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru.

Зайцева Ольга Владимировна – аспирант, ассистент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: nikonovaolga90@gmail.com.

Жильцова Татьяна Анатольевна – старший преподаватель кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: zhiltcovata@susu.ru.

Репин Дмитрий Викторович – студент, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dmutruu.nagubator@gmail.com.

Поступила в редакцию 22 апреля 2019 г.

FORMATION OF HIGH-ENTROPY OCTAHEDRAL CRYSTALS IN MULTICOMPONENT OXIDE SYSTEMS

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru

E.A. Trofimov¹, trofimovea@susu.ru

V.E. Zhivulin¹, zhivulinve@mail.ru,

O.V. Zaitseva², nikonovaolga90@gmail.com

T.A. Zhiltcova², zhiltcovata@susu.ru

D.V. Repin¹, dmutruu.nagubator@gmail.com

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

In the context of the project covering formation of high-entropy crystal phases with the magnetoplumbite structure the chemical composition, crystal structure, and formation conditions have been analyzed for multicomponent crystals with the spinel structure, obtained as by-products or experiment failures, including crystals with the composition not described in the literature previously. The list of chemical elements, which can be major components of phases with such structures, has been determined. Specifically, it has been found that the composition of the obtained spinel crystals can be expressed by the empirical formulas $(\text{Ni,Co,Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Fe,Ti,Ga,Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ and $(\text{Co,Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Ti,V,Ga,Fe}^{3+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$. At that Ba, Sr, Ca, K, Pb, La, and Bi in such phases can exist in the form of minor admixtures; their addition in all probability does not affect stabilization of the spinel-structured phase. Solubility of indium, In, judging from the obtained data, in solid solutions of the described kind can be limited.

Important conclusions of great practical significance have been made, concerning the conditions to be created in the process of crystal growing from high-entropy melts. In particular, it has been shown that allowance must be made for additional oxidation during growing a monocrystal from a melt, compared to the level that can be ensured from the composition of the melt and the air atmosphere, in which the experiments were carried out. It is related to the fact that increasing synthesis temperature (specifically, from 1400 to 1600 °C) leads to reduction of the greater part of iron and manganese atoms to oxidation number +2, which favors formation of octahedral phase in great quantities and has a negative impact on formation of crystals with the magnetoplumbite structure.

Keywords: high-entropy crystals with spinel structure, experimental preparation, composition, temperature effect.

Received 22 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Образование высокоэнтропийных октаэдрических кристаллов в многокомпонентных оксидных системах / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 24–31. DOI: 10.14529/chem190303

FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Zhiltcova T.A., Repin D.V. Formation of High-Entropy Octahedral Crystals in Multicomponent Oxide Systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 24–31. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190303

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА В СИСТЕМЕ $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Д.А. Винник¹, Е.А. Трофимов¹, В.Е. Живулин¹, О.В. Зайцева²,
А.Ю. Стариков¹, Т.А. Жильцова², Ю.Д. Савина¹, С.А. Гудкова¹,
Д.А. Жеребцов¹, Д.А. Попова¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоуст,
г. Златоуст, Россия

Проводимая в рамках работ по изучению возможности получения поликомпонентных оксидных фаз, характеризующихся высоким значением конфигурационной энтропии смешения, настоящая работа направлена на исследование возможности получения методом твердофазного синтеза поликомпонентной фазы со структурой магнетопломбита в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Шихта для синтеза образцов соответствовала формулам: $\text{BaFe}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_4\text{Ti}_{1,6}\text{Al}_{1,6}\text{In}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$.

Для экспериментов использовали следующие реактивы: BaCO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 – с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.».

Исследование образцов, полученных спеканием предварительно измельченной и тщательно перемешанной многокомпонентной шихты при 1350 °С в течение 5 часов в атмосфере воздуха, методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа продемонстрировало возможность образования микрокристаллов требуемого состава и структуры. Полученные данные показывают, что стабильная многокомпонентная кристаллическая структура типа магнетопломбита может быть получена в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ даже в случае, если величина конфигурационной энтропии смешения в рамках подрешетки, образованной Fe, Ti, Al, In, Ga и Cr, несколько меньше 1,5R.

Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может быть описан формулами: $\text{BaFe}_{2,70}\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{1,69}\text{In}_{1,61}\text{Ga}_{2,66}\text{Cr}_{2,67}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{4,56}\text{Ti}_{0,86}\text{Al}_{1,66}\text{In}_{1,27}\text{Ga}_{1,94}\text{Cr}_{1,71}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{6,06}\text{Ti}_{1,08}\text{Al}_{1,20}\text{In}_{1,16}\text{Ga}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_{19}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля титана не переходит в состав высокоэнтропийной фазы. Это необходимо учесть в ходе последующих экспериментальных работ по созданию гомогенных образцов синтезированных фаз, необходимых для исследования их электрических и магнитных характеристик.

Ключевые слова: высокоэнтропийные оксиды, состав, структура магнетопломбита, твердофазный синтез.

Введение

С начала XXI века в науке о материалах одним из актуальных является направление, связанное с разработкой и применением высокоэнтропийных систем [1, 2]. Чаще всего речь идет о высокоэнтропийных металлических сплавах, однако и в направлении изучения неметаллических высокоэнтропийных систем в последние годы достигнуты значительные успехи.

Примером могут служить работы, описывающие результаты исследований, направленных на получение и изучение свойств оксидных высокоэнтропийных систем [3–12]. В ходе проведенных ранее работ внимание исследователей в первую очередь привлекалось к простым оксидным системам, образованным двухвалентными металлами (Mg, Co, Ni, Cu, Zn, например, в работах [5, 8, 9]) или трехвалентными металлами [10, 11]. Наряду с этим ведутся исследования, посвященные созданию и изучению высокоэнтропийных оксидных систем с более сложной кристаллической структурой.

Авторами работы [13] получены тонкие пленки, состав которых соответствует формуле $(\text{Al,Cr,Ti})\text{FeCoNiO}_x$. Такие пленки имеют более сложную кристаллическую структуру, чем системы, образованные только оксидами трехвалентных или двухвалентных металлов. В работе [14]

получена высокоэнтропийная оксидная фаза со структурой шпинели. Авторами работ [15–16] получены высокоэнтропийные фазы с перовскитной структурой.

Цель проводимых нами работ [17–19] – изучение возможности получения оксидных поликомпонентных фаз, характеризующихся высоким значением конфигурационной энтропии смешения.

Гексаферриты со структурой магнетоплюмбита получили широкое применение в различных отраслях науки и техники, прежде всего в устройствах хранения и записи информации, а также при изготовлении постоянных магнитов. В последние десятилетия благодаря таким их свойствам, как химическая инертность, твердость, высокие значения температуры Кюри, коэрцитивной силы и поля анизотропии, интерес к гексаферритам возрос. Они находят применение в электронике: в магнитооптике, акустоэлектронике, в устройствах СВЧ-диапазона, в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности.

Если ранее в качестве материалов для упомянутых выше применений рассматривали в первую очередь стехиометрические гексаферриты одного элемента (чаще всего бария – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также стронция и свинца), исследования, проводимые в последние десятилетия, позволили обнаружить, что управление свойствами гексаферритов возможно путем замещения части атомов железа атомами других элементов [20–21]. Показано, в частности, что часть заместителей повышает анизотропию кристаллов гексаферритов и повышает частоту ферромагнитного резонанса. Другие могут понижать эти характеристики. Таким образом, получение материала, включающего более одного элемента-заместителя, приводит к возможности плавного регулирования его частоты ферромагнитного резонанса и пропускной способности за счет изменения количественного состава материала.

Настоящая работа направлена на исследование возможности получения методом твердофазного синтеза поликомпонентной фазы со структурой магнетоплюмбита в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, характеризующейся высоким значением конфигурационной энтропии смешения. Предполагается, что высокая энтропия смешения может позволить стабилизировать многокомпонентные твердые растворы со структурой магнетоплюмбита.

Методика проведения экспериментов

На данном этапе исследования работы проводились с системой, качественный и количественный состав которой отражает следующая формула: $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Cr})_{12}\text{O}_{19}$. Очевидно, что максимум конфигурационной энтропии в подрешетке, образованной элементами Fe, Ti, Al, In, Ga и Cr, достигается в случае равенства концентраций этих элементов. Однако в нашей работе мы исследовали и составы (представленные в табл. 1), в которых железа несколько больше, чем других элементов вида В (в формуле $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$). Увеличение содержания железа приведет к некоторому уменьшению конфигурационной энтропии в подрешетке В ($\Delta S_{\text{conf}, \text{B}}$), однако составы с повышенным содержанием железа представляют интерес с точки зрения прикладного применения полученных материалов.

Таблица 1

Исходные составы образцов

Номер состава	Формула	Отношение количеств $[\text{B}]/([\text{Fe}]+[\text{Ti}]+[\text{Al}]+[\text{In}]+[\text{Ga}]+[\text{Cr}])$						$\Delta S_{\text{conf}, \text{B}}$
		Fe	Ti	Al	In	Ga	Cr	
1	$\text{BaFe}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_{19}$	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1,792R
2	$\text{BaFe}_4\text{Ti}_{1,6}\text{Al}_{1,6}\text{In}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_{19}$	1/3	2/15	2/15	2/15	2/15	2/15	1,709R
3	$\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$	1/2	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1,498R

В соответствии с данными табл. 1 рассчитаны компоненты шихты для синтеза образцов, представленные в табл. 2.

Для экспериментов были использованы следующие реактивы: BaCO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 – с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.». В ходе эксперимента навески тщательно перемешанной и измельченной шихты нагревали и выдерживали в лабораторной печи при температуре 1350 °С в атмосфере воздуха в течение 5 часов. По окончании термообработки спеченные материалы разламывали, полученные таким способом образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7001F, снабженного рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа образцов.

Рассчитанные составы шихты

Номер состава	Fe ₂ O ₃ , масс. %	TiO ₂ , масс. %	Al ₂ O ₃ , масс. %	In ₂ O ₃ , масс. %	Ga ₂ O ₃ , масс. %	Cr ₂ O ₃ , масс. %	BaCO ₃ , масс. %
1	12,92209	12,92549	8,25059	22,46634	15,16786	12,29892	15,96872
2	26,18451	10,47656	6,68739	18,20975	12,29408	9,96871	16,17901
3	39,80089	7,96227	5,08247	13,83956	9,3436	7,5763	16,39491

Также с целью подтверждения структуры полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены примеры микрокристаллов, в большом числе обнаруживаемых в исследуемых образцах. Преобладающая часть образцов состоит из кристаллов такого типа. Результаты микрорентгеноспектрального анализа некоторых участков обнаруживаемых микрокристаллов и результаты обработки измерений представлены в табл. 3–9.

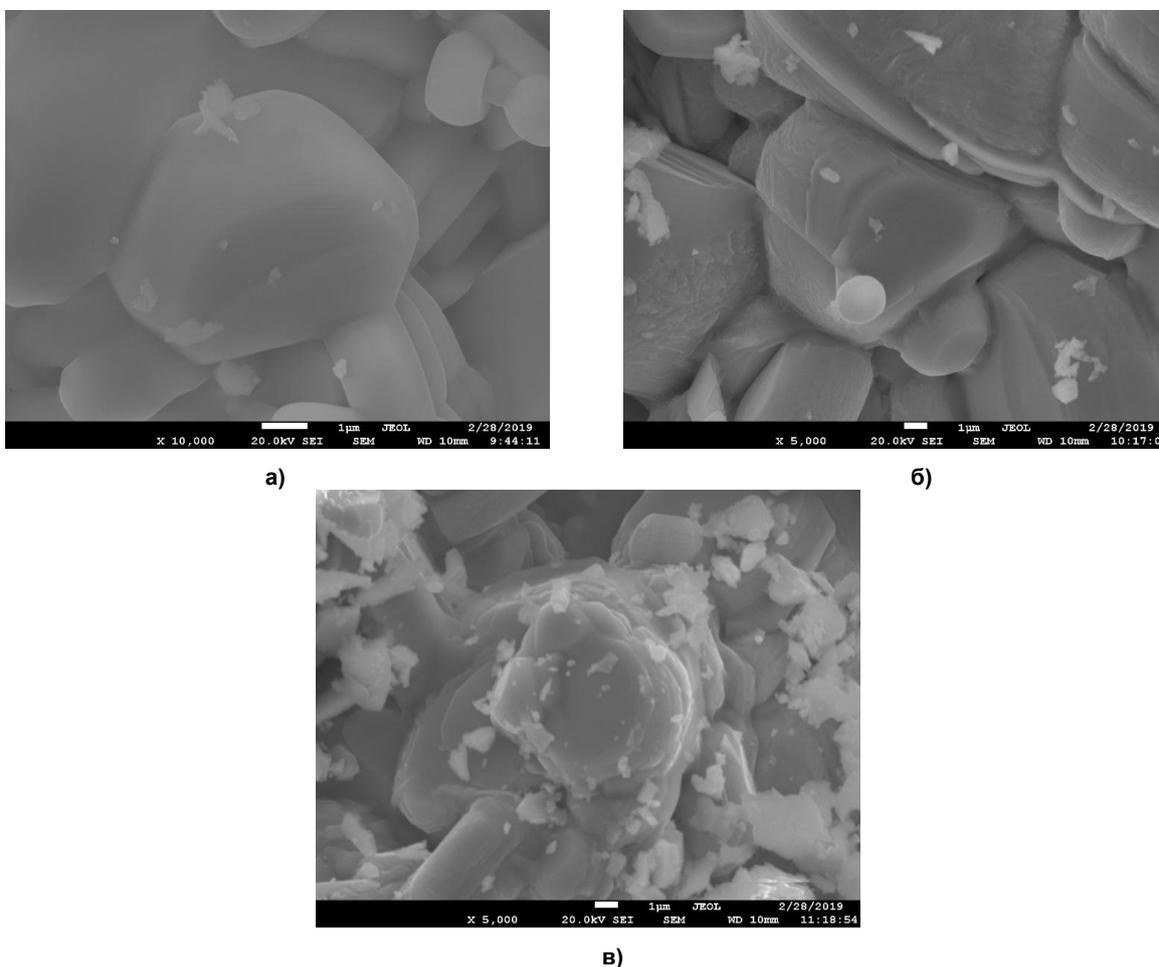


Рис. 1. Микрофотография гексагональных кристаллов, обнаруживаемых: а – в образце 1; б – в образце 2; в – в образце 3

В табл. 3, 5, 7 приведены сами составы. В табл. 4, 6, 8 составы представлены в виде среднего числа атомов элементов, приходящегося на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов. Из представленных данных видно, что отношение между числом атомов вида В и числом атомов бария во всех образцах близко к 12. Это соотношение, а также данные рентгенофазового анализа, представленные на рис. 2, свидетельствуют в пользу того, что в процессе твердофазного синтеза удалось получить высокоэнтропийные кристаллы со структурой магнетоплюмбита.

Таблица 3

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 1 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 1	58,5	4,75	1,98	8,53	8,82	9,05	4,97	3,39	100
Спектр 2	55,05	5,05	2,43	9,46	9,58	9,36	5,44	3,64	100
Спектр 3	59,3	5,44	2,16	8,43	8,4	8,1	4,95	3,22	100
Спектр 4	63,84	7,35	1,72	6,6	6,61	6,48	4,6	2,8	100
Спектр 5	44,23	4,62	2,97	12,04	12,27	12,05	7,12	4,7	100

Таблица 4

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 1 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
2,76	0,62	1,49	1,56	2,84	2,67	1,06	9,17	11,94
2,77	0,70	1,46	1,57	2,71	2,74	1,05	9,18	11,95
2,68	0,69	1,74	1,58	2,59	2,69	1,03	9,29	11,97
2,38	0,62	2,64	1,65	2,33	2,37	1,01	9,62	11,99
2,86	0,69	1,08	1,66	2,81	2,81	1,10	9,04	11,90

Таблица 5

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 2 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 6	51,35	4,85	3,13	6,62	18,15	7,75	4,19	3,95	100
Спектр 7	67,87	5,03	2,24	3,74	10,74	4,8	3,34	2,23	100
Спектр 8	61,15	5,24	2,85	5,31	13,26	5,27	3,77	3,15	100
Спектр 9	63,38	4,89	2,39	4,89	12,99	5,27	3,36	2,84	100
Спектр 10	53,87	5,32	2,76	6,22	16,03	7,2	4,96	3,64	100

Таблица 6

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 2 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
4,85	0,84	1,30	1,12	2,07	1,77	1,06	7,09	11,94
4,35	0,91	2,04	1,35	1,94	1,51	0,90	7,75	12,10
4,44	0,95	1,75	1,26	1,76	1,78	1,05	7,51	11,95
4,61	0,85	1,74	1,19	1,87	1,74	1,01	7,38	11,99
4,52	0,78	1,50	1,40	2,03	1,75	1,03	7,46	11,97

Таблица 7

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 3 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 11	66,5	3,36	2,96	3,06	15,48	3,14	2,95	2,54	100
Спектр 12	46,98	2,59	4,72	5,36	25,57	6,08	4,46	4,24	100
Спектр 13	66,61	3,54	2,39	2,95	15,71	3,07	3,16	2,57	100
Спектр 14	71,36	3,47	2,17	2,64	12,85	2,59	2,69	2,22	100
Спектр 15	51,58	2,84	4,38	5,01	23,6	4,69	3,92	3,99	100
Спектр 16	70,42	3,52	2,46	2,91	13,1	2,63	2,67	2,29	100

В табл. 9 представлен средний состав (мольные доли) подрешетки, образованной атомами В, в изученных образцах, а также опирающиеся на эти данные результаты расчета конфигурационной энтропии в подрешетках В. Полученные данные показывают, что стабильная многокомпонентная кристаллическая структура типа магнетоплюмбита может быть получена в системе BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ даже в случае, если величина конфигурационной энтропии смешения в рамках подрешетки В несколько меньше 1,5R.

Таблица 8

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 3 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
6,01	1,15	1,30	1,15	1,22	1,19	0,99	6,01	12,01
6,27	1,16	0,64	1,09	1,49	1,31	1,04	5,69	11,96
6,12	0,93	1,38	1,23	1,20	1,15	1,00	5,88	12,00
5,83	0,99	1,58	1,22	1,18	1,20	1,01	6,16	11,99
6,33	1,18	0,76	1,05	1,26	1,34	1,07	5,59	11,93
5,76	1,08	1,55	1,17	1,16	1,28	1,01	6,24	11,99

Таблица 9

Средний состав (мольные доли) подрешетки, образованной атомами B в изученных образцах

Номер состава	[B]/([Fe]+[Ti]+[Al]+[In]+[Ga]+[Cr])						ΔS _{conf,B}
	Fe	Ti	Al	In	Ga	Cr	
1	0,2251	0,0556	0,1407	0,1343	0,2220	0,2222	1,7103R
2	0,3797	0,0721	0,1388	0,1055	0,1614	0,1426	1,6407R
3	0,5053	0,0901	0,1002	0,0962	0,1043	0,1040	1,4886R

Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может быть описан формулами: $BaFe_{2,70}Ti_{0,67}Al_{1,69}In_{1,61}Ga_{2,66}Cr_{2,67}O_{19}$, $BaFe_{4,56}Ti_{0,86}Al_{1,66}In_{1,27}Ga_{1,94}Cr_{1,71}O_{19}$, $BaFe_{6,06}Ti_{1,08}Al_{1,20}In_{1,16}Ga_{1,25}Cr_{1,25}O_{19}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля титана не переходит в состав высокоэнтропийной фазы. Этот факт необходимо учесть в ходе последующих экспериментальных работ по созданию гомогенных образцов синтезированных фаз, необходимых для исследования их электрических и магнитных характеристик. Вероятно, оптимальным составом шихты для синтеза образцов следует считать составы, соответствующие количественному составу образовавшихся фаз.

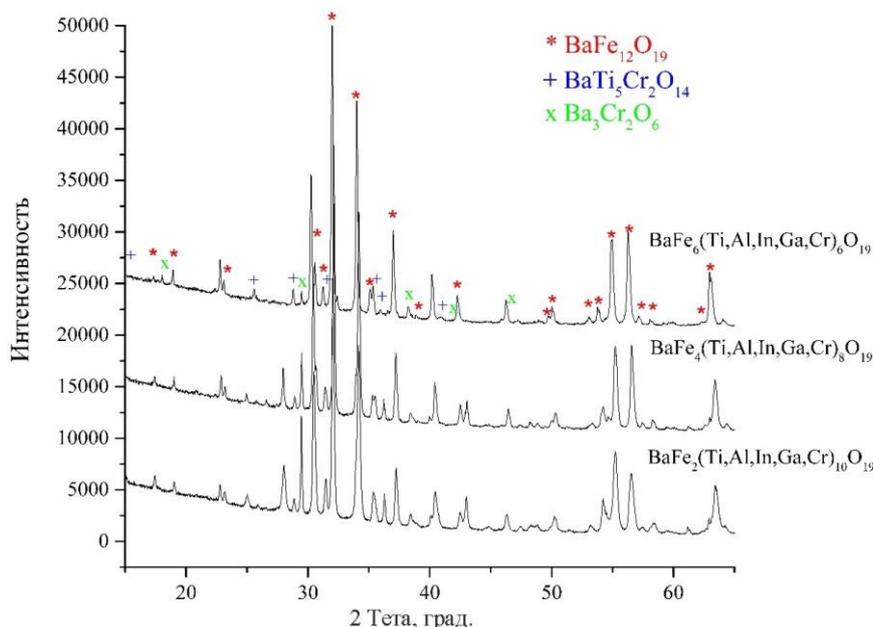


Рис. 2. Результаты рентгенофазового исследования полученных образцов

Заключение

В процессе исследования в системе $BaO-Fe_2O_3-TiO_2-Al_2O_3-In_2O_3-Ga_2O_3-Cr_2O_3$ методом твердофазного спекания получены кристаллические образцы высокоэнтропийных фаз со структурой магнетоплюмбита. Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может

быть описан формулами: $\text{BaFe}_{2,70}\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{1,69}\text{In}_{1,61}\text{Ga}_{2,66}\text{Cr}_{2,67}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{4,56}\text{Ti}_{0,86}\text{Al}_{1,66}\text{In}_{1,27}\text{Ga}_{1,94}\text{Cr}_{1,71}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{6,06}\text{Ti}_{1,08}\text{Al}_{1,20}\text{In}_{1,16}\text{Ga}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_{19}$.

Сделаны выводы о возможных направлениях корректировки составов шихты для получения гомогенных образцов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10049).

Литература/References

1. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. *Springer International Publishing*, Switzerland, 2016, 524 p.
2. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The Structure and Properties of High-Entropy Alloys and Nitride Coatings Based on Them. *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, is. 11, pp. 1027–1061(in Russ).
3. Rost Christina M., Sachet Edward, Borman Trent, Moballeggh Ali, Dickey Elizabeth C., Hou Dong, Jones Jacob L., Curtarolo Stefano, Maria Jon-Paul [Entropy-Stabilized Oxides]. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, no. 8485. DOI: 10.1038/ncomms9485.
4. Bérardan D., Franger S., Dragoë D., Meena A.K., Dragoë N. Colossal Dielectric Constant in High Entropy Oxides. *Rapid Research Letters*, 2016, vol. 10, no. 4, pp. 328–333. DOI: 10.1002/pssr.201600043.
5. Sarkar A., Djenadic R., Usharani N. J., Sanghvi K. P., Chakravadhanula V.S.K., Gandhi A.S., Hahn H., Bhattacharya S.S. Nanocrystalline Multicomponent Entropy Stabilised Transition Metal Oxide]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37 no. 2, pp. 747–754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018.
6. Berardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. [Room Temperature Lithium Superionic Conductivity in High Entropy Oxide]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D.
7. Rak Zs., Rost C.M., Lim M., Sarker P., Toher C., Curtarolo S., Maria J.-P., Brenner D.W. Charge Compensation and Electrostatic Transferability in Three Entropy-stabilized Oxides: Results from Density Functional Theory Calculations. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, no. 9. DOI: 10.1063/1.4962135.
8. Rost Ch.M., Rak Z., Brenner D.W., Maria J.-P. [Local Structure of the $\text{Mg}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{O}(x=0.2)$ Entropy-Stabilized Oxide: An EXAFS Study]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 6, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756.
9. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoë N. [Controlled Jahn-Teller Distortion in $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ -Based High Entropy Oxides]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.
10. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S.S., Hahn H., Djenadic R.R. [Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides with Narrow Band Gap and Associated Praseodymium Multivalency]. *Dalton Trans*, 2017, pp. 12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
11. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho Ch., Botros M., Chakravadhanula V.S.K., Kübel Ch., Bhattacharya S.S., Gandhi A.S., Hahn H. Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides. *Materials Research Letters*, 2017, vol. 5, pp. 102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433.
12. Lin M.-I., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of Structure and Properties of Multi-Component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ Films. *Thin Solid Films*, 2010, pp. 2732–2737. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.142.
13. Tsau Ch.-H., Hwang Zh.-Y., Chen S.-K. The Microstructures and Electrical Resistivity of $(\text{Al,Cr,Ti})\text{FeCoNiO}_x$ High-Entropy Alloy Oxide Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 6 p. DOI: 10.1155/2015/353140.
14. Dąbrowa J., Stygar M., Mikuła A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters*, 2018, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.

15. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scripta Materialia*, 2018, pp. 116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
16. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein Ch., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilized Perovskite Type Oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 5, pp. 2318–2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058.
17. Zaitseva O.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A. [The Poly-Substituted M-Type Hexaferrite Crystals Growth]. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 946, pp. 186–191. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.186.
18. Vinnik D., Zhivulin V., Trofimov E., Starikov E, Zherebtsov D., Zaitseva O., Gudkova S., Klygach D., Vakhitov M., Taskaev S., Sander E., Sherstyuk D., Trukhanov A. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 4, 559. DOI: 10.3390/nano9040559
19. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Yu Starikov A., Zherebtsov D.A., Kirsanova A.A., Häßner M., Niewa R. High-Entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 10, pp. 12942–12948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221.
20. Pullar R.C. [Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics]. *Progress in Materials Science*, 2012, pp. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
21. Vinnik D.A., Ustinova I.A., Ustinov A.B., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Zabeivorota N.S., Mikhailov G.G., Niewa R. [Millimeter-Wave Characterization of Aluminum Substituted Barium Lead Hexaferrite Single Crystals Grown from PbO–B₂O₃ Flux]. *Ceramics International*, 2017, vol. 17, pp. 15800–15804. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.145

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru.

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: trofimovea@susu.ru.

Живулин Владимир Евгеньевич – старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru.

Зайцева Ольга Владимировна – аспирант, ассистент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: nikonovaolga90@gmail.com.

Стариков Андрей Юрьевич – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Starikov-andrey@mail.ru

Жильцова Татьяна Анатольевна – старший преподаватель кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: zhiltcovata@susu.ru.

Савина Юлия Дмитриевна – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: savinayd@susu.ru

Гудкова Светлана Александровна, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: svetlanagudkova@yandex.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, кафедра материаловедения и физико-химии материалов, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Попова Дарья Александровна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: 5101darya@gmail.com

Поступила в редакцию 22 апреля 2019 г.

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF HIGH-ENTROPY CRYSTALS WITH THE MAGNETOPLUMBITE STRUCTURE IN THE BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ SYSTEM

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru,
E.A. Trofimov¹, trofimovea@susu.ru,
V.E. Zhivulin¹, zhivulinve@mail.ru,
O.V. Zaitseva², nikonovaolga90@gmail.com
A.Yu. Starikov¹, Starikov-andrey@mail.ru
T.A. Zhiltcova², zhiltcovata@susu.ru
Yu.D. Savina¹, savinayd@susu.ru
S.A. Gudkova¹, svetlanagudkova@yandex.ru
D.A. Zherebtsov¹, zherebtsov_da@yahoo.com
D.A. Popova¹, 5101darya@gmail.com

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

The present study, in the context of general research of multicomponent oxide phases with high configuration entropy of mixing, aims at investigation of possibilities of multicomponent phase production with the magnetoplumbite structure by the solid-phase synthesis in the BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ system.

The batch for the sample synthesis conformed to formulas: BaFe₂Ti₂Al₂In₂Ga₂Cr₂O₁₉, BaFe₄Ti_{1,6}Al_{1,6}In_{1,6}Ga_{1,6}Cr_{1,6}O₁₉, BaFe₆Ti_{1,2}Al_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Cr_{1,2}O₁₉.

The experiments were carried out with the use of the following reagents: BaCO₃, Fe₂O₃, TiO₂, In₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃, Al₂O₃ with analytical grade of purity or better.

The study of the samples obtained by sintering of the preground and thoroughly mixed multicomponent batch at 1350 °C for 5 hours in the air atmosphere, by the X-ray phase analysis has demonstrated the possibility of formation of microcrystals with the necessary composition and structure. The presented data show that a stable multicomponent crystal structure of magnetoplumbite type can be obtained in the BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ system even in the case when the value of configuration entropy of mixing within a sublattice formed by Fe, Ti, Al, In, Ga, and Cr, is somewhat lower than 1.5R.

The average composition of high-entropy phases in the obtained samples can be described by formulas: BaFe_{2,70}Ti_{0,67}Al_{1,69}In_{1,61}Ga_{2,66}Cr_{2,67}O₁₉, BaFe_{4,56}Ti_{0,86}Al_{1,66}In_{1,27}Ga_{1,94}Cr_{1,71}O₁₉, BaFe_{6,06}Ti_{1,08}Al_{1,20}In_{1,16}Ga_{1,25}Cr_{1,25}O₁₉.

The data testify that at the experimental conditions a noticeable fraction of titanium is not transferred into the high-entropy phase. It is necessary to take into account during the following experimental research in production of homogeneous samples of the synthesized phases for investigation of their electric and magnetic characteristics.

Keywords: high-entropy oxides, composition, magnetoplumbite structure, solid-phase synthesis.

Received 22 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита в системе BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 32–39. DOI: 10.14529/chem190304

FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Starikov A.Yu., Zhiltcova T.A., Savina Yu.D., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Popova D.A. Solid-Phase Synthesis of High-Entropy Crystals with the Magnetoplumbite Structure in the BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃–Cr₂O₃ System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 32–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190304

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение восьми органических и элементоорганических соединений. РСА соединений проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Соединение $[Ph_3PMe][RuCl_4(DMSO)_2]$ (**1**), $P-1$, $a = 8,4181(3)$, $b = 8,9389(3)$, $c = 11,1396(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 69,754(1)$, $\beta = 81,913(2)$, $\gamma = 64,491(1)$ град., $V = 709,75(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. $[Ph_3PC_6H_4CH_2CN]Cl \cdot CHCl_3$ (**2**), $P 21/n$, $a = 9,846(6) \text{ \AA}$, $b = 15,782(14) \text{ \AA}$, $c = 15,111(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 91,027(18)$, $\gamma = 90$ град., $V = 2348(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $Ph_4SbOC_6H_4(NO_2-4)$ (**3**), $P-1$, $a = 11,101(6)$, $b = 12,684(6)$, $c = 19,359(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,973(17)$, $\beta = 80,17(2)$, $\gamma = 72,31(3)$ град., $V = 2543(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $(4-BrC_6H_4)_3Sb$ (**4**), $P-1$, $a = 6,273(12)$, $b = 12,83(2)$, $c = 13,26(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,67(8)$, $\beta = 84,33(9)$, $\gamma = 80,81(7)$ град., $V = 1031(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. $Ph_4PBr \cdot H_2O$ (**5**), $P-1$, $a = 10,025(10)$, $b = 10,676(10)$, $c = 10,706(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,56(4)$, $\beta = 71,80(4)$, $\gamma = 83,26(3)$ град., $V = 1061(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. $[4-MeOC_6H_4]_3Sb$ (**6**), $R-3$, $a = 13,27(3)$, $b = 13,27(3)$, $c = 19,24(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,56(4)$, $\beta = 90$, $\gamma = 120$ град., $V = 2935(20) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$. $[Ph_3PCH_2C_6H_4CN-4]Cl$, $P 21/n$, $a = 9,456(6)$, $b = 14,733(9)$, $c = 16,271(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 104,83(2)$, $\gamma = 90$ град., $V = 2191(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $[Ph_3PCH_2OH]Cl$, $P 21/c$, $a = 8,888(9)$, $b = 17,795(19)$, $c = 11,278(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 99,52(4)$, $\gamma = 90$ град., $V = 1759(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Ключевые слова: строение, органическое, элементоорганическое соединение, рентгеноструктурный анализ.

При появлении в Южно-Уральском государственном университете современного дифрактометра D8 Quest возможность определения кристаллических структур органических, неорганических, координационных и элементоорганических соединений неизмеримо возросла, поэтому представлялось возможным определить строение не только основных кристаллических продуктов реакций, но и минорных, иногда выделяемых из реакционной смеси в следовых количествах, а также некоторых исходных соединений.

В продолжение изучения строения производных элементов в настоящей работе впервые исследовано строение восьми неизвестных ранее соединений.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–8** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker ($Mo K_{\alpha}$ -излучение, $\lambda 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [1]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [2] и OLEX2 [3]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–8** 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 (№ 1895767 (**1**), № 1895761 (**2**), № 1812366 (**3**), № 1895766 (**4**), № 1895762 (**5**), № 1895768 (**6**), № 1895764 (**7**), № 1895763 (**8**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) задепонированы в банке структурных данных Кем-

бриджского университета структуры более 700 элементоорганических, неорганических и органических производных [4]. Особенности строения многих комплексов переходных и непереходных металлов обсуждаются в ряде работ сотрудников ЮУрГУ [5–7] и иностранных авторов, например [8–25].

В продолжение изучения строения указанных производных, в настоящей работе были сняты и расшифрованы структуры восьми комплексных и элементоорганических соединений (рис. 1–8 и табл. 1, 2).

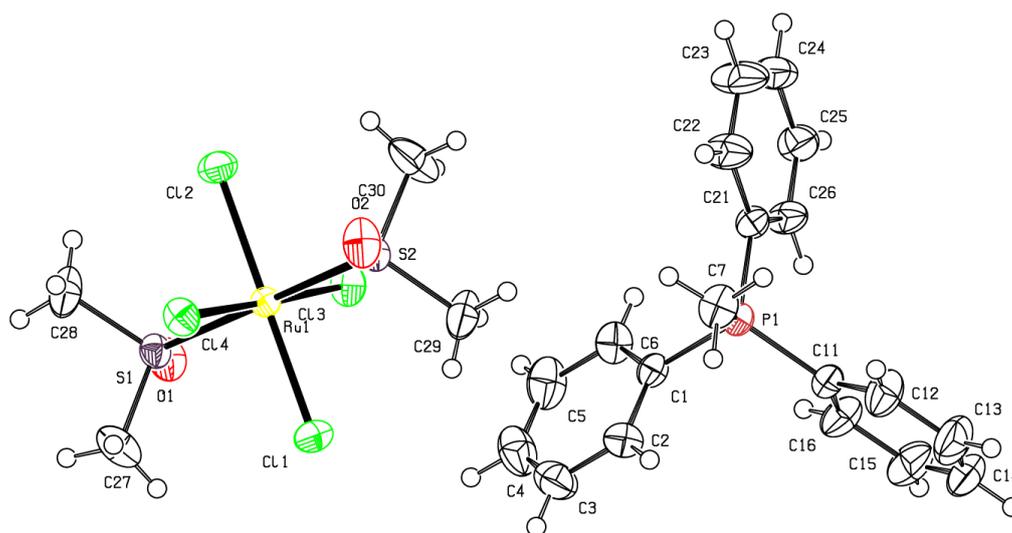


Рис. 1. Строение соединения $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO})_2]$ (1)

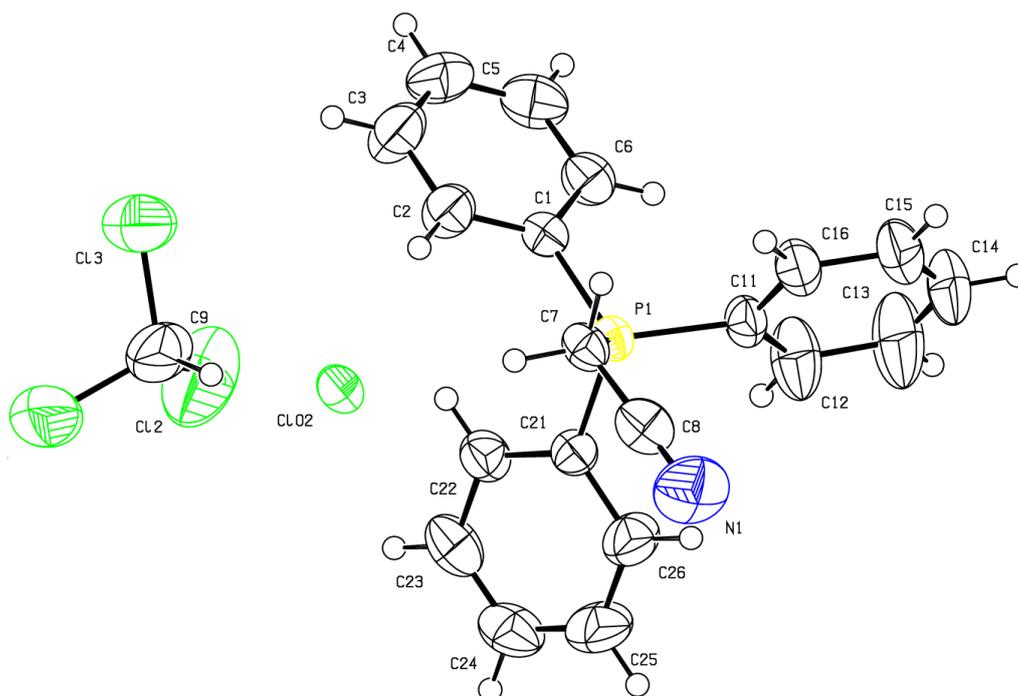


Рис. 2. Строение соединения $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_3$ (2)

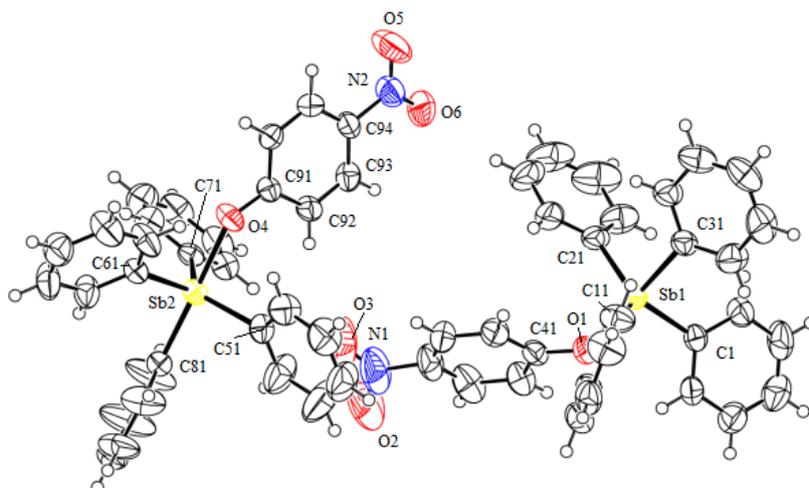


Рис. 3. Строение соединения $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})$ (3)

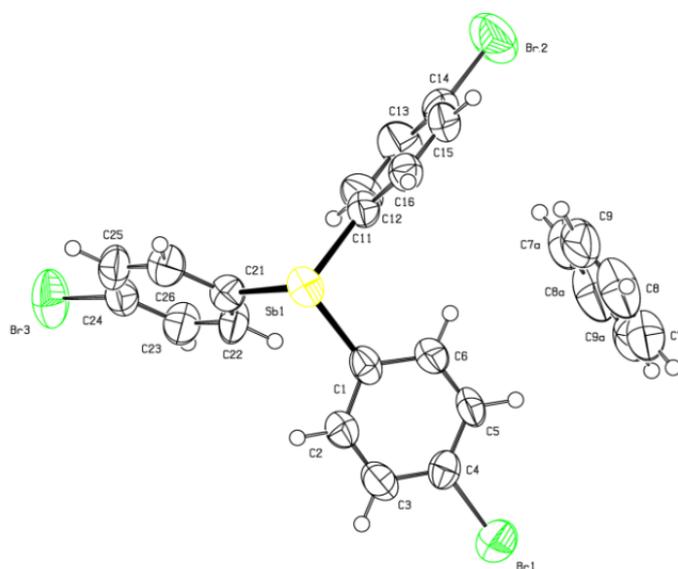


Рис. 4. Строение соединения $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (4)

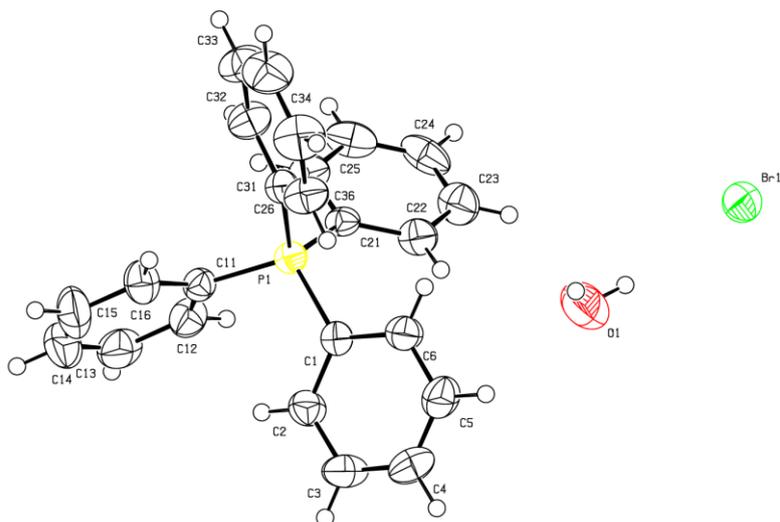


Рис. 5. Строение соединения $\text{Ph}_4\text{PBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5)

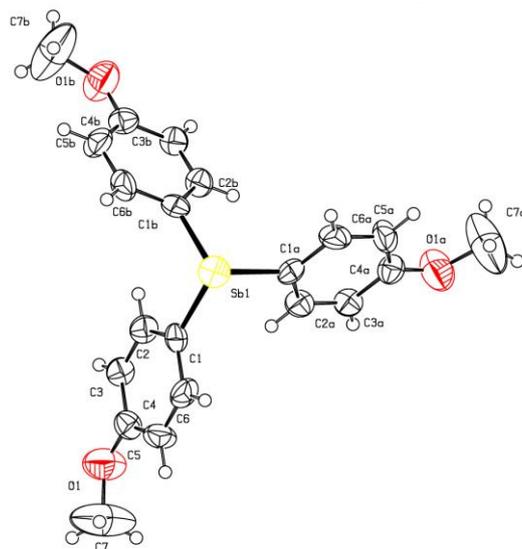
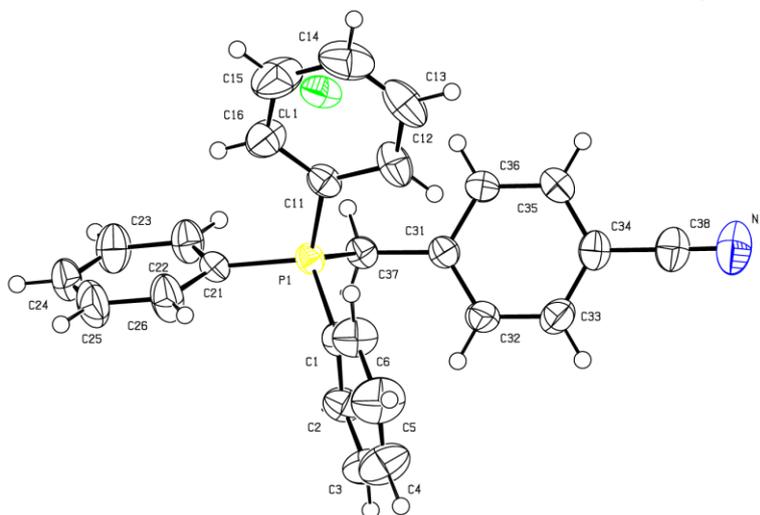
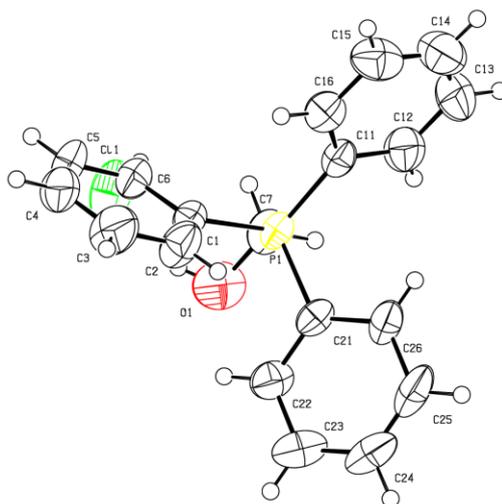
Рис. 6. Строение соединения $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}$ (6)Рис. 7. Строение соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}]\text{Cl}$ (7)Рис. 8. Строение соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]\text{Cl}$ (8)

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений 1–8

Параметр	Значение							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Формула	$C_{23}H_{30}O_2PS_2Cl_4Ru$	$C_{21}H_{18}N_2PCl_4$	$C_{60}H_{48}N_2O_6Sb_2$	$C_{21}H_{15}Br_3Sb$	$C_{24}H_{22}OPBr$	$C_{21}H_{21}SbO_3$	$C_{26}H_{21}N_2PCl$	$C_{19}H_{18}PClO$
<i>M</i>	676,43	457,13	1136,50	628,81	437,30	443,13	413,89	328,75
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Тригональная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	P-1	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P-1	R-3	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	8,4181(3)	9,846(6)	11,101(6)	6,273(12)	10,025(10)	13,27(7)	9,456(6)	8,888(9)
<i>b</i> , Å	8,9389(3)	15,783(14)	12,684(6)	12,83(2)	10,676(10)	13,274	14,733(9)	17,795(19)
<i>c</i> , Å	11,1396(4)	15,111(10)	19,359(9)	13,26(3)	10,706(13)	19,24(7)	16,271(9)	11,278(12)
<i>a</i> , °	69,7540(10)	90,00	80,973(17)	78,67(8)	77,56(4)	90,00	90	90,00
<i>β</i> , °	81,913(2)	91,027(18)	80,17(2)	84,33(9)	71,80(4)	90,00	104,83(2)	99,52(4)
<i>γ</i> , °	64,4910(10)	90,00	72,31(3)	80,81(7)	83,26(3)	120,00	90	90,00
<i>V</i> , Å ³	709,75(4)	2348(3)	2543(2)	1030(3)	1061,4(19)	2936(19)	2191(2)	1759(3)
<i>Z</i>	1	4	2	2	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,583	1,293	1,484	2,028	1,368	0,501	1,2544	1,241
μ , мм ⁻¹	1,152	0,578	1,116	7,159	2,022	0,475	0,259	0,307
<i>F</i> (000)	343,0	936,0	1144,0	594,0	448,0	444,0	865,3	688,0
Размер кристалла (мм)	0,49×0,17×0,15	0,66×0,3×0,21	0,39×0,19×0,08	0,61×0,27×0,1	0,26×0,24×0,1	0,15×0,14×0,11	0,6×0,32×0,32	0,85×0,63×0,5
Область сбора данных по θ , град.	6,6–75,78	6,62–48,3	6,18–43,04	6,28–42,84	5,96–38,1	4,12–39,08	6,1–70,28	5,86–59,12
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, 26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	67323	20482	21099	11151	7734	1747	55178	57761
Независимых отражений	15194 ($R_{int} = 0,0309$)	3727 ($R_{int} = 0,0260$)	5572 ($R_{int} = 0,0251$)	2283 ($R_{int} = 0,0457$)	1687 ($R_{int} = 0,0248$)	565 ($R_{int} = 0,0655$)	9692 ($R_{int} = 0,0434$)	4919 ($R_{int} = 0,0525$)
Переменных уточнения	303	244	631	227	252	77	9692/0/261	4919/0/200
GOOF	1,054	1,027	1,066	1,093	1,107	1,126	1,056	1,094
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0299,$ $wR_2 = 0,0619$	$R_1 = 0,0472,$ $wR_2 = 0,1204$	$R_1 = 0,0209,$ $wR_2 = 0,0467$	$R_1 = 0,0342,$ $wR_2 = 0,0740$	$R_1 = 0,0223,$ $wR_2 = 0,0511$	$R_1 = 0,0575,$ $wR_2 = 0,1715$	$R_1 = 0,0586,$ $wR_2 = 0,1227$	$R_1 = 0,0924,$ $wR_2 = 0,2624$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0414,$ $wR_2 = 0,0654$	$R_1 = 0,0564,$ $wR_2 = 0,1292$	$R_1 = 0,0284,$ $wR_2 = 0,0502$	$R_1 = 0,0434,$ $wR_2 = 0,0781$	$R_1 = 0,0267,$ $wR_2 = 0,0536$	$R_1 = 0,0771,$ $wR_2 = 0,1884$	$R_1 = 0,1137,$ $wR_2 = 0,1468$	$R_1 = 0,1308,$ $wR_2 = 0,3088$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,86/–0,51	0,58/–0,70	0,22/–0,26	0,71/–0,83	0,11/–0,25	0,77/–0,55	0,73/–0,77	2,04/–0,76

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структурах 1–8

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
1			
Ru1–C11	2,3535(5)	C11Ru1C12	179,78(3)
Ru1–C14	2,3513(5)	C14Ru1C11	91,27(2)
Ru1–C13	2,3495(5)	C13Ru1C14	179,05(2)
Ru1–C12	2,3617(5)	C13Ru1S1	92,336(18)
Ru1–S1	2,3520(5)	S2Ru1C14	92,044(17)
Ru1–S2	2,3452(5)	S2Ru1C13	88,144(18)
P1–C11	1,7968(15)	S2Ru1S1	179,45(2)
P1–C1	1,7888(16)	C1P1C7	107,89(9)
P1–C21	1,7852(19)	C7P1C11	110,66(9)
P1–C7	1,7918(18)	O1S1Ru1	117,76(7)
S1–O1	1,4729(15)	O1S1C28	107,12(12)
S1–C28	1,775(3)	O1S1C27	106,97(11)
S1–C27	1,778(3)	C28S1Ru1	111,72(9)
S2–O2	1,4711(15)	C28S1C27	99,30(16)
S2–C29	1,763(2)	C27S1Ru1	112,26(9)
S2–C30	1,780(3)	O2S2Ru1	118,08(7)
2			
C11–C9	1,764(5)	C21P1C7	108,57(12)
C12–C9	1,732(5)	C11P1C21	110,30(13)
C13–C9	1,756(4)	C11P1C7	108,06(13)
P1–C21	1,791(3)	C1P1C21	110,62(12)
P1–C11	1,787(3)	C1P1C11	111,12(12)
P1–C1	1,787(3)	C1P1C7	108,07(13)
P1–C7	1,809(3)	C26C21P1	120,6(2)
3			
Sb1–O1	2,225(2)	C1Sb1C21	117,68(13)
Sb1–C21	2,122(3)	C1Sb1C11	111,39(12)
Sb1–C11	2,127(3)	C21Sb1C11	127,95(13)
Sb1–C1	2,113(3)	C31Sb1O1	176,92(10)
Sb1–C31	2,172(3)	C21Sb1C31	93,84(12)
Sb2–O4	2,214(2)	C1Sb1C31	97,82(13)
Sb2–C71	2,122(3)	C1Sb1O1	81,79(10)
Sb2–C81	2,171(3)	C61Sb2C71	115,57(12)
Sb2–C61	2,121(3)	C51Sb2C61	114,59(12)
Sb2–C51	2,121(3)	C51Sb2C71	127,12(12)
O1–C41	1,314(4)	C81Sb2O4	178,13(10)
O2–N1	1,216(6)	C71Sb2O4	83,93(10)
O4–C91	1,307(4)	C71Sb2C81	94,56(11)
O5–N2	1,230(4)	C61Sb2O4	82,59(10)
4			
Sb1–C1	2,098(8)	C1Sb1C11	95,6(3)
Sb1–C11	2,132(8)	C1Sb1C21	97,6(3)
Sb1–C21	2,132(8)	C21Sb1C11	98,0(3)
Br1–C4	1,872(8)	C3C4Br1	119,2(6)
Br2–C14	1,878(8)	C5C4Br1	120,5(6)
Br3–C24	1,875(8)	C13C14Br2	120,6(7)
Преобразования симметрии: ¹ 1-х, 2-у, 1-з			
5			
P1–C11	1,786(4)	C11P1C1	107,59(17)
P1–C1	1,793(4)	C1P1C21	109,47(16)

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
P1–C21	1,797(4)	C1P1C31	111,94(17)
P1–C31	1,793(4)	C31P1C21	109,02(17)
6			
Sb1–C1 ¹	2,197(15)	C1 ¹ Sb1C1	94,9(6)
Sb1–C1	2,197(16)	C1Sb1C1 ²	94,9(5)
Sb1–C1 ²	2,197(14)	C1 ¹ Sb1C1 ²	94,9(5)
Преобразования симметрии: ¹ 2-y, 1+x-y, +z; ² 1+y-x, 2-x, +z			
7			
P1–C21	1,7894(16)	C37P1C21	108,31(6)
P1–C1	1,7867(17)	C11P1C21	109,92(6)
P1–C37	1,8071(16)	C11P1C1	108,91(7)
P1–C11	1,7916(15)	C11P1C37	111,98(6)
8			
P1–C1	1,786(4)	C1P1C21	108,37(17)
P1–C21	1,800(4)	C1P1C7	111,41(19)
P1–C11	1,782(4)	C11P1C1	110,58(17)
P1–C7	1,834(4)	C11P1C21	109,72(17)

Выводы

В настоящей работе методом PCA расшифровано строение восьми органических и элементоорганических соединений.

Литература

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
2. 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.
3. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
4. Cambridge Crystallographic Data Center. 2019 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
5. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
6. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 798. – P. 41–45.
7. Synthesis and Structure of bic(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – P. 621–622.
8. Rawashdeh-Omary, M.A. Oligomerization of Au(CN)₂⁻ and Ag(CN)₂⁻ ions in solution via ground-state aurophilic and argentophilic bonding / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, H.H. Patterson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
9. Luminescence thermochromism in dicyanoargentate (I) ions doped in alkali halide crystals / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, G.E. Shankle et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
10. Assefaa, Z. Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of Cm[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Pr[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M = Ag, Au) 2. Hetero-bimetallic coordination polymers consisting of trans-plutonium and transition metal elements / Z. Assefaa, R.G. Haireb, R.E. Sykorac // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
11. Tunable photoluminescence of closed-shell heterobimetallic Au–Ag dicyanide layered systems / J.C.F. Colis, Ch.Larochelle, E.J. Fernandez et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.

12. Hydrothermal synthesis, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$): Bimetallic coordination polymers containing both trans-plutonium and transition metal elements / Z. Assefaa, K. Kalachnikova, R.G. Hairec et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
13. Roberts, R.J. Color-tunable and white-light luminescence in lanthanide–dicyanoaurate coordination polymers / R.J. Roberts, D. Le, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, iss. 14. – P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
14. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Aspirin / P.J. Wheatley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – P. 6036–6048. DOI: 10.1039/JR9640006036.
15. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules / W.-C. Chen, W.-C. Shih, T. Jurca et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
16. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16.+ An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes / D.W. Allen, L.A. March, I.W. Nowell, J.C. Tebby // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 1983. – Bd. 38. – P. 465–469. DOI: 10.1515/znb-1983-0413.
17. Form Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate / N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
18. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: a contribution to the structural chemistry of spiro-cyclotetraalkylphosphonium salts and pentaalkylphosphoranes / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
19. Diphosphanylketenimines: new reagents for the synthesis of unique phosphorus heterocycles / J. Ruiz, F. Marquinez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
20. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 0.5 \text{ THF}$ / G. Muller, U.J. Bildmann // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 2004. – Bd. 59, № 11–12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
21. Day, R.O. Molecular structure of the methyl and phenyl derivatives of bis(2,2'-biphenylene)phosphorene / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – P. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
22. A Facile Access to $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
23. Hazell, A. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a bis(tridentate) ligand: towards *p*-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers / A. Hazell, C.J. McKenzie, L.P. Nielsen // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
24. Palladium complexes with pyrimidine-functionalized *n*-heterocyclic carbene ligands: synthesis, structure and catalytic activity / D. Meyer, M.A. Taige, A. Zeller et al. // *Organometallics*. – 2009. – V. 28, № 7. – P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
25. On the electronic impact of abnormal C4-bonding in *N*-heterocyclic carbene complexes / M. Heckenroth, A. Neels, M.G. Garnier et al. // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15, № 37. – P. 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru.

Поступила в редакцию 18 апреля 2019 г.

STRUCTURE OF ORGANIC AND ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The structure of eight organic and organoelemental compounds was determined by X-ray structural analysis (XRD). XRD analysis of compounds was performed on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 293 K). **1** ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{PRuS}_2$, *P*-1, $a = 8.4181(3)$, $b = 8.9389(3)$, $c = 11.1396(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.754(1)$, $\beta = 81.913(2)$, $\gamma = 64.491(1) \text{ deg.}$, $V = 709.75(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. **2** ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{NP}$, *P* 21/n, $a = 9.846(6) \text{ \AA}$, $b = 15.782(14) \text{ \AA}$, $c = 15.111(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 91.027(18)$, $\gamma = 90 \text{ deg.}$, $V = 2348(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. **3** ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{Sb}$, *P*-1, $a = 11.101(6)$, $b = 12.684(6)$, $c = 19.359(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.973(17)$, $\beta = 80.17(2)$, $\gamma = 72.31(3) \text{ deg.}$, $V = 2543(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. **4** ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{Sb}$, *P*-1, $a = 6.273(12)$, $b = 12.83(2)$, $c = 13.26(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.67(8)$, $\beta = 84.33(9)$, $\gamma = 80.81(7) \text{ deg.}$, $V = 1031(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. **5** ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BrOP}$, *P*-1, $a = 10.025(10)$, $b = 10.676(10)$, $c = 10.706(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.56(4)$, $\beta = 71.80(4)$, $\gamma = 83.26(3) \text{ deg.}$, $V = 1061(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. **6** ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Sb}$, *R*-3, $a = 13.27(3)$, $b = 13.27(3)$, $c = 19.24(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.56(4)$, $\beta = 90$, $\gamma = 120 \text{ deg.}$, $V = 2935(20) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$. **7** ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ClNP}$, *P* 21/n, $a = 9.456(6)$, $b = 14.733(9)$, $c = 16.271(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 104.83(2)$, $\gamma = 90 \text{ deg.}$, $V = 2191(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. **8** ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClOP}$, *P* 21/c, $a = 8.888(9)$, $b = 17.795(19)$, $c = 11.278(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 99.52(4)$, $\gamma = 90 \text{ deg.}$, $V = 1759(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Keywords: structure, organic compound, organoelemental compound, X-ray structural analysis.

References

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
2. 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.
3. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
4. Cambridge Crystallographic Data Center. 2016 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
5. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The molecular structure of organic compounds antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 798, pp. 41–45.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of bic(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, pp. 621–622.
8. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Patterson H.H. Oligomerization of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ions in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
9. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Shankle G.E., Patterson H.H. Luminescence Thermochromism in Dicyanoargentate(I) Ions Doped in Alkali Halide Crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
10. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Cm}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pr}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) 2. Hetero-Bimetallic Coordination Polymers Consisting of Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.

11. Colis J.C.F., Laroche Ch., Fernández E.J., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna, Carl Tripp A., Patterson H. Tunable Photoluminescence of Closed-Shell Heterobimetallic Au-Ag Dicyanide Layered Systems. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, pp. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
12. Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
13. Roberts R.J, Le D., Leznoff D.B. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide–Dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 14, pp. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
14. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Aspirin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, pp. 6036–6048. DOI: 10.1039/JR9640006036.
15. Chen W.-C., Shih W.-C., Jurca T., Andrada D.M., Peng C.-J., Chang C.-C., Liu S.-K., Wang Y.-P., Wen Y.-S. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
16. Allen D.W., March L.A., Nowell I.W., Tebb J.C. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16.+ An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 1983, bd. 38, pp. 465–469. DOI: 10.1515/znb-1983-0413.
17. Barnes N.A, Godfrey S.M., Halton R.T.A, Law S., Prichard R.D. Form Formation of a Dicyano-triorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, vol. 45, pp. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
18. Monkowius U., Mitzel N.W., Schier A., Schmidbaur H. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: a Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
19. Ruiz J., Marquinez F., Riera V., Vivanco M., Garsia-Granda S., Díaz M.R. Diphosphanylketenimines: new Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
20. Muller G., Bildmann U.J. [Crystal and Molecular Structure of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 0.5 \text{ THF}$]. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
21. Day R.O, Husebye S., Holmes R.R. [Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorene]. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
22. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Kisielowski L., Hampel F. [A Facile Access to $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -Benzodiphospholes]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, pp. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
23. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition-metal Complexes of a Bis(tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine-bridged Coordination Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, pp. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
24. Meyer D., Taige M.A., Zeller A., Hohlfeld K., Ahrens S., Strassner T. Palladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Organomet.*, 2009, vol. 28, no. 7, pp. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
25. Heckenroth M., Neels A., Garnier M.G., Aebi Ph., Ehlers A.W., Albrecht M. On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chem. Eur. J.*, 2009, vol. 15, no. 37, pp. 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.

Received 18 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Строение органических и элементоорганических соединений / В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 40–49. DOI: 10.14529/chem190305

FOR CITATION

Sharutin V.V. Structure of Organic and Organoelemental Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 40–49. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190305

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

В.С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) кристаллов **1** $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{AuBi}]$, $M 837,29$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,740(4)$, $b = 8,914(4)$, $c = 17,112(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 91,21(2) \text{ град.}$, $\beta = 94,47(2) \text{ град.}$, $\gamma = 90,36(2) \text{ град.}$; $V = 1328,8(10) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,37 \times 0,34 \times 0,08 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-27 \leq l \leq 27$; всего отражений 57659; независимых отражений 10901; $R_{\text{int}} 0,0879$; GOOF 1,187; $R_1 = 0,1892$, $wR_2 = 0,3575$; остаточная электронная плотность $-3,27/4,68 \text{ e/\AA}^3$ и **2** $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2\text{AuBi}]$, $M 926,21$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,735(3)$, $b = 8,889(3)$, $c = 17,081(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 91,408(15) \text{ град.}$, $\beta = 94,352(15) \text{ град.}$, $\gamma = 90,307(18) \text{ град.}$; $V = 1322,2(8) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,59 \times 0,29 \times 0,06 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$; всего отражений 74349; независимых отражений 15328; $R_{\text{int}} 0,1261$; GOOF 1,254; $R_1 = 0,2857$, $wR_2 = 0,3864$; остаточная электронная плотность $-3,84/4,54 \text{ e/\AA}^3$, атомы висмута имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы $\text{C} \text{--} \text{Bi} \text{--} \text{C}$ $104,2(9)$ – $113,8(10)^\circ$ (**1**), $103,2(11)$ – $114,4(10)^\circ$ (**2**); длины связей $\text{Bi} \text{--} \text{C}$ $2,20(2)$ – $2,23(2) \text{ \AA}$ (**1**), $2,19(3)$ – $2,21(3) \text{ \AA}$ (**2**). В плоскокватратных центросимметричных кристаллографически независимых анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ атомы золота четырехкоординированы (*транс*-углы HalAuHal и CAuC близки к 180° ; *цис*-углы CAuHal составляют $89,5(11)^\circ$ – $90,5(11)^\circ$ (**1**), $87,5(10)^\circ$ – $92,5(10)^\circ$ (**2**); длины связей $\text{Au} \text{--} \text{Hal}$ $2,428(5)$, $2,434(5) \text{ \AA}$ (**1**), $2,426(5)$, $2,429(5) \text{ \AA}$ (**2**), $\text{Au} \text{--} \text{C}$ $2,10 \text{ \AA}$ (**1**), $2,07(4)$, $2,10(3) \text{ \AA}$ (**2**). Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{C} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ ($2,59$ – $2,74 \text{ \AA}$) (**1**), ($2,56$ – $2,70 \text{ \AA}$) (**2**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1912236, 1912238; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид тетрафенилвисмута, дигалогендицианоаураты калия, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последние годы координационные полимеры становятся все более важным классом материалов благодаря возможностям их рационального конструирования посредством стратегического выбора металла, строительных блоков (связующих звеньев) и вспомогательных лигандов. В цианокомплексах переходных металлов амбидентный цианидный лиганд способен образовывать связи посредством как *C*-, так и *N*-конца, что способствует электронному взаимодействию между субъединицами. Ряд комплексов, в том числе с линейными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и плоскокватратными $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ анионами, показали потенциально полезные свойства, такие как магнетизм [1–9], двулучепреломление [10–12], люминесценцию [13] и вапохромизм [14–16]. Недавно было установлено, что в комплексах с анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ свойства двойного лучепреломления усиливаются в результате поляризации связей $\text{Au} \text{--} \text{Br}$ и межмолекулярного взаимодействия типа $\text{Br} \cdots \text{Br}$ [17].

В настоящей работе рассматриваются синтез комплексов золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**2**) и приведены результаты исследования их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Cl_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 166 мг (0,28 ммоль) бромида тетрафенилвисмута. Образовавшийся желтый осадок фильтровали, промывали два раза водой порциями по 10 мл, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 112 мг (48 %) кристаллов желтого цвета комплекса **1** с т. разл. 212 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3055, 3014, 2943, 2231, 2169, 1562, 1474, 1435, 1329, 1190, 1159, 1053, 1011, 991, 916, 843, 729, 683, 648, 438.

По аналогичной методике, исходя из дихлородицианоаурата калия и бромида тетрафенилвисмута, получали $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Br_2]$ (**2**), кристаллы желтого цвета, 62 %, т. разл. 183 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3057, 3015, 2940, 2239, 2146, 1565, 1435, 1329, 1190, 1159, 1052, 1013, 989, 726, 685, 653, 440.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экви}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{26}H_{20}N_2Cl_2AuBi$	$C_{26}H_{20}N_2Br_2AuBi$
M	837,29	926,21
T, K	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$
$a, \text{ \AA}$	8,740(4)	8,735(3)
$b, \text{ \AA}$	8,914(4)	8,889(3)
$c, \text{ \AA}$	17,112(9)	17,081(5)
$\alpha, \text{ град.}$	91,21(2)	91,408(15)
$\beta, \text{ град.}$	94,47(2)	94,352(15)
$\gamma, \text{ град.}$	90,36(2)	90,307(18)
$V, \text{ \AA}^3$	1328,8(10)	1322,2(8)
Z	2	2
$\rho(\text{выч.}), \text{ г/см}^3$	2,093	2,327
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	12,343	15,225
$F(000)$	772,0	844,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,37×0,34×0,08)	обломок (0,59×0,29×0,06)
Область сбора данных по θ , град.	6,42–70,6	6,44–79,42
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13;$ $-14 \leq k \leq 14;$ $-27 \leq l \leq 27$	$-15 \leq h \leq 15;$ $-15 \leq k \leq 15;$ $-30 \leq l \leq 30$
Измерено отражений	57659	74349
Независимых отражений	10901	15328
R_{int}	0,0879	0,1261
Переменных уточнения	292	262
GOOF	1,187	1,254
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1892,$ $wR_2 = 0,3575$	$R_1 = 0,2857,$ $wR_2 = 0,3864$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2668,$ $wR_2 = 0,3917$	$R_1 = 0,4161,$ $wR_2 = 0,4326$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{ \AA}^3$	–3,27/4,68	–3,84/4,54

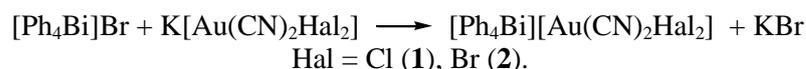
Длины связей и валентные углы для структур 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Au(1)–Cl(1)	2,434(5)	Cl(1)Au(1)Cl(1a)	179,999(2)
Au(1)–Cl(1a)	2,434(5)	C(7a)Au(1)Cl(1)	89,8(12)
Au(1)–C(7)	2,10(5)	C(7)Au(1)Cl(1)	90,2(12)
Au(1)–C(7a)	2,10(5)	C(7)Au(1)Cl(1a)	89,8(12)
N(1)–C(7)	0,80(5)	C(7a)Au(1)Cl(1a)	90,2(12)
Au(2)–Cl(2)	2,428(5)	C(7)Au(1)C(7a)	180,000(7)
Au(2)–Cl(2b)	2,428(5)	Cl(2)Au(2)Cl(2b)	179,998(1)
Au(2)–C(8)	2,10(3)	C(8)Au(2)Cl(2b)	90,5(11)
Au(2)–C(8b)	2,10(3)	C(8b)Au(2)Cl(2b)	89,5(11)
N(2)–C(8)	0,92(4)	C(8b)Au(2)Cl(2)	90,5(11)
Bi(1)–C(1)	2,23(2)	C(8)Au(2)Cl(2)	89,5(11)
Bi(1)–C(11)	2,21(2)	C(8)Au(2)C(8b)	180,000(2)
Bi(1)–C(21)	2,23(2)	C(11)Bi(1)C(21)	104,2(9)
Bi(1)–C(31)	2,20(2)	C(1)Bi(1)C(21)	113,8(10)
Преобразования симметрии: а) $-X, 1-Y, 2-Z$; б) $1-X, 2-Y, 1-Z$			
2			
Au(1)–Br(1)	2,426(5)	Br(1)Au(1)Br(1a)	180,0(2)
Au(1)–Br(1a)	2,426(5)	C(7)Au(1)Br(1a)	89,3(10)
Au(1)–C(7)	2,07(4)	C(7)Au(1)Br(1)	90,7(10)
Au(1)–C(7a)	2,07(4)	C(7a)Au(1)Br(1a)	90,7(10)
N(1)–C(7)	0,95(5)	C(7a)Au(1)Br(1)	89,3(10)
Au(2)–Br(2)	2,429(5)	C(7)Au(1)C(7a)	180,0(16)
Au(2)–Br(2b)	2,429(5)	Br(2)Au(2)Br(2b)	180,0(2)
Au(2)–C(8)	2,10(3)	C(8)Au(2)Br(2)	87,5(10)
Au(2)–C(8b)	2,10(3)	C(8b)Au(2)Br(2b)	87,5(10)
N(2)–C(8)	0,80(4)	C(8b)Au(2)Br(2)	92,5(10)
Bi(1)–C(1)	2,20(3)	C(8)Au(2)Br(2b)	92,5(10)
Bi(1)–C(11)	2,21(3)	C(8)Au(2)C(8b)	179,999(3)
Bi(1)–C(21)	2,21(3)	C(1)Bi(1)C(11)	103,2(11)
Bi(1)–C(31)	2,19(3)	C(1)Bi(1)C(21)	114,4(10)
Преобразования симметрии: а) $-X, 1-Y, 1-Z$; б) $-1-X, -Y, -Z$			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1912236 (1), 1912238 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В продолжение исследования синтеза комплексов золота [21, 22], в том числе с дигалогендицианоауратными анионами [17, 23–28], получено два неизвестных ранее дигалогендицианоауратных ионных комплекса с тетрафенилвисмутониевыми катионами: дихлородицианоаурат тетрафенилвисмута (1) и дибромодицианоаурат тетрафенилвисмута (2). Комплексы 1 и 2 синтезировали из дихлоро- и дибромодицианоаурата калия и бромида тетрафенилвисмута в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила:



По данным РСА, атомы висмута в катионах соединений 1 и 2 имеют искаженную тетраэдрическую координацию (СВiС 104,2(9)–113,8(10)° (1), 103,2(11)–114,4(10)° (2)). Расстояния Bi–C изменяются в интервалах 2,20(2)–2,23(2) Å (1), 2,19(3)–2,21(3) Å (2) и практически совпадают с суммой ковалентных радиусов атомов висмута и углерода 2,21 Å [29] (рис. 1 и 2).

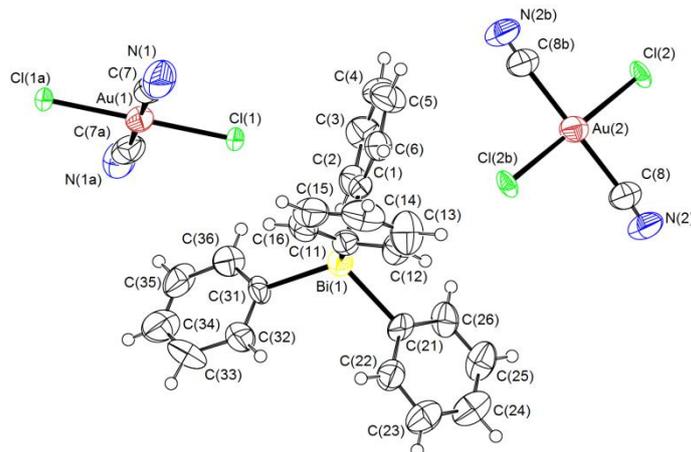


Рис. 1. Строение комплекса 1

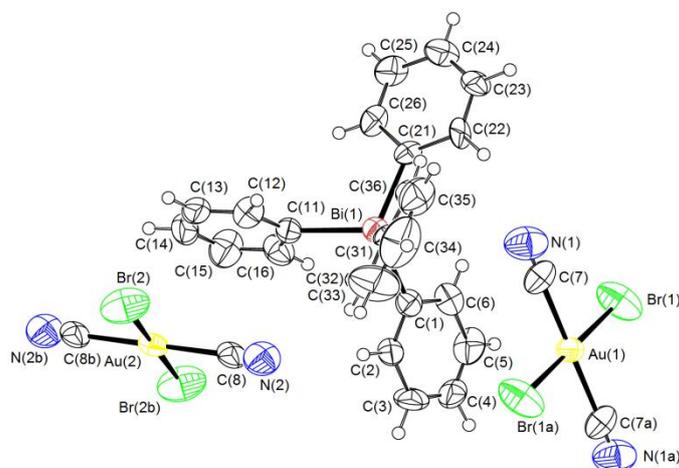


Рис. 2. Строение комплекса 2

В кристаллах **1** и **2** присутствуют по два типа плоскокватратных centrosимметричных кристаллографически независимых анионов $[Au(CN)_2Hal_2]^-$. Атомы золота четырехкоординированы (углы $HalAuHal$ -*транс* $179,999(2)^\circ$, $179,998(1)^\circ$ (**1**), $180,0(2)^\circ$ (**2**), $SAuC$ -*транс* $180,000^\circ$ (**1**), $180,0(16)^\circ$, $179,999(3)^\circ$ (**2**); $SAuHal$ -*цис* $89,5(11)^\circ$ – $90,5(11)^\circ$ (**1**), $87,5(10)^\circ$ – $92,5(10)^\circ$ (**2**)); длины связей $Au-Hal$ составляют $2,428(5)$, $2,434(5)$ Å (**1**), $2,426(5)$, $2,429(5)$ Å (**2**); связей $Au-C$ – $2,10$ Å (**1**), $2,07(4)$, $2,10(3)$ Å (**2**).

В кристаллах соединений **1** и **2** присутствуют межмолекулярные контакты $C-H \cdots N \equiv C$ ($2,59$ – $2,74$ Å) (**1**) и ($2,56$ – $2,70$ Å) (**2**), близкие к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота ($2,65$ Å [30]).

Выводы

Таким образом, взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Cl_2]$ и $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Br_2]$.

Благодарности

Выражаю признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1** и **2**.

Литература

1. Precise Electrochemical Control of Ferromagnetism in a Cyanide-Bridged Bimetallic Coordination Polymer / Y. Mizuno, M. Okubo, K. Kagesawa et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, no. 19. – P. 10311–10316. DOI: 10.1021/ic301361h.
2. Yoshida, Y. Consecutive Irreversible Single-Crystal to Single-Crystal and Reversible Single-Crystal to Glass Transformations and Associated Magnetism of the Coordination Polymer, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{rao-pnH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Y. Yoshida, K. Inoue, M. Kurmoo // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 22. – P. 10726–10736. DOI: 10.1021/ic901615e.
3. Temperature and Light Induced Bistability in a $\text{Co}_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue Analog / C. Avendano, M.G. Hilfiger, A. Prosvirin et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 38. – P. 13123–13125. DOI: 10.1021/ja1041513.
4. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Cu, Ni) / J. Lefebvre, F. Callaghan, M.J. Katz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, no. 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
5. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies / J. Lefebvre, P. Tyagi et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
6. Magnetic Properties of Isostructural $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ -based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) by SQUID and μSR Studies / A.R. Geisheimer, W. Huang, V. Pacradouni et al. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, no. 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
7. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D $[\text{cation}]\{\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3\}$ (M = Ni, Co) Coordination Polymers / J. Lefebvre, D. Chartrand, D.B. Leznoff // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26, № 9–11. P. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
8. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies / J. Lefebvre, P. Tyagi, S. Trudel et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
9. Miller, J.S. Organometallic- and Organic-based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium / J.S. Miller // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 20. – P. 4392–4408. DOI: 10.1021/ic000540x.
10. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
11. Katz, M.J. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C-X Bonds (X = Cl, Br) / M.J. Katz, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 51. – P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
12. Highly Birefringent Materials Designed Using Coordination Polymer Synthetic Methodology / M.J. Katz, H. Kaluarachchi, R.J. Batchelor et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46, № 46. – P. 8804–8807. DOI: 10.1002/anie.200702885.
13. Polymorphism of $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ and Its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor / M.J. Katz, T. Ramnial, H. Yu, D. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
14. Lefebvre, J. $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$: Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior / J. Lefebvre, R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, № 49. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
15. Vapochromic Behaviour of $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ -based coordination polymers (M = Co, Ni) / J. Lefebvre, J.L. Korčok, M.J. Katz et al. // *Sensors.* – 2012. – V. 12, № 3. – P. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
16. Polymorphism of $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ and its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor / M. Katz, T. Ramnial, H. Yu et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
17. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.

18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Синтез и строение комплексов золота и меди $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$ и $[Ph_3EtP]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, А.П. Пакушина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
22. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[AuCl_4]^-$ и $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^+[AuCl_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1045.
23. Ovens, J.S. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-based Coordination Polymers / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – P. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
24. Ovens, J.S. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic $Cu[AuX_2(CN)_2]_2$ ($X = Cl, Br$) Coordination Polymer Materials / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, № 5. – P. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
25. Crystal Structures and Properties of $[Au(phen)\{(CN)_{0.92}Br_{0.08}\}_2]Br$ and $[Au(phen)(CN)\{(CN)_{0.82}Br_{0.18}\}] \cdot 0.5trans-[Au(CN)_2Br_2] \cdot 0.5Br \cdot phen$ ($phen = 1,10$ -phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes / G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – P. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.
26. Ovens, J.S. Targeting $[AuCl_2(CN)_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – V. 403. – P. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
27. Ovens, J.S. Structural Organization and Dimensionality at the Hands of Weak Intermolecular $Au \cdots Au$, $Au \cdots X$ and $X \cdots X$ ($X = Cl, Br, I$) Interactions / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
28. Pitteri, B. Chelate Polypyridine Ligand Rearrangement in Au(III) / B. Pitteri, M. Bortoluzzi, V. Bertolasi // Complexes Transition Met. Chem. – 2008. – V. 33, № 5. – P. 649–654. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.
29. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
30. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Сенчури Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

Поступила в редакцию 30 мая 2019 г.

GOLD COMPLEXES [Ph₄Bi][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = Cl, Br).
SYNTHESIS AND STRUCTURE

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tetraphenylbismuth bromide with potassium dichloro- and dibromodicyanoaurate in water followed by recrystallization from acetonitrile have synthesized gold complexes [Ph₄Bi][Au(CN)₂Cl₂] (**1**) and [Ph₄Bi][Au(CN)₂Br₂] (**2**). They have been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK_α-radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) of crystals **1** [C₂₆H₂₀N₂Cl₂AuBi, *M* 837,29, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 8,740(4), *b* 8,914(4), *c* 17,112(9) Å, $\alpha = 91,21(2)$ degrees, $\beta = 94,47(2)$ degrees, $\gamma = 90,36(2)$ degrees; *V* = 1328,8(10) Å³; the crystal size is 0,37×0,34×0,08 mm; intervals of reflection indexes are $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-27 \leq l \leq 27$; total reflections 57659; independent reflections 10901; *R*_{int} 0,0879; GOOF 1,187; *R*₁ = 0,1892, *wR*₂ = 0,3575; residual electron density $-3,27/4,68$ e/Å³] and **2** [C₂₆H₂₀N₂Br₂AuBi, *M* 926,21, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 8,735(3), *b* 8,889(3), *c* 17,081(5) Å, $\alpha = 91,408(15)$ degrees, $\beta = 94,352(15)$ degrees, $\gamma = 90,307(18)$ degrees; *V* = 1322,2(8) Å³; the crystal size is 0,59×0,29×0,06 mm; intervals of reflection indexes are $-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$; total reflections 74349; independent reflections 15328; *R*_{int} 0,1261; GOOF 1,254; *R*₁ = 0,2857, *wR*₂ = 0,3864; residual electron density $-3,84/4,54$ e/Å³], the bismuth atoms have a distorted tetrahedral coordination (the CBiC angles are 104,2(9)–113,8(10)° (**1**) and 103,2(11)–114,4(10)° (**2**); the Bi–C bond lengths are Bi–C 2,20(2)–2,23(2) Å (**1**), 2,19(3)–2,21(3) Å (**2**)). In square planar centrosymmetric crystallographically independent anions [Au(CN)₂Hal₂][–] atoms of gold are tetra-coordinated (*trans*-angles HalAuHal and CAuC are close to 180°; *cis*-angles CAuHal have the values 89,5(11)°–90,5(11)° (**1**), 87,5(10)°–92,5(10)° (**2**); bond lengths Au–Hal are 2,428(5), 2,434(5) Å (**1**), 2,426(5), 2,429(5) Å (**2**), Au–C are 2,10 Å (**1**), 2,07(4), 2,10(3) Å (**2**)). The structural organization of crystals **1** and **2** is controlled by intermolecular bonds C–H⋯N≡C (2,59–2,74 Å) (**1**), (2,56–2,70 Å) (**2**). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1912236, 1912238; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: tetraphenylbismuth bromide, potassium dihalogen dicyanoaurates, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Mizuno Y., Okubo M., Kagesawa K., Asakura D., Kudo T., Zhou H., Oh-Ishi K., Okazawa A., Kojima N. Precise Electrochemical Control of Ferromagnetism in a Cyanide-Bridged Bimetallic Coordination Polymer. *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, no. 19, pp. 10311–10316. DOI: 10.1021/ic301361h.
2. Yoshida Y., Inoue K., Kurmoo M. Consecutive Irreversible Single-Crystal to Single-Crystal and Reversible Single-Crystal to Glass Transformations and Associated Magnetism of the Coordination Polymer, [Mn^{II}(rao-pnH)(H₂O)Cr^{III}(CN)₆][–]·H₂O. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no 22, pp. 10726–10736. DOI: 10.1021/ic901615e.
3. Avendano C., Hilfiger M.G., Prosvirin A., Sanders C., Stepien D., Dunbar K.R. Temperature and Light Induced Bistability in a Co₃[Os(CN)₆]₂·6H₂O Prussian Blue Analog. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no 38, pp. 13123–13125. DOI: 10.1021/ja1041513.
4. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J., Sonier J.E., Leznoff D.B. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of M(μ-OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Cu, Ni). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
5. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M(μ-OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.

6. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural $M(H_2O)_4[Au(CN)_4]_2$ -based Coordination Polymers ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) by SQUID and μ SR Studies. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29, pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
7. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D $[cation]\{M[Au(CN)_2]_3\}$ ($M = Ni, Co$) Coordination Polymers. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, no. 9–11, pp. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
8. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $M(\mu-OH_2)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Mn, Fe, Co$) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μ SR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
9. Miller J.S. Organometallic- and Organic-based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 20, pp. 4392–4408. DOI: 10.1021/ic000540x.
10. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ ($X = Br, I$) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
11. Katz M.J., Leznoff D.B. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C-X Bonds ($X = Cl, Br$). *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 51, pp. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
12. Katz M.J., Kaluarachchi H., Batchelor R.J., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. Highly Birefringent Materials Designed Using Coordination Polymer Synthetic Methodology *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, vol. 46, no. 46, pp. 8804–8807. DOI: 10.1002/anie.200702885.
13. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of $Zn[Au(CN)_2]_2$ and Its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
14. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B. $Cu[Au(CN)_2]_2(DMSO)_2$: Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 49, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
15. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. Vapochromic Behaviour of $M[Au(CN)_2]_2$ -based coordination polymers ($M = Co, Ni$). *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
16. Katz M., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of $Zn[Au(CN)_2]_2$ and its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ ($X = Br, I$) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Fastovets O.A. Synthesis and structure of gold and copper complexes: $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$ и $[Ph_3EtP]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Gold complexes $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[AuCl_4]^-_2$ and $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^+[AuCl_4]^-$: Synthesis and structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.
23. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-based Coordination Polymers. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, pp. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.

24. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic $\text{Cu}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]_2$ (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.* 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.

25. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. Crystal Structures and Properties of $[\text{Au}(\text{phen})\{(\text{CN})_{0.92}\text{Br}_{0.08}\}_2]\text{Br}$ and $[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})\{(\text{CN})_{0.82}\text{Br}_{0.18}\}] \cdot 0.5 \text{trans-}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2] \cdot 0.5 \text{Br} \cdot \text{phen}$ (phen = 1,10-phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, pp. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.

26. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Targeting $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers. *Inorg. Chim. Acta.*, 2013, vol. 403, pp. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.

27. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Structural Organization and Dimensionality at the Hands of Weak Intermolecular $\text{Au} \cdots \text{Au}$, $\text{Au} \cdots \text{X}$ and $\text{X} \cdots \text{X}$ (X = Cl, Br, I) Interactions. *Dalton Trans.*, 2012, vol. 41, pp. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.

28. Pitteri B., Bortoluzzi M., Bertolasi V. Chelate Polypyridine Ligand Rearrangement in Au(III) Complexes. *Transition Met. Chem.*, 2008, vol. 33, no. 5, pp. 649–654. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.

29. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

30. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 30 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин, В.С. Комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br). Синтез и строение / В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem190306

FOR CITATION

Senchurin V.S. Gold Complexes $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br). Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 3, pp. 50–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190306

СТРОЕНИЕ АДДУКТА БИС(ХЛОРАЦЕТАТА) ТРИ(*o*-ТОЛИЛ)ВИСМУТА С ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

П.В. Андреев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

Аддукт бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой (*o*-Tol)₃Bi[OC(O)CH₂Cl]₂ · HOOC(O)CH₂Cl (**1**) синтезирован из бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута и хлоруксусной кислоты в бензоле. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение аддукта **1**. РСА кристалла соединения проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 292 К. 1, P2₁/c, a = 10,8054(2), b = 14,2764(3), c = 12,9748(3) Å, β = 102,677(2)°, V = 1952,73(7) Å³, Z = 4, размер кристалла 0,209 × 0,172 × 0,116 мм, область сбора данных по θ 3,371 – 30,508 град., интервалы индексов отражений –15 ≤ h ≤ 15, –20 ≤ k ≤ 20, –18 ≤ l ≤ 18, измерено отражений 38696, независимых отражений 5964, переменных уточнения 299, GOOF 1,13, R-факторы по F² > 2σ(F²) R₁ = 0,0348, wR₂ = 0,076, остаточная электронная плотность –0,523 / 0,777 е/Å³, ρ (выч.) 1,445 г/см³. В структуре кристалла **1** атомы Bi имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с атомами кислорода в аксиальных положениях. Аксиальный угол OBiO в соединении **1** равен 175,24(11)°. Длины связей Bi–O и Bi–C равны 2,258(3)–2,302(3) и 2,211(5)–2,228(5) Å. Молекула хлоруксусной кислоты связана координационной связью через карбоксильный атом водорода с карбонильным атомом кислорода одной из двух карбоксильных групп дикарбоксилата триарилвисмута. Межмолекулярные расстояния O··HO (1,9 Å) меньше суммы вандерваальсовых радиусов O и H на ~0,8 Å.

Ключевые слова: аддукт, комплексное соединение, висмут, уксусная кислота, рентгеноструктурный анализ.

В продолжение изучения строения органических производных висмута в настоящей работе впервые исследовано строение аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединения **1** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [1]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [2, 3], OLEX2 [4], ShelxLe [5]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** 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 [6] (№ 1576038 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

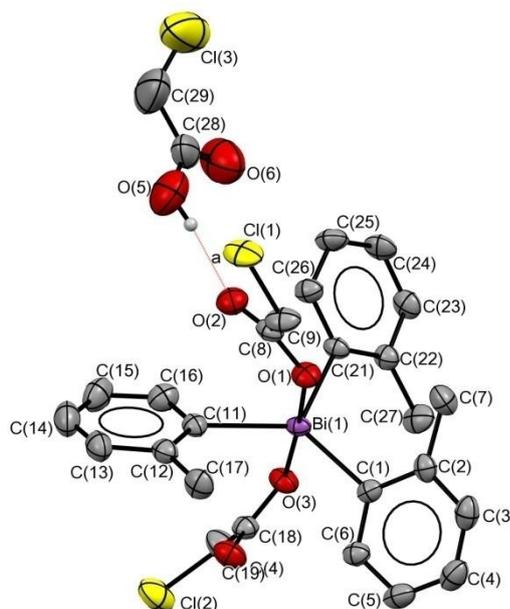
Обсуждение результатов

Особенности строения многих органических соединений фосфора, сурьмы и висмута обсуждаются в ряде работ [7–26]. Весьма интересно строение аддуктов Ph₄SbX·HX, полученных взаимодействием пентафенилсурьмы с уксусной или азотной кислотами (мольное соотношение 1:2) в бензоле [27, 28]. Однако об особенностях строения производных Ph₃EX₂·HX (E = Sb, Bi) ранее не сообщалось.

Химия элементоорганических соединений

Продолжая изучение строения указанных производных, в настоящей работе была снята и расшифрована структура аддукта *бис*(хлорацетата) три(*о*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой (см. рисунок, табл. 1, 2), который синтезировали по реакции эквимольных количеств триарилвисмута с карбоновой кислотой в бензоле при комнатной температуре. По мере удаления растворителя из раствора выпадали бесцветные кристаллы аддукта (1:1).

В структуре кристалла **1** атомы висмута находятся в классической для соединений Ar_3BiX_2 искаженной тригонально-бипирамидальной координации [7]. Сольватная молекула хлоруксусной кислоты координирована на один из хлорацетатных лигандов, причем расстояние $\text{O}\cdots\text{H}$ составляет 1,9 Å, что меньше суммы вандерваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода (2,7 Å [29]). Пространственная упаковка кристалла представляет собой трехмерный каркас молекул хлоруксусной кислоты и *бис*(хлорацетата) три(*о*-толил)висмута, связанных слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями.



Строение соединения аддукта *бис*(хлорацетата) три(*о*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**)

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединения **1**

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{BiCl}_3\text{O}_6$
M	424,82
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P 2_1/c$
a , Å	10,8054(2)
b , Å	14,2764(3)
c , Å	12,9748(3)
α , °	90
β , °	102,677(2)
γ , °	90
V , Å ³	1952,73(7)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,445
μ , мм ⁻¹	1,72
$F(000)$	847
Размер кристалла (мм)	0,209 × 0,172 × 0,116
Область сбора данных по θ , град.	3,371–30,508

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	38696
Независимых отражений	5964
Переменных уточнения	299
GOOF	1,13
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0348$; $wR_2 = 0,076$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0439$; $wR_2 = 0,0803$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	$-0,523 / 0,777$

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
1			
Bi(1) – C(11)	2,211(5)	C(11) – Bi(1) – C21	113,96(18)
Bi(1) – C(21)	2,217(4)	C(11) – Bi(1) – C(1)	129,86(17)
Bi(1) – C(1)	2,228(5)	C(21) – Bi(1) – C(1)	116,13(17)
Bi(1) – O(3)	2,258(3)	C(11) – Bi(1) – O(3)	86,99(15)
Bi(1) – O(1)	2,302(3)	C(21) – Bi(1) – O(3)	88,78(14)
		C(1) – Bi(1) – O(3)	96,08(15)
		C(11) – Bi(1) – O(1)	89,01(15)
		C(21) – Bi(1) – O(1)	95,21(14)
		C(31) – Bi(1) – O(1)	84,51(15)
		O(3) – Bi(1) – O(1)	175,24(11)

Выводы

В настоящей работе методом PCA изучено строение кристалла аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой (*o*-Tol)₃Bi[OC(O)CH₂Cl]₂ · HOOC(O)CH₂Cl.

Автор выражает благодарность профессору В.В. Шарутину за синтез и получение монокристаллов исследованного соединения.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект № 3.6502.2017/БЧ.

Литература

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
2. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. – 2015. – V. C71. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
3. 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.
4. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
5. Hübschle, C.B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL / C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich // J. Appl. Cryst. – 2011. – V. 44, № 6. – P. 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
6. The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot et al. // Acta Crystallogr. – 2016. – V. B 72, № 2. – P. 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.

7. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
8. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. / Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
9. Synthesis and Structure of Bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
10. Термолиз пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, А.В. Лебедев и др. // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56. – № 2. – С. 325–328.
11. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // J. Organometal. Chem. – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79. – С. 80–89.
13. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // Acta Cryst. – 2013. – V. E69, № 6. – m 333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
14. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-*meta*-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$ / A.A. Gusakovskaya, O.S. Kalistratova, P.V. Andreev et al. // Cryst. Rep. – 2018. – V. 63, № 2. – P. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
15. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67. – Вып. 9. – С. 1536–1541.
16. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 0.5 \text{ THF}$ / G. Muller, U.J. Bildmann // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. – 2004. – Bd. 59, № 11-12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
17. Day, R.O. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorene / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19, № 12. – P. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
18. A Facile Access to $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
19. Синтез и строение бис(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
20. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1644–1646.
21. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(пентахлорбензоата)трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 734–737. DOI: 10.7868/S0044457X14060208.
22. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута: $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}-5)(\text{MeO}-2))_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CHAl}_3]_2$ (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056. DOI: 10.7868/S0044457X17080050.
23. Синтез и кристаллические структуры гексахлороплатината, тетрахлороаурата и гексахлороостанната тетрафенилсурьмы (V) $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{SnCl}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.
24. Синтез и строение комплексов золота и меди: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{P}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
25. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1044. DOI: 10.7868/S0044457X15080188.

26. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)]^+[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHMe}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 1709–1713.

27. Schmidbaur, H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen / H. Schmidbaur, K.H. Mitschke // Angew. Chem. – 1971. – V. 83, № 4. – P. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.

28. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1194–1198.

29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Андреев Павел Валерьевич – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 16 мая 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190307

ATOMIC STRUCTURE OF INCLUSION COMPLEX OF 3(*o*-TOLYL)BISMUTH BIS(CHLOROACETATE) WITH CHLOROACETIC ACID

P.V. Andreev, andreev@phys.unn.ru

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

An inclusion complex of tri(*o*-tolyl) bismuth bis(chloroacetate) with chloroacetic acid (*o*-Tol)₃Bi[OC(O)CH₂Cl]₂ HOС(O)CH₂Cl (**1**) was synthesized from tri(*o*-tolyl)bismuth bis(chloroacetate) and chloroacetic acid in benzene. The structure of adduct **1** was determined by X-ray structural analysis. X-ray analysis of the compound crystal was performed on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 292 K. 1, $P2_1/c$, $a = 10.8054(2)$, $b = 14.2764(3)$, $c = 12.9748(3)$ Å, $\beta = 102.677(2)^\circ$, $V = 1952.73(7)$ Å³, $Z = 4$, $0.209 \times 0.172 \times 0.116$ mm, 3.371 30.508°, intervals of reflection indices $-15 \leq h \leq 15$, $-20 \leq k \leq 20$, $-18 \leq l \leq 18$, measured reflections 38696, independent reflections 5964, refinement variables 299, GOOF 1.13, $R_1 = 0.0348$, $wR_2 = 0.076$, residual electron density $-0.523 / 0.777$ e / Å³, (calc.) 1.445 g/cm³. In the structure of crystal **1** the Bi atoms have a distorted trigonal bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions. The OBiO axial angle in **1** is 175.24 (11). The lengths of the BiO and BiC bonds are 2.258(3)–2.302(3) and 2.211(5), 2.228(5) Å. The chloroacetic acid molecule is linked by a coordination bond through the carboxyl hydrogen atom to the carbonyl oxygen atom of one of the two carboxyl groups of triaryl bismuth dicarboxylate. The intermolecular OHO distances (1.9 Å) are shorter than the sum of van der Waals radii O and H by 0.8 Å.

Keywords: inclusion complex, complex compound, bismuth, acetic acid, X-ray structural analysis.

References

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
2. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELX. *Acta Cryst.*, 2015, vol. C71, pp. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
3. 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.

4. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
5. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, no. 6, pp. 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
6. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr.*, 2016, vol. B72, no. 2, pp. 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
7. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnyye Srukturny Organicheskikh Soyedineniy Sur'my (V)* [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Penta-phenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 798, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, pp. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A. [Pentaphenylantimony Thermolysis in the Presence of Carbon Dioxide]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. of Gen. Chem.], 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
11. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.C., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1, pp. 78–87. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
13. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2013, vol. 69, № 6, m333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
14. Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] Ph₃Bi[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ and Triphenylbismuth Di-*meta*-nitrocinnamate Ph₃Bi(O₂CCH=CH-C₆H₄). *Crystallography Reports*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reaction of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. of Gen. Chem.], 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
16. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅·0.5 THF. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
17. Day R.O., Husebye S., Holmes R.R. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorene. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, no. 12, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
18. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Kisielowski L., Hampel F. A Facile Access to $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -Benzodiphospholes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, pp. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1565–1567. DOI: 10.1134/S0036023611100202.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(pentachlorobenzoate). *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 6, pp. 558–560. DOI: 10.1134/S0036023614060199.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Ya.R. Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxylates [(C₆H₃(Br-5)(MeO-2))₃Bi[OC(O)CHal₃]₂ (Hal = F, Cl): Synthe-

sis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 8, pp. 1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.

23. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fastovets O.A., Pakusina A.P., Sharutina O.K. Tetraphenylantimony (V) Hexachloroplatinate, Tetrachloroaurate, and Hexachlorostannate $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$, and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^{2+} [\text{SnCl}_6]^{2-}$: Synthesis and crystal structures. *Russian J. of Coord. chem.*, 2008, vol. 34, no. 5, pp. 367–373. DOI: 10.1134/S1070328408050096.

24. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Fastovets O.A., Pakusina A.P. Synthesis and Structure of Gold and Copper Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+ [\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+ [\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: /10.1134/S0036023610090135.

25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Gold Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^-_2$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$: Synthesis and Structure. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.

26. Sharutin, V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes $[\text{Ph}_3\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHMe}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 10, pp. 2356–2360. DOI: /10.1134/S1070363216100182.

27. Schmidbaur H., Mitschke K.H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen. *Angew. Chem.*, 1971, vol. 83, no. 4, pp. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.

28. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid: Syntheses and Structures. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1110–1114. DOI: 10.1134/S0036023608070206.

29. Batsanov S.S. [The Atomic Radii of the Elements]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. of Gen. Chem.], 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 16 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Андреев, П.В. Строение аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой / П.В. Андреев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem190307

FOR CITATION

Andreev P.V. Atomic Structure of Inclusion Complex of 3(*o*-tolyl)bismuth Bis(Chloroacetate) with Chloroacetic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 59–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190307

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V) С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

А.И. Малеева, А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

Взаимодействием трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы дикарбоксилаты трифенилсурьмы: $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{O}]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$. Выходы дикарбоксилатов трифенилсурьмы составили 59–86 %. Строение полученных продуктов подтверждено данными элементного анализа, ИК, ^1H -ЯМР спектроскопии. По данным РСА, атом сурьмы может находиться в тригонально-бипирамидальной, тетрагонально-пирамидальной и «промежуточной» конфигурации. Во всех соединениях наблюдается дополнительная координация атома сурьмы на карбонильные атомы кислорода, причем наиболее выраженным этот эффект является у *m*-нитроциннамата трифенилсурьмы. В случае искаженной тригонально-бипирамидальной конфигурации два угла в экваториальной плоскости изменяются в пределах 104,03(4)–112,59(9), третий угол значительно превышает эти значения 135,43(9)–149,81(8). Данный факт связан с расположением карбонильных атомов кислорода O2 и O4 между фенильными заместителями. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360°. Интервалы изменения длин связей Sb–O и Sb–C составляют 2,104(2)–2,162(7) Å и 2,100(16)–2,128(1) Å. Валентные углы O1–Sb–O3 составляют 172,18(6)–178,00(4)°. Внутримолекулярные расстояния Sb...O2 и Sb...O4 равны 2,583–3,060 Å. Карбоксилатный остаток ненасыщенных карбоновых кислот имеет плоское строение, все валентные углы близки к 120°, что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы C=C–C(O)OSb. При этом кратные связи укорочены, а одинарные удлинены по сравнению с кислотами. Выявлены межмолекулярные взаимодействия в акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате трифенилсурьмы с участием двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. В ряде соединений присутствует сокристаллизовавшийся растворитель, который входит в упаковку молекул.

Ключевые слова: кристаллическое строение, трифенилсурьма, диакрилат трифенилсурьмы, диметакрилат трифенилсурьмы, дикротонат трифенилсурьмы, бисфурилакрилат трифенилсурьмы, дициннамат трифенилсурьмы, ди-мета-нитроциннамат трифенилсурьмы, ди-пара-метоксидиннамат трифенилсурьмы, дисорбат трифенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В настоящее время получен и исследован достаточно широкий ряд производных трифенилсурьмы с непредельными карбоновыми кислотами типа $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [1, 2]. Интерес к такому типу соединений связан с большими возможностями их применения. Некоторые комплексы Sb(V) проявляют противоопухолевую активность [3–5], используются для лечения лейшманиоза [6–8] или в качестве компонентов высокочувствительных молекулярных органометаллических УФ-резистов [9]. Активно развивается химия полимеров, содержащих сурьму. В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, в поливинилацетат металлических сурьмы и висмута в коллоидном состоянии [10, 11]. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул [12, 13], так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [14, 15]. Добавки таких

соединений в полимерные материалы улучшают их термическую [16], радиационную стойкость, а также поглощение рентгеновского излучения [17].

Экспериментальная часть

Диакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ (I). К смеси 3,53 г (0,01 моль) трифенилсурьмы и 2,16 г (0,03 моль) акриловой кислоты в 10 мл диэтилового эфира прибавляли 1,2 мл 29%-ного водного раствора пероксида водорода (0,01 моль) в 40 мл диэтилового эфира и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, сушили. Выход продукта 63 %. Т. пл. 153 °С.

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8,03 (dd, $J = 6,5; 3,0$ Hz, 6H); 7,52–7,45 (m, 9H), 6,16 (dd, $J = 17,3; 1,8$ Hz, 2H); 5,97 (dd, $J = 17,3; 10,2$ Hz, 2H); 5,61 (d, $J = 11,9$ Hz, 2H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3055 (Ph–H); 2974, 1637 (C=C); 1616 (COO); 1481, 1405, 1310 (COO); 1239, 975, 736, 691, 580 (Sb–O), 459 (Sb–C).

Аналогично осуществляли синтез дикарбоксилатов сурьмы (II)–(V).

Диметакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ (II) – бесцветные кристаллы, выход 79 %, Т. пл. 156 °С.

Найдено, %: C 59,94; H 4,95; Sb 23,27. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: C 59,68; H 4,82; Sb 23,27.

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8,02 (dd, $J = 6,5; 3,0$ Hz, 6H); 7,49–7,45 (m, 9H), 5,93 (s, 2H); 5,36 (s, 2H); 1,79 (s, 6H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3056 (Ph–H); 2974 (CH₃); 1647 (C=C), 1603 (COO); 1480, 1435, 1356 (COO), 1195, 936, 735, 689, 586 (Sb–O); 464 (Sb–C).

Дикротонат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$ (III) – бесцветные кристаллы, выход 69 %. Т. пл. 153 °С.

Найдено, %: C 59,71; H 4,79; Sb 21,10. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: C 59,68; H 4,82; Sb 23,27.

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8,01 (dd, $J = 6,5; 3,1$ Hz, 6H); 7,56–7,38 (m, 9H); 6,47 (dq, 2H); 5,70 (d, 2H); 1,75 (dd, 6H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3054 (Ph–H), 2971 (CH₃), 1664 (C=C), 1590 (COO); 1481, 1436, 1350 (COO), 1187, 963, 740, 690, 575 (Sb–O), 454 (Sb–C).

Бис-2-фурилакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}]_2$ (IV) – желто-оранжевые кристаллы, выход 71 %. Т. пл. 197 °С.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ 8,06 (dd, $J = 6,3; 2,8$ Hz, 6H); 7,54–7,44 (m, 9H); 7,22 (d, $J = 15,7$ Hz, 2H), 6,48 (d, $J = 3,1$ Hz, 2H), 6,40 (s, 2H), 6,22 (d, $J = 15,7$ Hz, 2H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3063 (Ph–H), 1648 (C=C), 1604 (COO), 1481, 1438, 1321 (COO), 1280, 1226, 1188, 1073, 1014, 883, 734, 690, 591 (Sb–O), 463 (Sb–C).

Дициннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$ (V) – белые кристаллы, выход 80 %. Т. пл. 199 °С.

ЯМР ^1H (CDCl_3): δ 8,10 (dd, $J = 6,4; 2,8$ Hz, 6H); 7,50 (dd, $J = 6,6; 4,6$ Hz, 10H); 7,43 (dd, $J = 6,6; 2,9$ Hz, 5H); 7,35–7,29 (m, 6H); 6,34 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3053 (Ph–H), 1642 (C=C), 1580 (COO), 1481, 1435, 1357 (COO), 970, 747, 691, 588 (Sb–O), 459 (Sb–C).

Ди-*m*-нитроциннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$ (VI) – белые кристаллы, выход 59 %. Т. пл. 193 °С.

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8,28 (s, 2H); 8,17–8,08 (m, 8H); 7,71 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,55–7,48 (m, 12H); 7,44 (s, 1H), 6,45 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3069 (Ph–H); 1651 (C=C), 1611 (COO); 1479, 1436, 1355 (COO); 1217, 1162, 984, 735, 686, 596 (Sb–O), 458 (Sb–C).

Ди-*n*-метоксициннамат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$ (VII). К раствору 0,7 мл 31,2%-ного водного пероксида водорода (6 ммоль) и 2,46 г *n*-метоксикоричной кислоты (12 ммоль) в 35 мл тетрагидрофурана добавляли раствор 2,2 г (6 ммоль) трифенилсурьмы. Смесь выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, сушили, получали 1,63 г (35 %) ди-*n*-метоксициннамата трифенилсурьмы. Продукт дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформ-гексан (1:4), т. пл. 178 °С.

Химия элементоорганических соединений

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3049 (Ph-H); 2937 (CH_3), 1687 (C=C); 1643 (COO); 1482, 1436, 1325 (COO); 1257, 1171, 976, 688, 565 (Sb-O); 460 (Sb-C).

Аналогично осуществляли синтез дикарбоксилатов сурьмы (VI), (VII).

Дисорбат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$ (VIII). К смеси 0,883 г (2,5 ммоль) трифенилсурьмы и 0,56 г (5,1 ммоль) сорбиновой кислоты в 5 мл тетрагидрофурана прибавляли по каплям 0,24 мл 98%-ного *t*-BuOOH (5,1 ммоль). Смесь выдерживали сутки. Образовавшиеся желтоватые кристаллы фильтровали, сушили. Выход продукта – 86 %. Т. пл. 121 °С.

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8,02 (s, 6H); 7,47 (s, 9H); 7,04 (dd, $J = 14,8; 10,7$ Hz, 2H); 6,20–5,85 (m, 4H); 5,69 (t, $J = 26,3$ Hz, 2H); 1,79 (d, $J = 5,5$ Hz, 6H).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3058 (Ph-H), 2942, 1650 (C=C), 1632 (COO), 1481, 1436, 1334 (COO), 1263, 1150, 993, 736, 694, 598 (Sb-O), 458 (Sb-C).

Физико-химические методы анализа

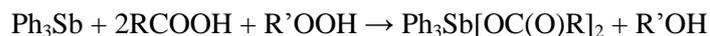
ИК-спектры записывались на приборе IR Prestige-21, Shimadzu, Япония в диапазоне 4000–400 cm^{-1} .

ЯМР ^1H снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNova 9.0.2 (демонстрационная версия).

Рентгено-структурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S. Кристаллы размером 0,5–1 мм выращены из смеси бензола и петролейного эфира.

Обсуждение результатов

Дикарбоксилаты трифенилсурьмы получали методом окислительного присоединения из карбоновой кислоты, трифенилсурьмы и *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода [18]:



R = Vin (I), $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (II), $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (III), $\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}$ (IV), $\text{CH}=\text{CHPh}$ (V), $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -*m* (VI), $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -*p* (VII), $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ (VIII).

R' = H, *t*-Bu

Реакции проводили в диэтиловом эфире (I–V) или тетрагидрофуране (VI–VIII) при комнатной температуре в течение 12–24 ч с выходами дикарбоксилатов трифенилсурьмы до 86 %. Выбор растворителя реакции окислительного присоединения обусловлен строением пероксида и карбоновой кислоты. Взаимодействие трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами с участием пероксида водорода проводили, как правило, в смеси диэтилового эфира и изопропилового спирта. Реакции с фурилакриловой и коричными кислотами, не растворимыми в эфире, проводили в ТГФ, а пероксид водорода заменяли на *трет*-бутилгидропероксид. Глубина протекания реакций определялась при помощи тонкослойной хроматографии (элюент – смесь этилацетата и петролейного эфира, 1:4). Строение всех соединений было подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Следует отметить, что соединение VIII получено и охарактеризовано впервые (CCDC № 1055084).

Было проведено подробное исследование кристаллических структур соединений (I)–(VIII) методом РСА. Для более точного описания координационного окружения атома Sb(V) использован параметр τ [19], который определяется как $(\alpha-\beta)/60$ ($\alpha > \beta$), где α и β представляют собой значения двух наибольших углов между заместителями атома Sb. Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$, так как $\alpha = \beta$, в случае идеальной тригональной бипирамиды аксиальный угол $\alpha = 180^\circ$, экваториальный $\beta = 120^\circ$ ($\tau = 1$). Значение параметра τ для исследуемых соединений представлено в табл. 1. В соответствии с этим в комплексе IV координационное окружение атома сурьмы имеет искажённую тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными кольцами в экваториальной плоскости (рис. 1), в то время как в соединении VII – сильно искажённую тетрагонально-пирамидальную с карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости (рис. 1). В остальных комплексах I–III, V, VI, VIII координация является «промежуточной» между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной.

Таблица 1

Валентные углы в дикарбоксилатах типа $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

Соединение	φ O1–Sb–O3, град.	φ C9–Sb–C15, град.	φ C9–Sb–C21, град.	φ C15–Sb–C21, град.	τ
I	175,28 (7)	105,7 (1)	108,4 (1)	145,8 (1)	0,49
II	176,70 (6)	105,14 (9)	105,05 (9)	149,81 (8)	0,45
III	176,03 (7)	105,7 (1)	108,4 (1)	145,8 (1)	0,50
IV	172,81 (4)	111,98 (9)	112,59 (9)	135,43 (9)	0,62
V	176,55 (5)	105,97 (7)	106,57 (8)	147,40 (6)	0,49
VI	178,00 (4)	105,97 (7)	106,57 (8)	147,40 (6)	0,51
VII	173,07 (4)	104,03 (4)	104,03 (4)	148,62 (13)	0,41
VIII	172,18 (6)	112,33 (6)	107,48 (6)	140,19 (6)	0,53

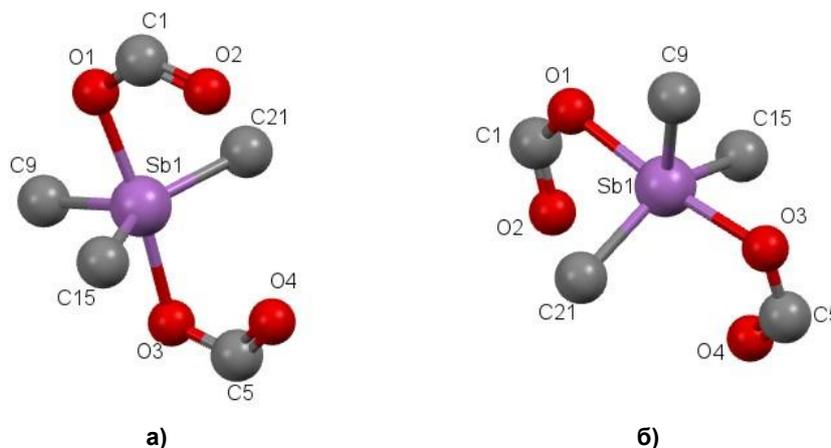


Рис. 1. Тригонально-бипирамидальная (а) и тетраганально-пирамидальная (б) конфигурация фрагмента структуры дикарбоксилатов трифенилсурьмы

Тригонально-бипирамидальная координация **IV** является несколько искаженной. Три угла С–Sb–С в экваториальном положении отличаются от идеального значения 120° , причем два из них, C9–Sb–C15, C9–Sb–C21, меньше этого значения на 8° , а третий угол C15–Sb–C21 превышает на $15,4^\circ$. Это связано с тем, что карбонильные атомы кислорода O2 и O4 расположены друг против друга между фенильными заместителями, что и приводит к значительному увеличению валентного угла. В отличие от этого в молекуле трифенилсурьмы те же углы близки к 90° [20]. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360° (см. табл. 1). Валентный аксиальный угол O1–Sb1–O3 отличается от идеального значения 180° на $7,19^\circ$.

В случае соединения **VII** валентные углы в экваториальной плоскости наиболее близки к идеальному значению 90° , причем один из них O1–Sb1–C15 меньше этого значения на $0,57^\circ$, а три других: O1–Sb1–C21, O3–Sb1–C15 и O3–Sb1–C21 – превышают это значение на $1\text{--}3^\circ$. Конфигурация в данном случае сильно искажена, так как присутствует значительная разница в углах O1–Sb1–O3 и C15–Sb1–C21. Разница такова, что два атома C15 и C21 лежат ниже атома Sb, чем два атома O1 и O3. Сумма углов в экваториальной плоскости отличается от 360° на 4° . Осевая связь Sb1–C9 практически не отличается от остальных четырех, которые варьируются в пределах $2,103\text{--}2,123 \text{ \AA}$.

Для атома сурьмы в соединениях **I–III**, **V**, **VI**, **VIII** характерна «промежуточная» конфигурация.

Представленные в табл. 2 значения длин экваториальных связей Sb–С для дикарбоксилатов трифенилсурьмы в целом близки к значениям аналогичных связей в молекуле трифенилсурьмы ($2,143$; $2,153$; $2,151 \text{ \AA}$) [20], однако асимметрия расположения фенильных групп значительно более ярко выражена и интервал величин шире ($2,100\text{--}2,191 \text{ \AA}$).

Длины связей в дикарбоксилатах типа $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

Соединение	d Sb–C, Å	d Sb–O1(O3), Å	d Sb–O2(O4), Å
I	2,116 (3)	2,120 (2)	2,797 (9)
	2,112 (3)	2,122 (2)	2,813 (8)
	2,113 (3)		
II	2,104 (2)	2,131 (16)	2,677 (2)
	2,107 (2)	2,109 (16)	2,861 (2)
	2,107 (2)		
III	2,106 (16)	2,104 (16)	2,768 (2)
	2,109 (15)	2,151 (16)	2,806 (2)
	2,123 (17)		
IV	2,121 (2)	2,118 (15)	3,060 (2)
	2,100 (2)	2,115 (15)	2,987 (2)
	2,108 (2)		
V	2,117 (2)	2,154 (10)	2,627 (2)
	2,119 (2)	2,154 (10)	2,627 (2)
	2,117 (2)		
VI	2,114 (1)	2,163 (7)	2,583 (2)
	2,128 (1)	2,163 (7)	2,583 (2)
	2,114 (1)		
VII	2,103 (16)	2,105 (11)	2,937 (1)
	2,104 (15)	2,124 (11)	2,900 (1)
	2,117 (16)		
VIII	2,108 (17)	2,115 (9)	2,869 (2)
	2,116 (17)	2,123 (9)	2,870 (1)
	2,118 (18)		

Длины аксиальных связей Sb–O1 и Sb–O3 варьируют от 2,104–2,162 Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов Sb и O (2,14 Å [21]).

Установлено, что карбоксилатный остаток имеет плоское строение, все валентные углы близки к 120°, что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы C–C=C–COOSb. Нами была установлена следующая закономерность: кратные связи C=C, C=O в карбоксилатном остатке укорочены, а одинарные C–C, C–O удлинены по сравнению с кислотами (табл. 3). Данный факт позволяет говорить о том, что в дикарбоксилатах трифенилсурьмы сопряжение C=C–C(=O)–OSb менее выражено, чем в соответствующих им кислотах, что связано с активной координацией сурьмы на карбонильный атом кислорода, при этом возникает препятствие C=O группе к сопряжению с двойной связью.

Таблица 3

Длины связей C–O, C=O, C–C, C=C в дикарбоксилатах трифенилсурьмы и соответствующих им карбоновых кислотах

Соединение	d C–O, Å	d C=O, Å	d C–C, Å	d C=C, Å	Литература
I	1,124	1,235	1,479	1,288	[22]
	1,127	1,232	1,482	1,306	
Акриловая кислота	1,280	1,260	1,469	1,304	[23]
II	1,300	1,273	1,482	1,366	[24]
	1,303	1,234	1,475	1,475	
Метакриловая кислота	1,273	1,241	1,482	1,356	[23]
III	1,308	1,211	1,474	1,206	[25]
	1,308	1,212	1,474	1,209	
Крононовая кислота	1,288	1,264	1,468	1,293	[26]
IV	1,300	1,218	1,482	1,305	[27]
	1,305	1,217	1,487	1,307	
Фурилакриловая кислота	1,301	1,240	1,461	1,325	[28]

Окончание табл. 3

Соединение	d C–O, Å	d C=O, Å	d C–C, Å	d C=C, Å	Литература
V	1,300 1,300	1,245 1,245	1,474 1,74	1,341 1,341	[29]
Коричная кислота	1,279	1,259	1,471	1,321	[30]
VI	1,299 1,299	1,243 1,243	1,480 1,480	1,338 1,338	[29, 31]
<i>m</i> -Нитрокоричная кислота	1,278	1,244	1,459	1,322	[32]
VII	1,308 1,311	1,214 1,222	1,468 1,473	1,314 1,323	[33]
<i>n</i> -Метоксикоричная кислота	1,271	1,266	1,467	1,323	[30]
VIII	1,301 1,303	1,220 1,220	1,468 1,475	1,318 1,314	–
Сорбиновая кислота	1,323	1,231	1,465	1,336	[34]

Анализ внутримолекулярных взаимодействий выявил 5 типов контактов, которые реализуются в карбоксилатных комплексах трифенилсурьмы: O...Sb, O...H, O...C, C...H, H...H.

Наибольший интерес представляют контакты между атомом сурьмы и атомами кислорода карбонильной группы Sb...O2 и Sb...O4, расстояния их составляют 2,583–3,060 Å, что намного больше расстояний ковалентных связей Sb–O1 и Sb–O3, но существенно меньше суммы вандерваальсовых радиусов атомов O и Sb 3,7 Å (табл. 4 [21]). При этом наблюдается так называемая «гипервалентность» – дополнительная координация карбонильных атомов кислорода на атом металла. Наиболее сильно данное взаимодействие проявляется в комплексе VI. Согласно систематической классификации N–X–L Перкина [35] для металлов, проявляющих свойства гипервалентности (N показывает число валентных электронов, X – центральный атом металла, а L – число связанных с ним лигандов), это соединение относится к типу 14–Sb–7, все остальные исследованные в данной работе соединения принадлежат к типу 10–Sb–5, т.к. данный тип взаимодействия проявляется очень слабо.

Таблица 4

Вандерваальсовы радиусы атомов [21]

Атом	Sb	C	O	H
Радиус, Å	2,20	1,70	1,50	1,20

Координационное взаимодействие атомов Sb...O2 и Sb...O4 приводит к увеличению экваториального угла C15–Sb–C21 (со стороны контакта) до 135,43–149,81° и уменьшению величин углов C9–Sb–C15 до 104,14–112,33° по сравнению с идеальным значением в 120°.

Интересным для изученных соединений является анализ взаимного расположения двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Это может оказывать влияние на возможность полимеризации соединений в твердом состоянии. Известно, что термические превращения непредельных карбоксилатов металлов представляют собой многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металлополимерных продуктов [36–38]. Возможность протекания твердофазной полимеризации определяется расстояниями между реакционноспособными группами соседних молекул, которые не должны превышать некоторой величины, равной, согласно [39], 4,0 Å для взаимодействий C=C. Мономеры, в кристалле которых расстояния между активными атомами углерода соседних молекул составляет 4,3–4,7 Å, не способны полимеризоваться в твердой фазе. На основании этих данных в качестве примерной оценки максимального расстояния *R* между атомами A и B соседних молекул, при котором полимеризация в кристалле еще возможна, была предложена величина $R = R_A + R_B + 0,5$ (Å), где R_A и R_B – вандерваальсовы радиусы атомов A и B [40]. В соответствии с этим подходом для атомов углерода $R = 3,9$ Å [21].

Анализ взаимного расположения молекул кротоната сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ в кристаллах показал наличие тесных межмолекулярных контактов двойных связей C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул. Молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом, расстояния между

Химия элементоорганических соединений

параллельно расположенными С=С связями составляют 3,67 Å (рис. 2). В этом кротонат подобен акрилату и метакрилату трифенилсурьмы, имеющими такие контакты (3,642 и 3,67 Å соответственно). Согласно литературным данным, $\pi\cdots\pi$ взаимодействия могут быть реализованы на таких расстояниях [41]. В сорбате трифенилсурьмы VIII карбоксильные лиганды соседних молекул в структуре кристаллов располагаются плоскопараллельно, расстояния между С=С фрагментами в обеих парах близки и составляют около 4,00 Å. Такое расположение молекул способствует походу реакции полимеризации в кристаллах. Так, нагревание кристаллов I до 140 °С и выдерживание их при этой температуре в течение 30 мин в атмосфере сухого азота приводило к полимеризации по С=С связи акрилатных фрагментов [42]. Было показано [43, 44], что плавление дикротоната трифенилсурьмы и дикротоната трифенилвисмута сопровождается полимеризацией, расчетные значения температуры плавления составляют 420,3 и 402,2 К соответственно.

Подобный тип упаковки характерен и для кристаллов олигомеров, таких как диметакрилаты пирокатехина и гидрохинона [45]. В стопках метакрилатные фрагменты соседних молекул параллельны друг другу. Минимальные расстояния между центрами двойных связей соседних метакрилатных фрагментов в кристаллах диметакрилата пирокатехина и диметакрилата гидрохинона составляют 4,621 и 4,269 Å, что несколько превышает допустимую величину R для С...С взаимодействия. Однако это не мешает проведению фотополимеризации расплавов. Предельная конверсия для них равна 20 % (25 и 40 °С) и 10 % (95 °С) соответственно.

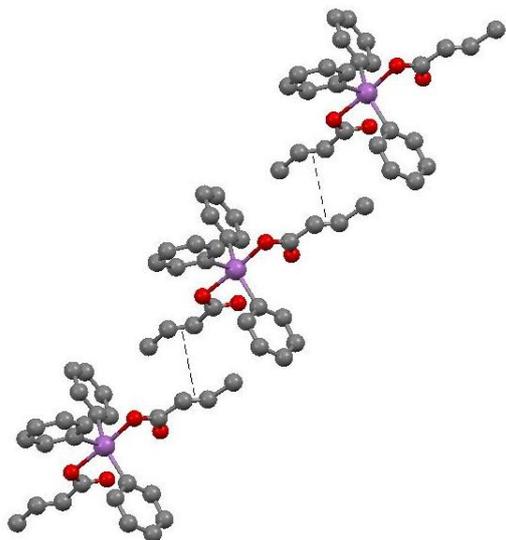


Рис. 2. Межмолекулярные взаимодействия связей С=С в кристалле дикротоната трифенилсурьмы III

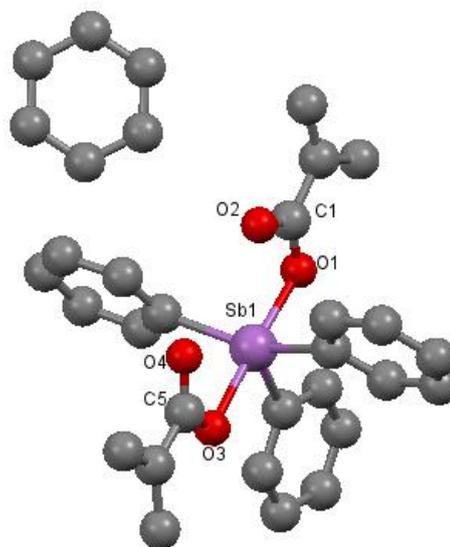


Рис. 3. Общий вид сольвата соединения II с бензолом

В противоположность этому у остальных исследованных дикарбоксилатов трифенилсурьмы IV–VII подобные контакты не наблюдаются, и расстояния превышают 5 Å, что можно объяснить стерическими затруднениями за счет заместителей у кратной связи, которые препятствуют такому взаимодействию. В комплексах V и VI карбоксилатные фрагменты располагаются в упаковке практически параллельно, при этом в VI они сильно смещены друг относительно друга.

Кристаллы некоторых исследуемых соединений могут содержать в себе молекулы растворителя, из которого эти кристаллы были получены или синтезированы. Поскольку выращивание кристаллов проводилось в бензоле, в ряде соединений присутствует сокристаллизовавшийся бензол, который входит в упаковку молекул и имеет слабые межмолекулярные взаимодействия с атомами основного вещества (рис. 3). Молекулы растворителя в своих кристаллах имеют соединения II, IV, VI, VII.

Выводы

Таким образом, в работе рассмотрены особенности синтеза дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$.

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$ по реакции трифенилсурьмы с пероксидами (H_2O_2 , *t*-BuOOH) и непредельными карбоновыми кислотами.

По данным РСА, в комплексах I–III, V, VI, VIII координация является «промежуточной» между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Атомы сурьмы в IV имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и фенильными кольцами в экваториальных позициях, в то время как комплекс VII представляет собой сильно искаженную тетрагональную бипирамиду.

Карбоксилатный остаток ненасыщенных карбоновых кислот имеет плоское строение, все валентные углы близки к 120° , что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой сопряженной системы $\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OSb}$. При этом кратные связи укорочены, а одинарные удлинены по сравнению с кислотами.

Во всех соединениях наблюдается дополнительная координация атома сурьмы на карбонильные атомы кислорода, причем наиболее выраженным этот эффект является у *m*-нитроциннамата трифенилсурьмы.

Выявлены межмолекулярные взаимодействия в акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате трифенилсурьмы с участием двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания 4.5706.2017/БЧ.

Литература

1. Шарутин, В.В. Строение органических соединений сурьмы(V) R_3SbX_2 (X – электроотрицательный лиганд) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12, № 6. – С. 34–57.
2. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 6. – С. 47–60.
3. Synthesis, Structural Characterization and in vitro Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of $[\text{5-Y-2-(ho)-C}_6\text{H}_3\text{COO}]_2\text{SbMe}_3$ (Y = H, Me, MeO) / C. Silvestru, I. Haiduc, R.T. Tiekink et al. // Appl. Organomet. Chem. – 1995. – V. 9, № 7. – P. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Synthesis, Characterization and in vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Sb}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ / R.C. Liu, Y.Q. Ma, L. Yu et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra, J. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future / J. Mishra, A. Saxena, S. Singh // Curr. Med. Chem. – 2007. – V. 14, № 10. – P. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // Molecules. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 48. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE) / J. Passarelli, M. Murphy, R.D. Re et al. // Advances in Patterning Materials and Processes XXXII. – 2015. – V. 9425, № 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.

10. Cardenas-Trivino, G. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methyl methacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, K.J. Klabunde // *Polym. Bull.* – 1991. – V. 25, № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino, G. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(Methylmethacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, L.H. Tagle // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 176. – P. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka, K. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39, № 24. – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka, K. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40, № 5. – P. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.
14. Котон, М.М. Металлоорганические соединения и радикалы / М.М. Котон. – М.: Наука, 1985. – С. 13.
15. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры / Ч. Карраер, Дж. Шитс, Ч. Питтмен. – М.: Мир, 1981. – 352 с.
16. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // *Вестник ННГУ. Серия химия.* – 2004. – Вып. 1(4). – С. 86–94.
17. Kensuke, N. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39(24). – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
18. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // *Ohio S. Sci.* – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
19. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – № 7. – P. 1349–1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
20. Adams, E.A. Structure of Triphenylstibine / E.A. Adams, J.W. Kolis, W.T. Pennington // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 1990. – C46(5). P. 917–919. DOI: 10.1107/S0108270189012862.
21. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements / S.S. Batsanov // *Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37, № 9. – P. 871–885.
22. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гуцин, Л.К. Прыткова, Д.В. Шашкин и др. // *Вестник ННГУ.* – 2010. – Т. 3, Вып. 1. – С. 95–99.
23. Oswald, I.D.H. Polymorphism and Polymerisation of Acrylic and Methacrylic Acid at High Pressure / I.D.H. Oswald, A.J. Urquhart // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – P. 4503–4507. DOI: 10.1039/c1ce05295k.
24. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate / A.V. Gushchin, D.V. Shashkin, L.K. Prytkova et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2011. – V. 81, № 3. – P. 493–396. DOI: 10.1134/S107036321103008X.
25. Синтез и строение дикротоната трифенилсурьмы / А.В. Гуцин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // *Вестник ННГУ.* – 2013. – № 1(1). – С. 86–90.
26. Topochemical Studies. III. The Crystal and Molecular Structures of Crotonic Acid, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$, and Crotonamide, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCONH}_2$ / S. Shimizu, S. Kekka, S. Kashino, M. Haisa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – V. 47, iss. 7. – P. 1627–1631. DOI: 10.1246/bcsj.47.1627.
27. Synthesis and Structure of Bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ / O.S. Kalistratova, P.V. Andreev, A.V. Gushchin et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2016. – V. 61, № 3. – P. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
28. Filippakis, S.E. Topochemistry. Part XVI. The Crystal Structure of trans- β -2-Furylacrylic Acid / S.E. Filippakis, G.M.J. Schmidt // *J. Chem. Soc. (B).* – 1967. – P. 229–232. DOI: 10.1039/J29670000229.

29. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, O.S. Kalistratova, A.V. Gushchin // *Struct. Chem.* – 2016. – V. 27, № 1. – P. 357–365.
30. Bryan, R.F. Crystal Structures of α -*Trans*- and *p*-Methoxy-cinnamic Acids and Their Relation to Thermal Mesomorphism / R.F. Bryan, D.P. Freyberg // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1975. – P. 1835–1840. DOI: 10.1039/P29750001835.
31. Синтез нового производного трифенилсурьмы с *мета*-нитрокоричной кислотой и исследование его строения методами ИК-, ЯМР-спектроскопии / А.В. Гущин, О.С. Калистратова, Р.А. Верховых и др. // *Вестник ННГУ.* – 2013. – № 2(1). – С. 69–70.
32. 3-Nitrocinnamic Acid / K.U. Lakshmi, S. Thamocharan, M. Srinivasan et al. // *Acta Crystallographica. Section E.* – 2005. – E. 61. – P. 3636–3638. DOI: 10.1107/S1600536805031879.
33. *Bis*[(*E*)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) Benzene Monosolvate / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* – 2013. – V. 69, № 3. – m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674.
34. Cox, P.J. Sorbic Acid / P.J. Cox // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 1994. – C50. – P. 1620–1622. DOI: 10.1107/S0108270194002891.
35. Suzuki, H. Organobismuth Chemistry / H. Suzuki, Y. Matano // Amsterdam, Elsevier, 2001. – 619 p.
36. Розенберг, А.С. Формирование наноразмерных частиц при твердофазных термических превращениях карбоксилатов металлов / А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Докл. Акад. наук.* – 1997. – Т. 356, № 1. – С. 66–69.
37. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 21. Spontaneous Polymerization of Acrylamide Coordinated to Metal Nitrates / V.S. Savost'yanov, V.N. Vasilets, O.V. Ermakov et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 1992. – V. 41, iss. 9. – P. 1615–1620.
38. Исследование термической полимеризации акрилатов кобальта (II) и никеля (II) методом диэлектрической спектроскопии / Г.Ф. Новиков, И.А. Чернов, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2005. – Т. 7, № 3. – С. 239–248.
39. Hirschfeld, F.L. Topochemical Control of Solid-State Polymerization / F.L. Hirschfeld, G.M.J. Schmidt // *J. Polymer Sci.* – 1964. – V. 2, Iss. 5. – P. 2181–2190. DOI: 10.1002/pol.1964.100020513.
40. Shklover, V.E. Structural Aspects of Solid-phase Polymerisation / V.E. Shklover, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov // *Russ. Chem. Rev.* – 1977. – V. 46, Iss. 8. – P. 706–721. DOI: 10.1070/RC1977v046n08ABEH002167.
41. Janiak, C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands / C. Janiak // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – № 21. – P. 3885–3896. DOI: 10.1039/b003010o.
42. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolymerization in Crystals of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ Complex / G.K. Fukin, M.A. Samsonov, A.V. Arapova et al. // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 254. – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.
43. Калориметрическое изучение диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы / И.А. Лetyанина, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, А.В. Гущин // *Вестник ННГУ. Серия химия.* – 2012. – № 3(1). – С. 105–110.
44. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 125, iss. 1. – P. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
45. Molecular and Crystalline Structure of Pyrocatechol and Hydroquinone Dimethacrylates and Their Reactivity in Melts / S.A. Chesnokov, G.K. Fukin, Yu.V. Chechet et al. // *Polym. Sci., Part A.* – 2006. – V. 48, № 6. – P. 606–611. DOI: 10.1134/S0965545X06060083.

Малеева Алевтина Игоревна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: gushchin4@yandex.ru

Калистратова Ольга Сергеевна – аспирант химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: olga.kalistratova@yandex.ru

Андреев Павел Валерьевич – кандидат физико-математических наук, м.н.с., ассистент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Сомов Николай Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. 603950, e-mail: somov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 25 мая 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190308

SYNTHESIS AND STRUCTURE INVESTIGATION OF ORGANIC COMPOUNDS OF ANTIMONY (V) WITH UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

A.I. Maleeva, *AlevtinaMaleeva@mail.ru*

A.V. Gushchin, *gushchin4@yandex.ru*

O.S. Kalistratova, *olga.kalistratova@yandex.ru*

P.V. Andreev, *andreev@phys.unn.ru*

N.V. Somov, *somov@phys.unn.ru*

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Triphenylantimony dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_3\text{O}]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3]_2$ were obtained with the reaction of triphenylantimony and carboxylic acids in the presence of hydrogen peroxides in ether or THF. Triphenylantimony dicarboxylate yields were 59–86 %. The structure of the obtained products was confirmed by elemental analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. According to the X-ray diffraction data, the antimony atom can be in a trigonal-bipyramidal, tetragonal-pyramidal, and “intermediate” configuration. In all compounds additional coordination of the antimony atom with carbonyl oxygen atoms is observed, and this effect is most pronounced in triphenylantimony *m*-nitrocinnamate. In the case of a distorted trigonal-bipyramidal configuration, the two angles in the equatorial plane vary within 104,03(4)–112,59(9), the third angle significantly exceeds these values 135,43(9)–149,81(8). This fact is associated with the location of carbonyl oxygen atoms O2 and O4 between the phenyl substituents. The sum of the angles in the equatorial plane is 360°. Ranges of the Sb–O and Sb–C bond lengths are 2,104(2)–2,163(7) Å and 2,103(16)–2,128(1) Å. The O1–Sb–O3 bond angles are 172,18 (6)–78,00 (4)°. The intramolecular Sb...O2 and Sb...O4 distances are equal to 2,583–3,060 Å. The carboxylate residue of unsaturated carboxylic acids has a flat structure, all valent angles are close to 120°, which confirms the participation of all carbon and oxygen atoms in the formation of the single conjugate C=C–C(O)OSb system. In this case multiple bonds are shortened, while single bonds are elongated compared to those in acids. Intermolecular interactions in triphenylantimony acrylate, methacrylate, crotonate, and sorbate with the C=C double bonds of unsaturated carboxylate fragments of neighboring molecules have been revealed. In some compounds there is a co-crystallized solvent, which is included in the molecular packing.

Keywords: crystalline structure, triphenylantimony, triphenylantimony diacrylate, triphenylantimony dimethacrylate, triphenylantimony dicrotonate, triphenylantimony bisphurylacrylate, triphenylantimony dicinnamate, triphenylantimony di-meta-nitrocinnamate, triphenylantimony di-para-methoxycinnamate, triphenylantimony disorbate, X-ray diffraction analysis.

References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structure of Organic Compounds of Antimony (V) R_3SbX_2 (X – Electrotooric Ligand). *Butlerov Communications*, 2007, vol. 12, no. 6, pp. 34–57. (in Russ.)
2. Sharitin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Molecular and Crystal Structures of Tri- and Tetraarylantimony Carboxylates. *Bulletin of South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 6, pp. 47–60. (in Russ.)
3. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T., de Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. Synthesis, Structural Characterization and in vitro Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of $[5-Y-2-(ho)-C_6H_3COO]_2SbMe_3$ (Y = H, Me, MeO). *Appl. Organomet. Chem*, 1995, vol. 9, no. 7, pp. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q. Synthesis, Characterization and in vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$. *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q., Ran F.X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra J., Saxena A., Singh S. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future. *Curr. Med. Chem*, 2007, vol. 14, no. 10, pp. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds. *Dalton Trans.*, 2013, vol. 42, no. 48, pp. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE). *Advances in Patterning Materials and Processes XXXII*, 2015, vol. 9425, no. 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.
10. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methylmethacrylates). *Polym. Bull.*, 1991, vol. 25, no. 3, pp. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(methylmethacrylates). *Thermochim. Acta*, 1991, vol. 176, pp. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.
14. Coton M.M. *Metalloorganicheskiye soyedineniya i radikaly* [Organometallic Compounds and Radicals]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 13 p.
15. Carrer C., Sheets J., Pittman C. *Metalloorganicheskiye polimery* [Organometallic Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1981. 352 p.
16. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Kuznetsova J.L., Morugova V.A. [Diacrylates of Triphenylbismuth and Triphenylantimony in the Synthesis of Metal-Containing Polymethylmethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2004, vol. 1, no. 4, pp. 86–94. (in Russ.)
17. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39(24), pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.

18. Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A., Pattel A.N. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony. *Ohio S. Sci.*, 1977, vol. 77, no. 3, pp. 134–135.
19. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]-copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, no. 7, pp. 1349–1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
20. Adams E.A., Kolis J.W., Pennington W.T. Structure of Triphenylstibine. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 1990, C46(5), pp. 917–919. DOI: 10.1107/S0108270189012862.
21. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.*, 2001, vol. 37, iss. 9, pp. 871–885.
22. Gushchin A.V., Prytkova L.K., Shashkin D.V., Dodonov V.A., Fukin N.G., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Diacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2010, vol. 3, iss. 1, pp. 95–99. (in Russ.)
23. Oswald I.D.H., Urquhart A.J. Polymorphism and Polymerisation of Acrylic and Methacrylic Acid at High Pressure. *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, pp. 4503–4507. DOI: 10.1039/c1ce05295k.
24. Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 3, pp. 493–396. DOI: 10.1134/S107036321103008X.
25. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhovkykh R.A., Somov N.V., Shashkin D.V., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dicrotonate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2013, no. 1(1), pp. 86–90. (in Russ.)
26. Shimizu S., Kekka S., Kashino S., Haisa M. Topochemical Studies. III. The Crystal and Molecular Structures of Crotonic Acid, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$, and Crotonamide, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCONH}_2$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, vol. 47, iss. 7, pp. 1627–1631. DOI: 10.1246/bcsj.47.1627.
27. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of Bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2-enoato]triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 391–394. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
28. Filippakis S.E., Schmidt G.M.J. Topochemistry. Part XVI. The Crystal Structure of trans- β -2-Furylacrylic Acid. *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, pp. 229–232. DOI: 10.1039/J29670000229.
29. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. Experimental Study of Electron Density Distribution in Crystals of Antimony(V) Dicarboxylate Complexes. *Struct. Chem.*, 2016, vol. 27, no. 1, pp. 357–365.
30. Bryan R.F., Freyberg D.P. Crystal Structures of α -Trans- and p -Methoxy-cinnamic Acids and Their Relation to Thermal Mesomorphism. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975, pp. 1835–1840. DOI: 10.1039/P29750001835.
31. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhovkykh R.A., Rumyantsev M.S., Gulenova M.V., Potkina A.Yu., Markin A.V., Sitnikov N.S., Perevezentsev A.Yu. [Synthesis of a New Triphenylantimony Derivative of the m -Nitrocinnamic Acid and its Structure Investigation With IR and NMR spectroscopy]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2013, no. 2(1), pp. 69–70. (in Russ.)
32. Lakshmi K.U., Thamotharan S., Srinivasan M., Ramamurthi K., Varghese B. 3-Nitrocinnamic Acid. *Acta Crystallographica Section E*, 2005, E61, pp. 3636–3638. DOI: 10.1107/S1600536805031879.
33. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) Benzene Monosolvate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, 2013, vol. 69, no. 3, m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674.
34. Cox P.J. Sorbic Acid. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 1994, C50, pp. 1620–1622. DOI: 10.1107/S0108270194002891.
35. Suzuki H., Matano Y. *Organobismuth Chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 2001, 619 p.
36. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. [Formation of Nanoscale Particles During Solid-Phase Thermal Transformations of Metal Carboxylates]. *Dokl. Akad. Nauk*, 1997, vol. 356, no. 1, pp. 66–69. (in Russ.)

37. Savost'yanov V.S., Vasilets V.N., Ermakov O.V., Sokolov E.A., Pomogailo A.D., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 21. Spontaneous Polymerization of Acrylamide Coordinated to Metal Nitrates. *Russ. Chem. Bull.*, 1992, vol. 41, iss. 9, pp. 1615–1620.
38. Novikov G.F., Chernov I.A., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. [Dielectric Spectroscopy Study of Thermal Polymerization of Cobalt (II) And Nickel (II) Acrylates]. *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy*, 2005, vol. 7, no. 3, pp. 239–248.
39. Hirschfeld F.L., Schmidt G.M.J. Topochemical Control of Solid-state Polymerization. *J. Polymer Sci.*, 1964, vol. 2, iss. 5, pp. 2181–2190. DOI: 10.1002/pol.1964.100020513.
40. Shklover V.E., Bokii N.G., Struchkov Y.T. Structural Aspects of Solid-Phase Polymerisation. *Russ. Chem. Rev.*, 1977, vol. 46, iss. 8, pp. 706–721. DOI: 10.1070/RC1977v046n08ABEH002167.
41. Janiak C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, no. 21, pp. 3885–3896. DOI: 10.1039/b003010o.
42. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V., Mazur A.S., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Vasilyev A.V. Experimental and Theoretical Distribution of Electron Density and Thermopolimerization in Crystals of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ Complex. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 254, pp. 32–39. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.
43. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Gushchin A.V. [Calorimetric Study of Triphenylantimony Diacrylate and Dimethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2012, no. 3(1), pp. 105–110. (in Russ.)
44. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Klimova M.N., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. Calorimetric Study of Organic Compounds of Antimony and Bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, vol. 125, iss. 1, pp. 339–349. DOI: 10.1007/s10973-016-5401-2.
45. Chesnokov S.A., Fukin G.K., Chechet Yu.V., Mamysheva O.N., Cherkasov V.K. Molecular and Crystalline Structure of Pyrocatechol and Hydroquinone Dimethacrylates and Their Reactivity in Melts. *Polym. Sci., Part A.*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 606–611. DOI: 10.1134/S0965545X06060083.

Received 25 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с непредельными карбоновыми кислотами $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ / А.И. Малеева, А.В. Гуцин, О.С. Калистратова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 66–79. DOI: 10.14529/chem190308

FOR CITATION

Maleeva A.I., Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Somov N.V. Synthesis and Structure Investigation of Organic Compounds of Antimony (V) with Unsaturated Carbonic Acids $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 66–79. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190308

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛБОР – КИСЛОРОД, ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ВРЕМЕНИ ВВЕДЕНИЯ БУТИЛАКРИЛАТА В КИПЯЩИЙ ВИНИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР

*Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова, А.В. Митин,
М.В. Подгузкова, Ю.О. Маткиевская*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

Проведен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при дозировании активного мономера в присутствии окислителя и триэтилбора, выделяемого из комплекса с гексаметилендиаминном в растворе винилбутилового эфира добавлением метакриловой кислоты в количестве, пропорциональном в молях количеству амина, перед введением бутилакрилата. Окислителем триэтилбора является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси при кипении винилбутилового эфира. Дозирование бутилакрилата осуществлено в течение разного времени: 20 мин, 40 мин и 60 мин, а затем реакционная смесь термостатирована еще в течение некоторого времени. По окончании полимеризации жидкая фракция отогнана. Полученные образцы сополимеров, представляющие собой вязкую массу, высушены, их конверсию оценивали по сухому остатку гравиметрически. Для всех образцов определены молекулярно-массовые параметры методом гелепроникающей хроматографии. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (\AA (Shimadzu)). Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Пересчет значений молекулярной массы по полистирольным образцам к сополимеру проводили по коэффициентам для бутилакрилата по стандартным формулам. Показано, что сразу после окончания дозирования бутилакрилата кривые молекулярно-массового распределения сополимера бимодальны, олигомерные кривые молекулярно-массового распределения имеют низкие значения молекулярной массы (M_n менее 1000) и коэффициент полидисперсности (M_w/M_n) = 1,1–1,2. Значительно большие по величине низкомолекулярные моды имеют значение молекулярной массы, во всех случаях $\sim 30\,000$. Аналогичные пропорции для двух пиков наблюдаются и после термостатирования реакционных смесей после введения бутилакрилата при температуре кипения винилбутилового эфира в течение еще 20 мин. При этом имеет место смещение олигомерной кривой молекулярно-массового распределения первого образца относительно таковой для образца сополимера, выделенного сразу после дозирования бутилакрилата в течение 20 мин, и увеличение значений его молекулярной массы при сохранении коэффициента полидисперсности 1,1. В то же время для двух других образцов смещения молекулярно-массового распределения не наблюдается, так же как и изменений значений молекулярной массы. Кроме того, доля олигомера в отношении к низкомолекулярному полимеру с молекулярной массы $\sim 30\,000$ уменьшается. Более длительное термостатирование реакционной смеси в течение двух часов и дольше после окончания дозирования бутилакрилата как в течение 40, так и 60, в отличие от процесса с дозированием бутилакрилата в течение 20 мин, так же не приводит к смещению кривых молекулярно-массового распределения обоих пиков. При этом уменьшается доля олигомерного пика в обоих случаях.

Ключевые слова: бутилакрилат, винилбутиловый эфир, компенсационная сополимеризация, триэтилбор, гексаметилендиамин, молекулярно-массовые параметры.

Введение

Известно [1–3], что окисление триалкилборанов в органических растворителях проходит с образованием радикалов разной природы. Проведение процесса окисления в мономерной среде за счет образующихся алкильных и алкоксильных радикалов приводит к иницированию ради-

кальной полимеризации [4–9]. Кроме того, было установлено, что неактивные бороксильные радикалы, так же образующиеся при окислении, являются агентами обратимого обрыва и контролируют рост полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования [10–15]. В случае сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в избытке последнего в присутствии триэтилборана (ТЭБ) в сочетании с кислородом воздуха установлено, что формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерном и низкомолекулярном, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения (ММР) первого заметно смещается в область больших значений молекулярных масс (ММ), а затем происходит слияние полос ММР, которые с ростом конверсии смещаются в высокомолекулярную область и на общей кривой наблюдается большое плечо, отвечающее низкомолекулярному продукту, значения среднечисленной ММ (M_n) выделенного сополимера увеличиваются с ростом конверсии [14, 15]. Перечисленные молекулярно-массовые характеристики являются характерными для псевдоживых процессов [16–23]. Способ выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиамином непосредственно в реакционной среде добавлением метакриловой кислоты совместно с бутилакрилатом в течение 20 мин или одновременно перед введением бутилакрилата мало влияет на анализируемые характеристики сополимеров [15].

Целью данной работы является анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров БА с ВБЭ, образующихся при синтезе компенсационным способом в кипящем ВБЭ в присутствии ТЭБ, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином (ГМДА) путем введения метакриловой кислоты (МАК) до БА при варьировании времени введения последнего.

Экспериментальная часть

Подготовка исходных веществ для эксперимента

Для проведения экспериментов были использованы органические растворители, коммерческие продукты: хлороформ, тетрагидрофуран (ТГФ) очищали по общепринятым методикам [24]. Физико-химические константы использованных растворителей соответствовали литературным данным.

В данной работе были использованы органические мономеры: БА и ВБЭ. В табл. 1 представлены некоторые свойства виниловых мономеров.

Некоторые свойства виниловых мономеров

Таблица 1

№ п/п	Мономер	ММ	$T_{\text{кип}}$, °С/мм рт. ст.	$T_{\text{пл}}$, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	$T_{\text{вспышки}}$ (в закрытом тигле), °С
1	БА	128,17	145/760	–64,6	0,889	1,410	39
2	ВБЭ	100,16	94/760	–92,0	0,774	1,400	15

В работе был использован БА, который был очищен от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи (едкого натра) до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. Затем БА был высушен над безводным хлористым кальцием. Физико-химические константы БА соответствовали литературным данным [25], некоторые из них представлены в табл. 1. ВБЭ был использован без дополнительной очистки.

Синтез сополимеров компенсационным методом

Для проведения синтеза сополимеров была собрана установка (рис. 1), состоящая из трехгорлой колбы, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термопарой и капельной воронкой. В колбу помещали навеску неактивного мономера или его раствор, а затем нагревали при перемешивании до кипения. Через одно горло колбы сначала добавляли инициатор, ждали его полного растворения, после чего, добавляли в колбу МАК, также ждали 1–2 минуты, а затем при помощи капельной воронки дозировали раствор навески активного мономера. По истечении определенного времени синтеза колбу охлаждали с применением водяной бани (~ 0 °С). Непрореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса при $T = 20\text{--}25$ °С. Конверсию мономеров определяли методом гравиметрии.

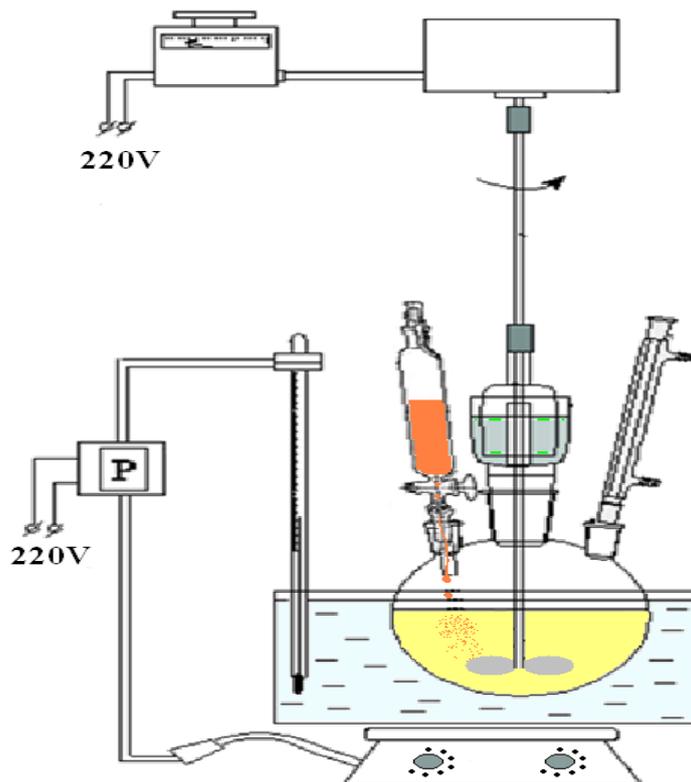


Рис. 1. Схема установки для проведения компенсационной сополимеризации в кипящем мономере: 1 – колба; 2 – лопастная мешалка; 3 – электропривод; 4 – обратный холодильник; 5 – термостат; 6 – нагреватель; 7 – термореле; 8 – дозирующее устройство

Время введения активного мономера и синтезов варьировалось: дозирование активного мономера происходило в течение 20, 40 и 60 минут, после чего смесь нагревалась в течение определенного времени.

Анализ молекулярно-массовых характеристик

ММ и ММР сополимеров определяли на установке с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , $3 \cdot 10^4$, 10^4 , 10^3 и 250 \AA (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола с пересчетом на полибутилакрилат.

Для расчета значений ММ сополимеров использовали формулу с применением значений констант Марка–Куна–Хаувинга (K и α) для БА и Ст:

$$\log M = \frac{1 + \alpha(\text{ПСТ})}{1 + \alpha(\text{ПБА})} \cdot \log M(\text{ПСТ}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{ПБА})} \cdot \log \frac{K(\text{ПСТ})}{K(\text{ПБА})},$$

где K и α – константы Марка – Куна – Хаувинка, величина которых зависит от природы полимера, растворителя и температуры:

$$\alpha(\text{ПСТ}) = 0,76;$$

$$\alpha(\text{ПБА}) = 0,75;$$

$$K(\text{ПСТ}) = 0,000061;$$

$$K(\text{ПБА}) = 0,00005.$$

Обсуждение результатов

В данной работе был проведен синтез сополимеров БА с ВБЭ компенсационным способом в присутствии ТЭБ, выделяемого из комплекса с ГМДА добавлением МАК перед добавлением БА. Окислителем ТЭБ, как и в ранее описанных экспериментах [14, 23], является кислород воздуха, остающийся в реакционной смеси даже при кипении ВБЭ.

Дозирование БА осуществляли в течение разного времени: 20 мин, 40 мин и 60 мин, а затем термостатировали реакционную смесь еще некоторое время. Для всех образцов определяли молекулярно-массовые параметры. На рис. 2–4 показаны кривые ММР сополимера БА-ВБЭ, синте-

зированного компенсационным способом в присутствии ТЭБ при варьировании дозирования БА и времени синтеза. Как и в ранее проведенных исследованиях [7, 8], сразу после окончания дозирования БА кривые ММР сополимера бимодальны (рис. 2, кривые 1–3). Олигомерные кривые ММР имеют низкие значения ММ ($M_n \sim 770, \sim 870, \sim 960$, соответственно, для разного времени: 20 мин, 40 мин, 60 мин) и коэффициент полидисперсности ($M_w/M_n = 1,1-1,2$). Значительно большие по величине низкомолекулярные моды имеют значение ММ во всех случаях $\sim 30\,000$.

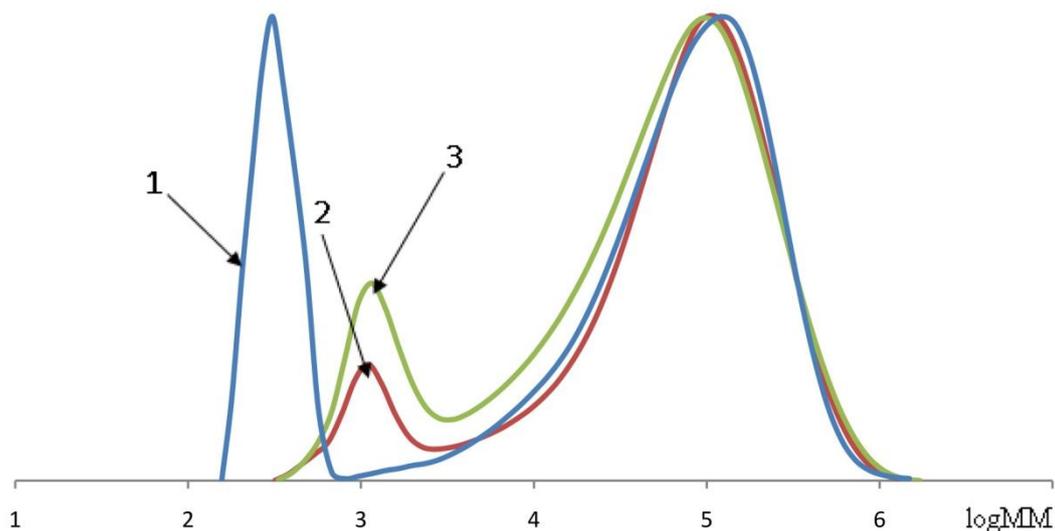
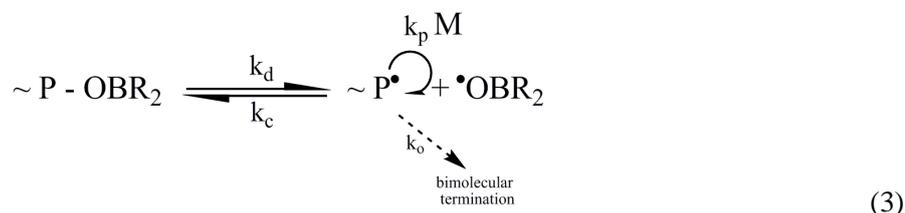
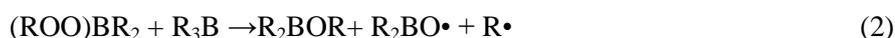


Рис. 2. Кривая ММР сополимера БА-ВБЭ, синтезированного компенсационным способом в присутствии ТЭБ при дозировании БА: 1 – в течение 20 мин [15]; 2 – в течение 40 мин; 3 – в течение 60 мин

Образование олигомера при окислении ТЭБ, как уже отмечалось ранее [6–8], связано с тем, что промежуточно образующиеся борорганические пероксиды являются источниками бороксильных радикалов за счет их распада (схема 1 [6]) или их взаимодействия с триалкилбораном (схема 2 [6]). Бороксильный радикал путем взаимодействия с иницирующим или растущим радикалом с небольшим количеством звеньев мономера по схеме обратимого ингибирования [9–11] (схема 3 [6]) формирует центр роста полимерной цепи. Хорошо видно, что при дозировании БА в течение короткого времени (20 мин) доля олигомера значительно больше (рис. 2, кривая 1), чем в случае добавления БА 40 и 60 мин (рис. 2, кривые 2, 3).



Сополимер БА с ВБЭ с $M_n \sim 30\,000$ является в большей мере результатом обычного роста и обрыва цепи с участием активных радикалов $\text{RO}\cdot$ и $\text{R}\cdot$, которые образуются на стадии иницирования окисления, так и на следующих стадиях цепного радикального процесса (схемы 4–7) [6]. При этом захват растущего радикала бороксильным радикалом нельзя исключить.



Химия элементоорганических соединений

Аналогичные пропорции для двух пиков наблюдаются и после термостатирования реакционных смесей после введения БА при температуре кипения ВБЭ в течение еще 20 мин (рис. 3, кривые 1–3).

При этом имеет место смещение олигомерной кривой ММР первого образца относительно таковой на рис. 2 (кривая 1) и увеличение значений ММ до $M_N \sim 970$ при сохранении коэффициента полидисперсности 1,1. Это подтверждает дальнейшее формирование макромолекул по схеме обратимого ингибирования (схема 3 [6, 7]). В то же время для кривых 2, 3 (рис. 3) смещения ММР не наблюдается, так же как и изменений значений ММ. Более того, доля олигомера в отношении к низкомолекулярному полимеру с ММ $\sim 30\,000$ уменьшается.

Более длительное термостатирование реакционной смеси в течение двух и более часов после окончания дозирования БА как в течение 40, так и 60 мин, в отличие от процесса с дозированием БА в течение 20 мин [8], так же не приводит к смещению кривых ММР обоих пиков (рис. 4, 5). Можно отметить лишь заметно уменьшающуюся долю олигомерного пика в обоих случаях, возможно, за счет незначительного увеличения конверсии сополимера с ММ 30 000.

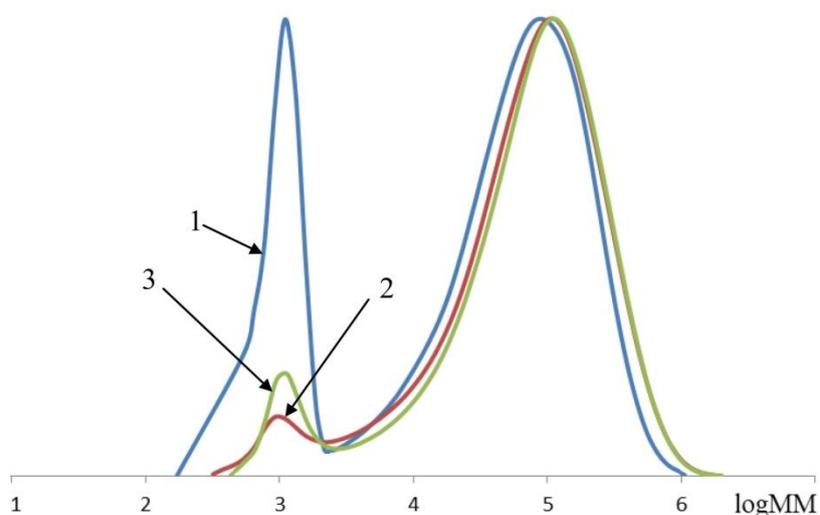


Рис. 3. Кривая ММР сополимера БА-ВБЭ, выделенного через 20 мин после окончания дозирования: 1 – дозирование в течение 20 мин [15], 2 – дозирование в течение 40 мин, 3 – дозирование в течение 60 мин

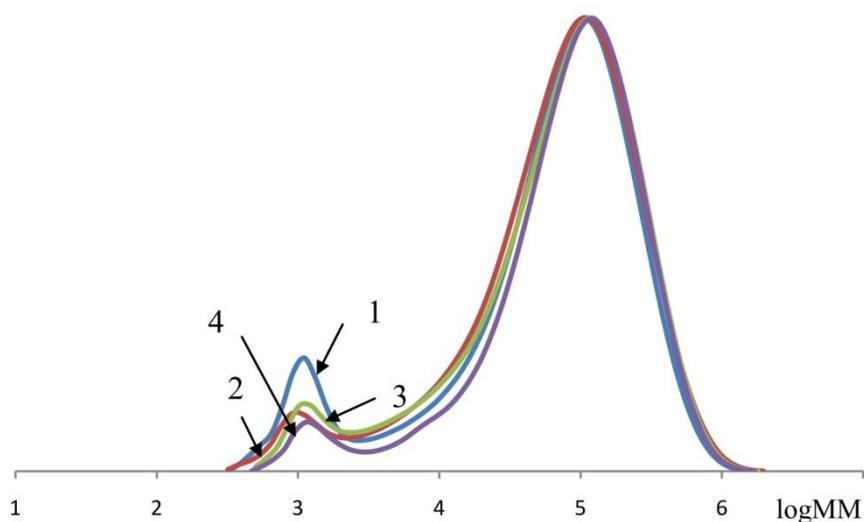


Рис. 4. Кривые ММР сополимера БА-ВБЭ, выделенного: 1 – через 40 мин (время дозирования); 2 – через 20 мин, 3 – через 80 мин, 4 – через 2 ч 20 мин после окончания дозирования в течение 40 мин

По-видимому, такое течение процесса связано с тем, что в случае длительного дозирования БА (40 мин, 60 мин), при выведении ТЭБ из комплекса с ГМДА перед дозированием БА большая часть ТЭБ успевает при недостатке в реакционной смеси БА окислиться до неактивных в радикальной полимеризации продуктов (схемы 8, 9) [7].

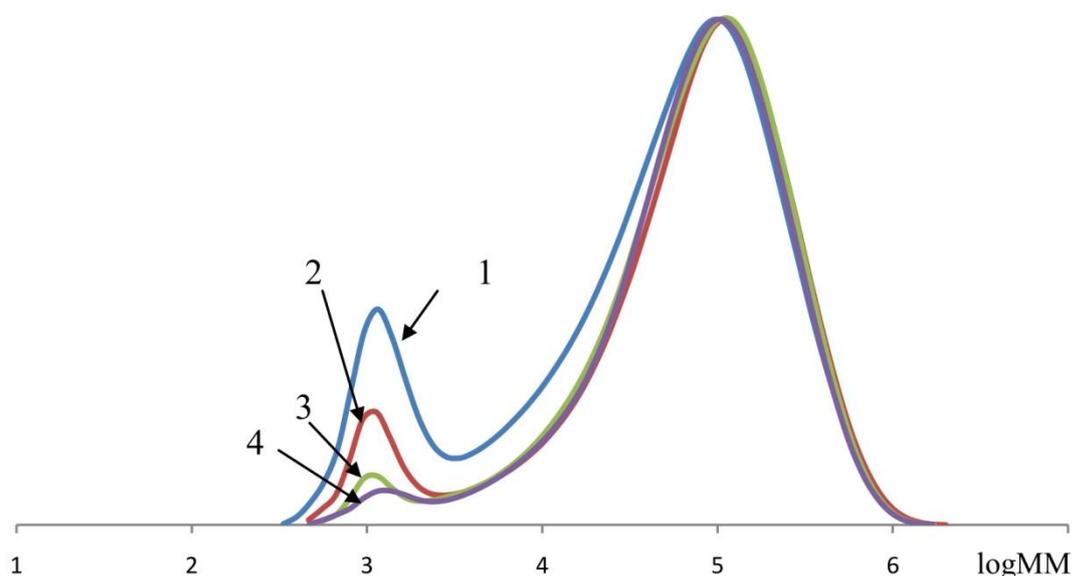


Рис. 5. Кривые ММР сополимера БА-ВБЭ, выделенного: 1 – через 60 мин (время дозирования); 2 – через 20 мин, 3 – через 1 ч, 4 – через 2 ч после окончания дозирования в течение 60 мин

Этим объясняется значительно меньшая конверсия мономера при дозировании БА к ВБЭ в указанных условиях в течение 40 и 60 мин (~30–40 %), чем для случая введения БА за 20 мин. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-ВБЭ, представленные в табл. 2, мало меняются в зависимости от времени добавления активного мономера (40 мин и 60 мин) и времени последующего термостатирования реакционной смеси и подтверждают тот факт, что процесс образования сополимера завершается в рассматриваемых примерах, видимо, сразу после добавления БА.

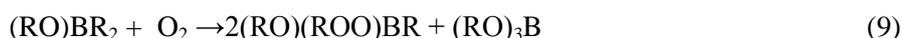
Это позволяет заключить, что увеличение времени дозирования активного мономера с 20 мин до 40 мин и 60 мин в условиях компенсационной сополимеризации БА с ВБЭ в том случае, когда МАК добавляется в начале процесса и выводит ТЭБ из комплекса с ГМДА, вероятнее всего, приводит к увеличению доли продуктов окисления ТЭБ, неактивных в радикальной полимеризации.

Представленные результаты демонстрируют особенности двухкомпонентных иницирующих систем на основе триалкилборанов и окислителей. С одной стороны, при окислении триалкилборанов в мономерной среде образуются алкильные, алкоксильные и бороксильные радикалы, участвующие в процессе формирования макромолекулы. Два первых способны иницировать полимеризацию, а бороксильные радикалы – участвовать в процессе обратимого ингибирования. Благодаря этому в указанных условиях проведения процесса в данной работе мы наблюдаем во всех примерах образование сополимера БА-ВБЭ на двух центрах роста цепи: олигомера с $M_n \sim 1$ кДа, образование которого можно объяснить взаимодействием в начале процесса бороксильного радикала с иницирующим или растущим радикалом, и сополимера с $M_n > 20$ кДа, формирующегося преимущественно в результате роста и обрыва цепи с участием активных алкильных и алкоксильных радикалов. С другой стороны, длительное введение активного мономера (40 и 60 мин против 20 мин в работе [8]) после выделения в начале процесса ТЭБ из комплекса с ГМДА приводит к тому, что доля процесса образования сополимера по схеме 3 значительно меньше, а после окончания дозирования БА полимеризация практически не идет.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА-ВБЭ

Время дозирования активного мономера, мин	Общее время синтеза, мин	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n
40	40	33,0	108,5	3,3
		0,9	1,0	1,2
	60	29,0	113,0	3,9
		1,0	1,1	1,2
	120	29,0	114,5	3,9
		1,0	1,1	1,1
180	40,0	121,0	3,0	
	1,0	1,2	1,2	
60	60	27,0	101,0	3,7
		0,9	1,0	1,2
	80	35,0	118,0	3,4
		0,9	1,0	1,2
	120	31,0	112,0	3,6
		1,0	1,1	1,1
180	33,0	110,0	3,3	
	1,0	1,1	1,1	

Это свидетельствует о том, что при низкой концентрации БА в рассматриваемой системе образовавшиеся радикалы по известным схемам переходят в малоактивные и неактивные в радикальной полимеризации моно-, ди- и триалкокси производные, например, по схемам 8, 9 [6].



Заключение

Таким образом, осуществлен синтез сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при кипении последнего путем радикальной компенсационной сополимеризации в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты перед введением бутилакрилата. Анализ молекулярно-массовых параметров сополимеров методом гель-проникающей хроматографии, полученных при дозировании бутилакрилата в течение 20 мин, 40 мин и 60 мин показал, что формирование макромолекул в случае такого способа введения метакриловой кислоты происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем, при последующем термостатировании реакционных смесей олигомерная кривая молекулярно-массового распределения выделенных сополимеров смещается в область больших значений молекулярных масс только для синтеза при дозировании 20 мин.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Литература

1. Davies, A.G. Bimolecular Homolytic Substitution by Tert-butoxy Radicals at Metal Atoms / A.G. Davies, B.P. Roberts // *J. Organomet. Chem.* – 1969. – № 19. – P. 18–19.
2. Sato, T. Study of the Initiator System of Tryalkylboron and Oxygen by Spin Trapping Technique / T. Sato, K. Hibino, N. Fukumre, T. Ostu// *Chem. and Ind.* – 1973. – № 15. – P. 745–750.
3. Александров, Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений / Ю.А. Александров. – М.: Изд-во Наука, 1978. – 278 с.
4. Миловская, Е.Б. Механизм инициирования радикальной полимеризации полярных мономеров в системах с участием металлорганических соединений / Е.Б. Миловская, Л.В. Замойская, Е.Л. Копп // *Успехи химии.* – 1969. – Т. 38. – С. 928–951.

5. Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, P.E. Kastl, D.J. Arriola // *Macromolecules*. – 2004. – № 37. – P. 7974–7978. DOI: 10.1021/ma040095f.
6. Physical and Chemical Probes of the Bond Strength between Trialkylboranes and Amines and Their Utility as Stabilized Free Radical Polymerization Catalysts / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, O.D. Redwine, B.L. Wendt // *Macromolecules*. – 2006. – № 39. – P. 2507–2513. DOI: 10.1021/ma060268w.
7. Colloidal Encapsulation of Hydrolytically and Oxidatively Unstable Organoborane Catalysts and Their Use in Waterborne Acrylic Polymerization / M.F. Sonnenschein, O.D. Redwine, B.L. Wendt, P.E. Kastl // *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*. – 2009. – № 25(21). – P. 12488–12494.
8. Okamura, H. Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-oxygen System and its Application to Graft Polymerization / H. Okamura, A. Sudo, T. Endo // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – V. 47. – P. 6163–6167. DOI: 10.1002/pola.23659.
9. Wilson, O.R. Oxygen Tolerant and Room Temperature RAFT through Alkylborane Initiation / O.R. Wilson, A.J.D. Magenau // *ACS Macro Letters*. – 2018. – № 7(3). – P. 370–375.
10. Необычный механизм полимеризации MMA под действием амминтриизобутилборана и кислорода воздуха / М.Ю. Заремский, Д.В. Буданов, С.А. Романов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 95–104.
11. Системы органобораны – кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 601–624.
12. Реакции инициирования и реинициирования полимеризации под действием систем органоборан–кислород / М.Ю. Заремский, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 123–133.
13. Полимеризация метилметакрилата в присутствии бороксильных радикалов. Синтез блок-сополимеров / М.Ю. Заремский, В.В. Одинцова, А.В. Большакова и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 285–294.
14. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Маткивская, Н.Б. Валетова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1660–1664.
15. Влияние способа выведения компонента инициатора из комплекса триэтилбор – гексаметилендиамин на молекулярно-массовые характеристики сополимеров бутилакрилат-винилбутиловый эфир при компенсационной сополимеризации в кипящем мономере / Л.Л. Семенычева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 66–74. DOI: 10.14529/chem180407.
16. Matyjaszewski, K. *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials, Properties, Applications* / K. Matyjaszewski, L. G. YLeibler // Weinheim: Wiley–VCH, 2007. – P. 564.
17. Oudian, G. *Principles of Polymerization* / G. Oudian. – West Sussex: Wiley & Sons, 2004. – 834 p.
18. Matyjaszewski, K. *Controlled Living Radical Polymerization: from Synthesis to Materials* / K. Matyjaszewski. – Washington: American Chemical Society, 2006. – 671 p.
19. Mueller, A.H.E. *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials* / A.H.E. Mueller, K. Matyjaszewski. – Weinheim: Wiley–VCH, 2009. – 605 p.
20. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: a Comprehensive Review / X. Li, E. Mastan, W.J. Wang et al. // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 23–59.
21. Kaligian, K.L. *Controlled Polymers: Accessing New Platforms for Material Synthesis* / K.L. Kaligian, M.M. Sprachman // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – № 4. – P. 144–161. DOI: 10.1039/C8ME00095F.
22. Living in the Fast Lane – High Throughput Controlled Living Radical Polymerization / S. Oliver, L. Zhao, A.J. Gormley et al. // *Macromolecules*. – 2019. – № 52(1). – P. 3–23. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01864.

23. Wang, X. Controlled and Efficient Polymerization of Conjugated Polar Alkenes by Lewis Pairs Based on Sterically Hindered Aryloxy-Substituted Alkylaluminum / X. Wang, Y. Zhang, M. Hong // *Molecules*. – 2018. – № 23(2). – P. 442. DOI: org/10.3390/molecules23020442.

24. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Издательство, 1958. – 520 с.

25. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В.А. Каргина. – М.: Сов. Энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.

Семеньева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, зав. лабораторией нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Часова Юлия Олеговна – студент химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: y_chasova@mail.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Митин Александр Вячеславович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель Центра коллективного пользования НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: skp@ichem.unn.ru

Подгузкова Марина Викторовна – лаборант-исследователь ЦКП НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: maricsya@mail.ru

Маткивская Юлия Олеговна – младший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: yulia-univer@mail.ru

Поступила в редакцию 21 мая 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190309

PECULIARITIES OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF COPOLYMERS SYNTHESIZED IN THE PRESENCE OF THE TRIETHYLBORON-OXYGEN SYSTEM WITH VARYING TIME OF INTRODUCTION OF BUTYL ACRYLATE INTO BOILING VINYL BUTYL ETHER

L.L. Semenicheva, llsem@yandex.ru

Yu.O. Chasova, y_chasova@mail.ru

N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru

A.V. Mitin, skp@ichem.unn.ru

M.V. Podguzkova, maricsya@mail.ru

Yu.O. Matkivskaya, yulia-univer@mail.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The copolymers of butyl acrylate with vinyl butyl ether were synthesized by dosing the active monomer in the presence of an oxidizing agent and triethylboron isolated from the complex with hexamethylenediamine in a solution of vinyl butyl ether by adding methacrylic acid in an amount proportional in moles to the amount of amine before introducing butyl acrylate. The triethylboron was oxidized by the air oxygen remaining in the reaction mixture during the boiling of vinyl butyl ether. The dosing of butyl acrylate was carried out at varying times: 20 minutes,

40 minutes and 60 minutes, and then the reaction mixture was thermostated for some time. At the end of the polymerization, the liquid fraction was distilled off. The obtained samples of copolymers, which were viscous, were dried; their conversion was evaluated by dry residue gravimetrically. Molecular weight parameters were determined for all samples by gel permeation chromatography. A differential refractometer R-403 (Å (Shimadzu) was used as a detector. Tetrahydrofuran was used as the eluent. Narrow-dispersed polystyrene standards were used for calibration. Polystyrene samples were converted to copolymer with the use of standard formulas for polystyrene samples. It has been shown immediately after finishing butyl acrylate dosing that copolymer molecular weight distribution curves are bimodal, oligomeric molecular weight distribution curves have low molecular mass (M_n less than 1000) and polydispersity coefficient (M_w/M_n)=1.1-1.2. Significantly larger low molecular weight modes have a molecular weight value ~ 30000 , in all cases. Similar proportions for these two peaks are observed after thermostating the reaction mixtures after the introduction of butyl acrylate at the boiling point of vinyl butyl ether for another 20 minutes, the oligomeric curve of the molecular weight distribution of the first sample shifts in relation to that for the copolymer sample, selected immediately after dosing butyl acrylate for 20 minutes, and increasing the values of its molecular weight while maintaining polydispersity coefficient of 1.1. At the same time, for the other two samples, no shift in the molecular weight distribution is observed, as well as changes in the molecular weight values. In addition, the proportion of oligomer in relation to the low molecular weight polymer with a molecular weight of ~ 30000 decreases. Longer temperature control of the reaction mixture for two hours and more, after the end of dosing of butyl acrylate for both 40 and 60 minutes, unlike the process with dosing butyl acrylate for 20 minutes, also does not shift the molecular mass distribution curves of both peaks. This decreases the proportion of oligomeric peak in both cases.

Keywords: butyl acrylate, vinyl butyl ether, compensatory copolymerization, triethyl boron, hexamethylenediamine, molecular weight parameters.

References

1. Davies A.G., Roberts B.P. Bimolecular Homolytic Substitution by Tert-Butoxy Radicals at Metal Atoms. *J. Organomet. Chem.*, 1969, no. 19, pp. 18–19.
2. Sato F., Hibino K., Fukumre N., Ostu T. Study of the Initiator System of Trialkylboron and Oxygen by Spin Trapping Technique. *Chem. and Ind.*, 1973, no. 15, pp. 745–750.
3. Aleksandrov Yu.A. *Zhidkofaznoe avtookislenie elementoorganicheskikh soedineniy*. [Liquid-Phase Auto-Oxidation of Organoelement Compounds]. Moscow, Nauka, 1978. 278 p.
4. Milovskaya E.B., Zamoyskaya L.V., Kopp E.L. [The Mechanism of Initiation of the Radical Polymerization of Polar Monomers in Systems Involving Organometallic Compounds]. *Uspekhi khimii* [Chemistry advances], 1969, vol. 38, pp. 928–951. (in Russ.)
5. Sonnenschein M.F., Webb S.P., Kastl P.E., Arriola D.J. Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics. *Macromolecules*, 2004, no. 37, pp. 7974–7978. DOI: 10.1021/ma040095f.
6. Sonnenschein M.F., Webb S.P., Redwine O.D., Wendt B.L. Physical and Chemical Probes of the Bond Strength between Trialkylboranes and Amines and Their Utility as Stabilized Free Radical Polymerization Catalysts. *Macromolecules*, 2006, no. 39, pp. 2507–2513. DOI: 10.1021/ma060268w.
7. Sonnenschein M.F., Redwine, O.D., Wendt, B.L., Kastl, P.E. Colloidal Encapsulation of Hydrolytically and Oxidatively Unstable Organoborane Catalysts and their use in Waterborne Acrylic Polymerization. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, no. 25(21), pp. 12488–12494. DOI: 10.1021/la9017079.
8. Okamura H., Sudo A., Endo T. Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-Oxygen System and its Application to Graft Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009, vol. 47, pp. 6163–6167. DOI: 10.1002/pola.23659.
9. Wilson O.R., Magenau A.J.D. Oxygen Tolerant and Room Temperature RAFT through Alkylborane Initiation. *ACS Macro Letters*, 2018, no. 7, pp. 370–375.
10. Zaremsky M.Yu., Budanov D.V., Romanov S.A., Plutalova A.V., Garina E.S., Golubev V.B., Erdyakov S.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [The Unusual Mechanism of Polymerization of MMA under the Action of Ammintriisobutylborane and Oxygen]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 95–104. (in Russ.)
11. Zaremsky M.Yu., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Air Organoborane-Oxygen Systems as Unconventional Radical Polymerization Initiators]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 601–624. (in Russ.)

12. Zaremsky M.Yu., Gursky M.E., Bubnov Yu.N., Plutalova A.V., Odintsova V.V. [Reactions of Initiation and Re-initiation of Polymerization under the Action of Organoborane-Oxygen Systems]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 123–133. (in Russ.)
13. Zaremsky M.Yu., Odintsova V.V., Bolshakova A.V., Garina E.S., Gursky M.E., Bubnov Yu.N. [Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Boroxyl Radicals. Synthesis of Block Copolymers]. *High Molecular Weight Compounds. Ser. B*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 285–294. (in Russ.)
14. Semenycheva L.L., Matkivskaya Yu.O., Valetova N.B., Chasova Yu.O., Pegeev N.L., Eloyan A.L., Kursky Yu.A., Moykin A.A. [Features of “Compensatory” Copolymerization of Butyl Acrylate with Vinyl Butyl Ether in the Presence of Triethylboron]. *Proceedings of the Academy of Sciences. Ser. Chemistry*, 2017, no. 9, pp. 1660–1664. (in Russ.)
15. Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Matkivskaya Yu.O., Lyogonkaya T.I., Podguzkova M.V. [The Effect of the Method of Removing the Initiator Component from the Triethylboron-Hexamethylenediamine Complex on the Molecular Mass Characteristics of Butyl Acrylate-Vinyl Butyl Ether Copolymers in Compensatory Copolymerization in Boiling Monomer]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 66–74. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem180407.
16. Matyjaszewski K., Leibler L.G. *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials, Properties, Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2007. 564 p.
17. Oudian, G. *Principles of Polymerization*. West Sussex, Wiley & Sons, 2004. 834 p.
18. Matyjaszewski K. *Controlled Living Radical Polymerization: from Synthesis to Materials*. Washington, American Chemical Society, 2006. 671 p.
19. Mueller A.H.E., Matyjaszewski K. *Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. 605p.
20. Li X., Mastan E., Wang W.J., Li B.G., Zhu S. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: a Comprehensive Review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 23–59.
21. Kaligian K.L., Sprachman M.M. Controlled Polymers: Accessing New Platforms for Material Synthesis. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2019, no. 4, pp. 144–161. DOI: 10.1039/C8ME00095F.
22. Oliver S., Zhao L., Gormley A.J., Chapman R., Boyer C. Living in the Fast Lane – High Throughput Controlled Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, 2019, no. 52 (1), pp. 3–23. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01864.
23. Wang X., Zhang Y., Hong M. Controlled and Efficient Polymerization of Conjugated Polar Alkenes by Lewis Pairs Based on Sterically Hindered Aryloxide-Substituted Alkylaluminum. *Molecules*, 2018, no. 23(2), p. 442. DOI: org/10.3390/molecules23020442.
24. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki* [Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification]. Moscow, Izdatinlit, 1958. 520 p. (in Russ.)
25. Kargin V.A. (Ed.) *Entsiklopediya polimerov: v 3 t.* [Encyclopedia of Polymers: in 3 Volumes]. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1972. vol. 1, 1224 p.

Received 21 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности молекулярно-массовых характеристик сополимеров, синтезированных в присутствии системы триэтилбор – кислород, при варьировании времени введения бутилакрилата в кипящий винилбутиловый эфир / Л.Л. Семеньчева, Ю.О. Часова, Н.Б. Валетова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 80–90. DOI: 10.14529/chem190309

FOR CITATION

Semenycheva L.L., Chasova Yu.O., Valetova N.B., Mitin A.V., Podguzkova M.V., Matkivskaya Yu.O. Peculiarities of Molecular-Mass Characteristics of Copolymers Synthesized in the Presence of the Triethylboron-Oxygen System with Varying Time of Introduction of Butyl Acrylate into Boiling Vinyl Butyl Ether. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 80–90. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190309

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF μ_2 -OXO-BIS [(PENTAFLUOROPROPIONATO)-TRIS(5-BROMO-2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY]

E.V. Artem'eva, *katriona-art@yandex.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The synthesis of μ_2 -oxo-bis[(pentafluoropropionato)tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony] (**1**) has been carried out by the oxidative addition reaction of tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with pentafluoropropionic acid in the presence of hydrogen peroxide at an equimolar ratio of reactants. The compound is characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to X-ray diffraction data, there are two types of crystallographically independent molecules with slightly different geometrical parameters in the crystal. The antimony atoms in each molecule are linked by the bridging oxygen atom (the SbOSb angle is 167.6(7)°). The trigonal bipyramidal coordination of antimony atoms is distorted; the axial OSbO angles are 175.9(4)°, 174.5(4)° for Sb(1) and Sb(2) atoms, respectively. The sums of the valence CSbC angles in the equatorial planes are 359.6(6)° and 356.4(6)°. The mean values of the Sb(1)–C and Sb(2)–C bond lengths are 2.12(2) Å, the Sb–O(μ_2) distances are 1.89(1), 1.98(1) Å. The carboxylate ligands in each molecule are monodentate. The distances between the antimony atoms and the corresponding terminal oxygen atoms are 2.22(1), 2.39(1) Å, the Sb···O=C distances are 3.38(2), 3.71(1) Å. The d(Sb···O=C)/d(Sb–O) ratios, which can be used to estimate the asymmetry of the ligand related to metal atom coordination, are 1.67 and 1.41. In crystal **1** there are such contacts as Sb···OMe (2.88(1)–3.16(1), 3.01(1)–3.20(1) Å), hydrogen bonds involving halogen atoms H···F (2.16, 2.50, 2.58 Å), H···Br (2.92, 2.96, 3.04 Å) and carbonyl oxygen atoms H···O (2.43, 2.59 Å), as well as halogen···halogen F···F interactions (2.70, 2.71 Å).

Keywords: tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony, pentafluoropropionic acid, oxidative addition, structure, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy.

Introduction

It is known that triarylantimony complexes with carboxylate ligands are biologically active compounds, having antibacterial [1, 2], antileishmanial [2–5], photoluminescent [6] properties; they act as photocatalysts [7] and reagents in organic synthesis [8]. Various triarylantimony dicarboxylates Ar_3SbX_2 were obtained by substitution [1–3, 5–8] and oxidative addition reactions, with the molar ratio of triaryl antimony and carboxylic acid 1:2 [4, 9–11]. Synthesis of binuclear triarylantimony carboxylates with monodentate ligands has been described in a few papers only [12–17]. It is obvious that such compounds have not been studied enough, and a further study of the oxidative addition reactions of triarylantimony with carboxylic acids with an equimolar ratio of reagents, as well as the structure determination of the products obtained is of interest.

The present work is related to the study of the interaction of tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with pentafluoropropionic acid in the presence of hydrogen peroxide at 1:1:1 molar ratio of the reactants and the structure determination of the reaction product.

Experimental

Synthesis of μ_2 -oxo-bis[(pentafluoropropionato)tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony] (**1**)

Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony (0.2 g, 0.29 mmol) and pentafluoropropionic acid (0.048 g, 0.29 mmol) were dissolved in 10 ml of diethyl ether, then 30 % aqueous solution of hydrogen peroxide (0.033 g, 0.29 mmol) was added. The mixture was kept for 24 h at 20 °C. 0.221 g (89 %) of colorless crystals of **1** with MP 203 °C was obtained.

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 1719, 1701, 1576, 1476, 1439, 1376, 1314, 1283, 1254, 1207, 1169, 1151, 1092, 1053, 1024, 881, 864, 808, 727, 708, 676, 619, 538, 521, 440, 424.

Found, %: C 33.85, H 2.16. For $C_{38}H_{31}Br_3N_4O_9Sb$ calculated, %: C 33.88, H 2.13.

Химия элементоорганических соединений

IR spectra of compound **1** were recorded on a Shimadzu IRAffinity-1S FTIR-spectrometer; samples were prepared by pelleting with KBr (absorption region 4000–400 cm⁻¹).

X-ray diffraction analysis of crystalline substance **1** was performed on a Bruker *D8 QUEST* automatic four-circle diffractometer (Mo K α -emission, λ 0.71073 Å, graphite monochromator).

Data collection and editing, unit-cell parameters refinement, and correction for absorption were carried out in *SMART* and *SAINT-Plus* software [18]. All calculations aimed at solving and refining the structure of compound **1** were performed in *SHELXL/PC* software [19]. Structure **1** was determined by direct methods and refined with the least squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. Selected bond lengths and bond angles of **1** are summarized in Table 1.

Crystal Data for C₉₆H₇₂O₂₂F₂₀Br₁₂Sb₄ ($M = 3403.46$ g/mol): triclinic, space group *Pt*, a 13.156(7) Å, b 17.932(11) Å, c 27.102(12) Å, α 90.05(3)°, β 90.02(2)°, γ 96.75(3)°, V 6349(6) Å³, Z 2, μ_{Mo} 4.705 mm⁻¹, D_{calc} 1.780 g/cm³, 130469 reflections measured, 25008 unique reflections (R_{int} 0.1675), the number of refinement variables 1399, *GOOF* 1.016, R factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$: R_1 0.1012, wR_2 0.2748, R factors for all reflections R_1 0.1820, wR_2 0.3267.

The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1912122 for compound **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

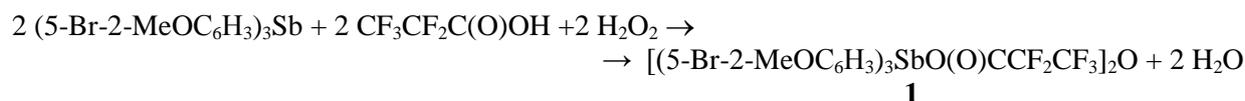
Table 1

Selected bond lengths and bond angles in structure 1

<i>a</i>					
Bond	d , Å	Angle	ω , deg	Angle	ω , deg
Sb(1)–C(1)	2.12(1)	Sb(1)O(6)Sb(2)	167.6(7)	O(1)Sb(1)C(1)	89.6(5)
Sb(1)–C(11)	2.08(2)	O(6)Sb(1)O(1)	175.9(4)	O(1)Sb(1)C(11)	101.2(5)
Sb(1)–C(21)	2.17(1)	O(6)Sb(2)O(10)	174.5(4)	O(10)Sb(2)C(31)	98.4(5)
Sb(2)–C(31)	2.11(2)	C(1)Sb(1)C(11)	117.0(6)	O(10)Sb(2)C(41)	73.8(5)
Sb(2)–C(41)	2.15(1)	C(11)Sb(1)C(21)	118.2(6)	O(10)Sb(2)C(51)	78.4(5)
Sb(2)–C(51)	2.11(2)	C(1)Sb(1)C(21)	124.4(6)	O(6)Sb(1)C(1)	87.2(5)
Sb(1)–O(1)	2.22(1)	C(31)Sb(2)C(51)	126.1(6)	O(6)Sb(1)C(11)	82.5(6)
Sb(1)–O(6)	1.98(1)	C(41)Sb(2)C(31)	113.8(6)	O(6)Sb(1)C(21)	105.4(5)
Sb(2)–O(10)	2.39(1)	C(41)Sb(2)C(51)	116.5(6)	O(6)Sb(2)C(41)	101.7(5)
Sb(2)–O(6)	1.89(1)	O(1)Sb(1)C(21)	74.5(5)	O(6)Sb(2)C(51)	101.2(5)
<i>b</i>					
Sb(3)–C(61)	2.08(2)	Sb(3)O(17)Sb(4)	167.8(7)	O(12)Sb(3)C(71)	89.2(5)
Sb(3)–C(71)	2.13(1)	O(12)Sb(3)O(17)	175.9(4)	O(12)Sb(3)C(81)	74.8(5)
Sb(3)–C(81)	2.16(1)	O(17)Sb(4)O(21)	175.2(4)	O(21)Sb(4)C(91)	98.1(5)
Sb(4)–C(91)	2.11(1)	C(61)Sb(3)C(71)	115.7(6)	O(21)Sb(4)C(101)	78.4(5)
Sb(4)–C(101)	2.12(2)	C(61)Sb(3)C(81)	119.8(6)	O(21)Sb(4)C(111)	73.4(5)
Sb(4)–C(111)	2.16(2)	C(71)Sb(3)C(81)	124.1(5)	O(17)Sb(3)C(61)	82.6(6)
Sb(3)–O(12)	2.21(1)	C(91)Sb(4)C(101)	125.2(6)	O(17)Sb(3)C(71)	87.6(5)
Sb(3)–O(17)	1.98(1)	C(91)Sb(4)C(111)	114.1(6)	O(17)Sb(3)C(81)	104.9(5)
Sb(4)–O(21)	2.38(1)	C(101)Sb(4)C(111)	116.7(6)	O(17)Sb(4)C(91)	85.8(6)
Sb(4)–O(17)	1.89(1)	O(12)Sb(3)C(61)	101.1(6)	O(17)Sb(4)C(111)	102.5(5)

Results and Discussion

It has been found that the oxidative addition reaction of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with pentafluoropropionic acid in the presence of hydrogen peroxide at 1:1:1 molar ratio with the formation of binuclear organic antimony compound **1** with μ_2 -bridging oxygen atom:



Compound **1** is a crystalline substance, highly soluble in aromatic and aliphatic hydrocarbons, resistant to moisture and air oxygen.

Structure **1** has been determined by X-ray diffraction analysis and confirmed by IR spectroscopy.

In the IR spectrum of compound **1** there are bands at 521 cm^{-1} , characterizing the Sb–C vibrations [20], and at 440 cm^{-1} due to the Sb–O vibrations [21]. The intense absorption band at 1719 cm^{-1} characterizes the carbonyl group C=O stretching vibrations, the band at 1375 cm^{-1} does it for the C–F bonds. The absorption bands at 1169 cm^{-1} and 1283 cm^{-1} correspond to vibrations of the C_{Ar}–Br and C_{Ar}–OMe bonds, respectively.

According to X-ray diffraction data, in crystal **1** there are two types of crystallographically independent molecules **a** and **b**, the geometric parameters of which are equal within the error limits, therefore, in the following, we discuss the structural data of molecule **1 a**. The antimony atoms in **1** have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with oxygen atoms in axial positions (Fig. 1). The antimony atoms in the binuclear molecule are linked by the bridging oxygen atom, the Sb(1)O(6)Sb(2) bond angle is $167.6(7)^\circ$. The sums of the CSb(1)C and CSb(2)C valence angles in the equatorial planes are $359.6(6)^\circ$ and $356.4(6)^\circ$, respectively, while the values of the individual angles differ from the theoretical 120° by no more than $6.2(6)^\circ$. The Sb(1,2) atoms deviate from the corresponding equatorial planes by 0.071 and 0.233 Å to the direction of the bridging oxygen atom. The axial OSb(1,2)O angles are $175.9(4)^\circ$, $174.5(4)^\circ$. The $O_{\text{term}}\text{Sb}(1,2)\text{C}$ angles vary within the ranges $74.5(5)^\circ$ – $101.2(5)^\circ$, $73.8(5)^\circ$ – $98.4(5)^\circ$, $O(\mu_2)\text{Sb}(1,2)\text{C}$ – $82.5(6)^\circ$ – $105.4(5)^\circ$, $86.3(6)^\circ$ – $101.7(5)^\circ$.

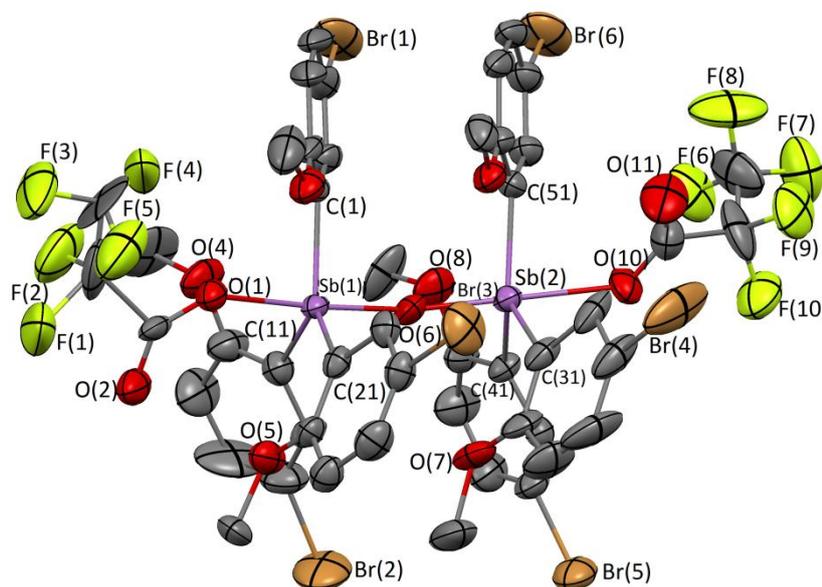


Fig. 1. Structure **1a** showing thermal ellipsoids at 30% probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity

The average values of the Sb(1)–C and Sb(2)–C bond lengths are $2.12(2)\text{ \AA}$. The Sb(1,2)– $O(\mu_2)$ distances ($1.98(1)$, $1.89(1)\text{ \AA}$) are less than Sb(1,2)– O_{term} ($2.22(1)$, $2.39(1)\text{ \AA}$) and less than the sum of covalent radii of the antimony and oxygen atoms 2.07 \AA [22].

Carboxylate ligands show anisobidentate properties, coordinated by a carbonyl oxygen atom to the antimony atom, the Sb(1,2)···O=C distances are $3.71(1)$, $3.38(2)\text{ \AA}$. The coordination asymmetry of ligands can be estimated by the $d(\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C})/d(\text{Sb}-\text{O}_{\text{term}})$ ratio, which is equal to 1.67 and 1.41.

In the molecule there are contacts Sb(1,2)···OMe, the corresponding distances equal $2.88(1)$ – $3.16(1)$, $3.01(1)$ – $3.20(1)\text{ \AA}$.

Molecules **a** and **b** in crystal **1** are linked by intermolecular contacts $\text{F}\cdots\text{H}_{\text{Ar}}$ (2.50 , 2.58 \AA), $\text{F}\cdots\text{H}_{\text{Me}}$ (2.16 \AA). The structural organization of **1** is due to hydrogen bonds, involving oxygen atoms of carboxylate ligands $\text{H}_{\text{Ar}}\cdots\text{O}(\text{C})$ (2.43 , 2.59 \AA) and bromine atoms $\text{H}_{\text{Me}}\cdots\text{Br}$ (2.92 , 2.96 , 3.04 \AA), as well as $\text{F}\cdots\text{F}$ contacts (2.70 , 2.71 \AA) of the first type (according to the classification given in [23]), $\theta_1, \text{CF}(7)\text{F}(3)$ ($124(2)^\circ$) \approx $\theta_2, \text{CF}(3)\text{F}(7)$ ($125(4)^\circ$), $\theta_1, \text{CF}(12)\text{F}(17)$ ($116(4)^\circ$) \approx $\theta_2, \text{CF}(17)\text{F}(12)$ ($117(2)^\circ$) (Fig. 2).

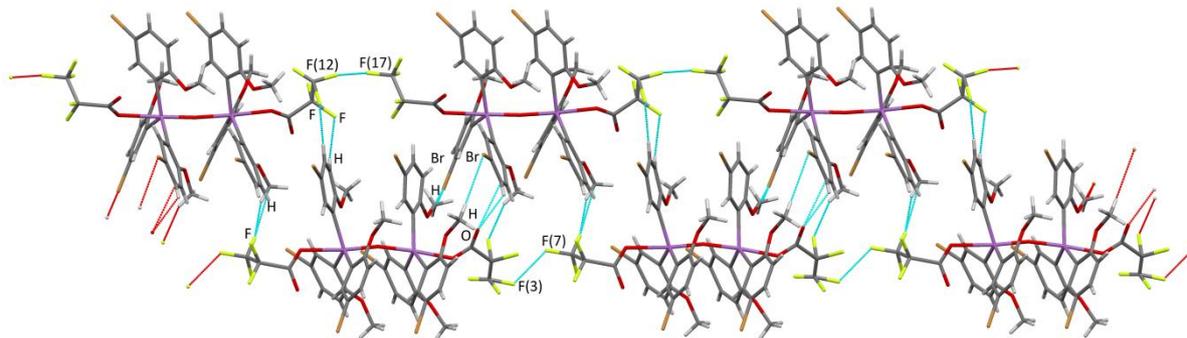


Fig. 2. The intermolecular interactions in 1

Conclusion

The oxidative addition reaction of *tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with pentafluoropropionic acid at 1:1 molar ratio in the presence of hydrogen peroxide leads to formation of the binuclear compound with a bridging oxygen atom, the structural organization of which is due to hydrogen bonds and contacts with halogen atoms.

Acknowledgments

We are grateful to V.V. Sharutin for the X-ray diffraction analysis of **1** and O.K. Sharutina for the article preparation to submission.

References

1. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray Studies, Electrochemical Properties, Evaluation as *in Vitro* Cytotoxic and Antibacterial Agents of Two Antimony(III) Complexes with Dipicolinic Acid. *Polyhedron*, 2019, vol. 159, pp. 239–250. DOI: 10.1016/j.poly.2018.11.063.
2. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M., Badshah A., Ali M.I., Nadhman A., Yasinzai M., Tahir M.N. A Structural Investigation of Heteroleptic Pentavalent Antimonials and Their Leishmanicidal Activity. *Appl. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 465–472. DOI: 10.1002/aoc.3456.
3. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A., Rauf M.K., Waseem A., Danish M., Azam S.S., Arshad M.N., Asiri A.M., Ahmad S., Gul R. Structural Investigations, Anti-leishmanial, Antibacterial and Docking Studies of New Pentavalent Antimony Carboxylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol. 474, pp. 148–155. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.
4. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, pp. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
5. Keogan D.M., Oliveira S.S.C., Sangenito L.S., Branquinha M.H., Jagoo R.D., Twamley B., Santos A.L.S., Griffith D.M. Novel Antimony(III) Hydroxamic Acid Complexes as Potential Anti-Leishmanial Agents. *Dalt. Trans.*, 2018, vol. 47, no. 21, pp. 7245–7255. DOI:10.1039/c8dt00546j.
6. Qi H.-X., Jo H., Lee H.E., Hong J., Ok K.M. Crystals Of Sb^{3+} -Coordination Complexes Exhibiting Yellowish Green Emissions With Outstanding Lifetimes. *J. Solid State Chem.*, 2019, vol. 274, pp. 69–74. DOI:10.1016/j.jssc.2019.03.018.
7. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X., Jin F., Fan Y.-H. Two Organoantimony (V) Coordination Complexes Modulated by Isomers of Trifluoromethylbenzoate Ligands: Syntheses, Crystal Structure, Photodegradation Properties. *J. Mol. Struct.*, 2017, vol. 1134, pp. 742–750. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.01.039.
8. Qin W., Yasuike S., Kakusawa N., Sugawara Y., Kawahata M., Yamaguchi K., Kurita J. Triarylantimony Dicarboxylates as Pseudo-halides for Palladium-catalyzed Cross-coupling Reaction with Arylboronic Acids and Triarylbismuthanes without any base. *J. Organomet. Chem.*, 2008, vol. 693, no. 1, pp. 109–116. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
9. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. Reactions of Tri-*p*-Tolylantimony with Carboxylic and Arylsulfonic Acids and Phenols. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 1, pp. 95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.

10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tri-Para*-Tolylantimony Dicarboxylates (4-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = C₆H₄(NO₂-3), C₆H₃(NO₂)₂-3,5, CH₂Br: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 68–73. DOI: 10.1134/S0036023619010194.
12. Gibbons M.N., Sowerby D.B. Reactions of [SbR₃X₂]₂O with Carboxylates and the Crystal Structures of [SbPh₃(O₂CCF₃)₂]₂O and [SbMe₃(O₂CCH₃)₂]₂O. *J. Organomet. Chem.*, 1998, vol. 555, no. 2, pp. 271–278. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6.
13. Quan L., Yin H., Wang D. μ -Oxido-bis-[(chloroacetato- κ O)triphenylantimony(V)]. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64E, m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.
14. Quan L., Yin H., Wang D. μ -Oxido-bis-[(2-chloronicotinato- κ O)triphenylantimony (V)]. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, vol. 65E, m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Synthesis and Structures. *Rus. J. of Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
16. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Nasonova N.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure and the Reactions of Antimony Compounds]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov communications], 2002, no. 11, pp. 13–22. (in Russ.)
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Synthesis and Structure of μ_2 -Oxobis(carboxylatotriarylantimony). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, no. 1, pp. 76–81. DOI: 10.1134/s1070363219010146.
18. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
19. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program, Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
20. Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D. The Infrared Spectra of Some Phenylsubstituted Pentavalent Antimony Compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1965, vol. 4, no. 1, pp. 82–91.
21. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of [Ph₃Sb{ONC(Me)C₅H₄N-2}₂]. *Polyhedron*, 2002, vol. 21, no. 23, pp. 2387–2392. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01155-5.
22. Batsanov S.S. [Atomic Radii of the Elements]. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
23. Tothadi S., Joseph S., Desiraju G.R. Synthron Modularity in Cocrystals of 4-Bromobenzamide with n-Alkanedicarboxylic Acids: Type I and Type II Halogen···Halogen Interactions. *Cryst. Growth Des.*, 2013, vol. 13, no. 7, pp. 3242–3254. DOI: 10.1021/cg400735f.

Received 4 June 2019

УДК 546.865+547.1-32+547.304.6+547.53.024+548.312.5

DOI: 10.14529/chem190310

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ μ_2 -ОКСО- БИС[(ПЕНТАФТОРПРОПИОНАТО)ТРИС(5-БРОМ-2- МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ]

Е.В. Артемяева

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакции окислительного присоединения трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с пентафторпропионовой кислотой в присутствии пероксида водорода при эквимольном соотношении реагентов синтезирована μ_2 -оксо-бис[(пентафторпропионато)трис(5-бром-2-

метоксифенил)сурьма] (**1**). Соединение охарактеризовано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристалле находятся два типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются. Атомы сурьмы в молекуле связаны мостиковым атомом кислорода (угол SbOSb составляет 167,6(7)°). Тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы искажена, аксиальные углы OSbO равны 175,9(4)°, 174,5(4)° для атомов Sb(1) и Sb(2) соответственно. Суммы валентных углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют 359,6(6)° и 356,4(6)°. Средние значения длин связей Sb(1)–C и Sb(2)–C равны 2,12(2) Å, расстояния Sb–O(μ_2) – 1,89(1), 1,98(1) Å. Карбоксилатные лиганды в молекуле монодентатны. Расстояния между атомами сурьмы и соответствующими терминальными атомами кислорода равны 2,22(1), 2,39(1) Å, расстояния Sb···O=C равны 3,38(2), 3,71(1) Å. Отношения d(Sb···O=C)/d(Sb–O), которыми можно оценить асимметрию координации лигандов на атом металла, составляют 1,67 и 1,41. В кристалле **1** наблюдаются контакты Sb···OMe (2,88(1)–3,16(1), 3,01(1)–3,20(1) Å), водородные связи с участием атомов галогенов H···F (2,16; 2,50; 2,58 Å), H···Br (2,92; 2,96; 3,04 Å) и карбонильных атомов кислорода H···O (2,43; 2,59 Å), а также взаимодействия галоген···галоген F···F (2,70; 2,71 Å).

Ключевые слова: трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьма, пентафторпропионовая кислота, окислительное присоединение, строение, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. Synthesis, X-ray Studies, Electrochemical Properties, Evaluation as *in Vitro* Cytotoxic and Antibacterial Agents of Two Antimony(III) Complexes with Dipicolinic Acid / S. Abdolmaleki, N. Yarmohammadi, H. Adibi et al. // *Polyhedron*. – 2019. – V. 159. – P. 239–250. DOI: 10.1016/j.poly.2018.11.063.
2. A Structural Investigation of Heteroleptic Pentavalent Antimonials and Their Leishmanicidal Activity / R. Mushtaq, M.K. Rauf, M. Bond et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 30, № 6. – P. 465–472. DOI: 10.1002/aoc.3456.
3. Structural Investigations, Anti-Leishmanial, Antibacterial and Docking Studies of New Pentavalent Antimony Carboxylates / L. Saleem, A.A. Altaf, A. Badshah et al. // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – V. 474. – P. 148–155. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.
4. Comparative Stability, Toxicity and Anti-Leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) And Bismuth(V) *A*-Hydroxy Carboxylate Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski, P.C. Andrews // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
5. Novel Antimony(III) Hydroxamic Acid Complexes as Potential Anti-Leishmanial Agents / D.M. Keogan, S.S.C. Oliveira, L.S. Sengenito et al. // *Dalt. Trans.* – 2018. – V. 47, № 21. – P. 7245–7255. DOI: 10.1039/C8DT00546J.
6. Crystals of Sb³⁺-Coordination Complexes Exhibiting Yellowish Green Emissions with Outstanding Lifetimes. / H.-X. Qi, H. Jo, H.E. Lee et al. // *J. Solid State Chem.* – 2019. – V. 274. – P. 69–74. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.03.018.
7. Two Organoantimony (V) Coordination Complexes Modulated by Isomers of Trifluoromethylbenzoate Ligands: Syntheses, Crystal Structure, Photodegradation Properties / X.-Y. Zhang, L. Cui, X. Zhang et al. // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1134. – P. 742–750. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.01.039.
8. Triarylantimony Dicarboxylates as Pseudo-Halides for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction with Arylboronic Acids and Triarylbismuthanes without Any Base / W. Qin, S. Yasuike, N. Kakusawa et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, № 1. – P. 109–116. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
9. Реакции три-*пара*-толилсурьмы с карбоновыми, аренсульфоновыми кислотами и фенолами / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, М.В. Казаков // *Журн. общ. химии.* – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 99–102.
10. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.

11. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов три-пара-толилсурьмы (4-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = C₆H₄(NO₂-3), C₆H₃(NO₂)₂-3,5, CH₂Br / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 51–56. DOI: 10.1134/S0036023619010194.
12. Gibbons M.N. Reactions of [SbR₃X₂]₂O with Carboxylates and the Crystal Structures of [SbPh₃(O₂CCF₃)₂]₂O and [SbMe₃(O₂CCH₃)₂]₂O / M.N. Gibbons, D.B. Sowerby // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 555. – P. 271–278. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6.
13. Quan, L. μ -Oxido-bis-[(chloroacetato- κ O)triphenylantimony(V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2008. – V. 64E. – m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.
14. Quan, L. μ -Oxido-bis-[(2-chloronicotinato- κ O)triphenylantimony (V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2009. – V. 65E. – m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.
15. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури // Корд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.
16. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 11. – С. 13–22.
17. Синтез и строение μ_2 -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева // Журн. общ. химии. – 2019. – Т. 89, № 1. – С. 89–94. DOI: 10.1134/S0044460X19010141.
18. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
19. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program, Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
20. Doak, G.O. The Infrared Spectra Of Some Phenylsubstituted Pentavalent Antimony Compounds / G.O. Doak, G.G. Long, L.D. Freedman // J. Organomet. Chem. – 1965. – V. 4, № 1. – P. 82–91.
21. Synthetic, Spectroscopic and Structural Aspects of Triphenylantimony(V) Complexes with Internally Functionalized Oximes: Crystal and Molecular Structure of [Ph₃Sb{ONC(Me)C₅H₄N-2}₂] / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – V. 21, № 23. – P. 2387–2392. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01155-5.
22. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
23. Tothadi, S. Synthron Modularity in Cocrystals of 4-Bromobenzamide with N-Alkanedicarboxylic Acids: Type I and Type II Halogen \cdots Halogen Interactions / S. Tothadi, S. Joseph, G.R. Desiraju // Cryst. Growth Des. – 2013. – V. 13, № 7. – P. 3242–3254. DOI: 10.1021/cg400735f.

Артемьева Екатерина Владимировна – аспирант химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: katriona-art@yandex.ru.

Поступила в редакцию 4 июня 2019 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Artem'eva E.V. Synthesis and Structure of μ_2 -Охо-Bis [(Pentafluoropropionato)-Tris(5-Bromo-2-Methoxyphenyl)-Antimony] / E.V. Artem'eva // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 91–97. DOI: 10.14529/chem190310

FOR CITATION

Artem'eva E.V. Synthesis and Structure of μ_2 -Охо-Bis [(Pentafluoropropionato)-Tris(5-Bromo-2-Methoxyphenyl)-Antimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 91–97. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190310

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 (не более 1000 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 порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. 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 анкету о согласии на обработку персональных данных – 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, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; 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 образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 02.00.03 – Органическая химия (химические науки), 02.00.08 – 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, издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 32.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия
«ХИМИЯ»
Том 11, № 3
2019

16+

Редактор *Е.В. Федорова*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.07.2019. Дата выхода в свет 06.08.2019. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 11,62. Тираж 500 экз. Заказ 176/281. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.