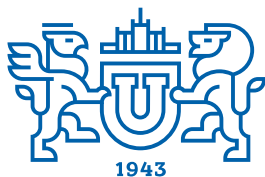


ВЕСТНИК



**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2022
Т. 14, № 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.

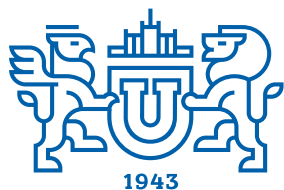
Редакционная коллегия:

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);
Баргашевич 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);
Ким Д.Г., д.х.н., проф.;

Климов Е.С., д.х.н., проф. (Ульяновск);
Кострюкова А.М., к.х.н.;
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Машкова И.В., к.б.н., доцент;
Поддельский А.И., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Ракова О.В., к.х.н., доцент;
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);
Сенчурич В.С., д.х.н., доцент;
Смирнова Н.Н., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Шоич Нешо, Full Prof. (Франция);
Шарутина О.К., д.х.н., проф.



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY
SERIES

2022
Vol. 14, 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;

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;

Kostryukova A.M., PhD (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

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

Mashkova I.V., PhD (Biol.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

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

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

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 Nizhni 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 Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В. Структура органических и элементоорганических соединений. Сообщение 3	5
БЕЛОВ В.В. Синтез и структура сольвата <i>bis</i> (4-метилбензолсульфоната) <i>tris</i> (2-метоксифенил)сурьмы с бензолом	16
ГАЛИУЛЛИНА Д.Р., ЕФРЕМОВ А.Н. Реакции пента(<i>para</i> -толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой	23
ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИН В.В. (2-Карбокси)бензолсульфонаты тетрафенилфосфора и тетрафенилсурьмы. Синтез и структура	34
ГРИШАНИНА Е.К. Сольват 4-нитробензальдоксимата тетра(<i>para</i> -толил)сурьмы с бензолом <i>p</i> - $\text{ToI}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)\cdot\text{PhH}$. Синтез и структура	44
МЕХАНОШИНА Е.С., РЫБАКОВА А.В., ШАРУТИН В.В. Синтез и структура <i>bis</i> (2,5-дихлорбензолсульфоната) три(<i>meta</i> -толил)висмута и <i>bis</i> (1-нафталинсульфоната) три(<i>para</i> -толил)висмута	51
ШЕВЧЕНКО Д.П., ШАРУТИН В.В. Способ синтеза нитратов органилтрифенилфосфония из хлоридов органилтрифенилфосфония и азотной кислоты	62

Неорганическая химия

СЕНЧУРИН В.С., ВАСИЛЬЕВА В.С., КРЫНИНА Е.М., СТАРЦЕВА А.А. Синтез и структура комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-} \cdot 2 \text{DMSO}$ и $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-S)]^-$	71
---	----

Органическая химия

ТАРАСОВА Н.М., КИМ Д.Г., ШАРУТИН В.В. Синтез новых цвиттерионных бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидрогиазоло[2,3- <i>b</i>][1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил) амидов	82
РЫБАКОВА А.В., СТАРЦЕВА А.А., КИМ Д.Г. Синтез и гетероциклизация 8- <i>R</i> - <i>транс</i> -3-циннамилсульфанил-5 <i>H</i> -[1,2,4]триазино[5,6- <i>b</i>]индолов и метил 4-(8- <i>R</i> -5 <i>H</i> -[1,2,4]триазин[5,6- <i>b</i>]индол-3-сульфанил)бут-2-еноатов	92
СЕМЕНОВ В.В. Превращения этилендиаминтетраацетатов марганца под действием кислот и оснований	102

Физическая химия

ЗАЙЦЕВА О.В., ТРОФИМОВ Е.А. Термодинамическая модель для описания высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа	109
РЕШЕТНИКОВА Р.В., МАТВЕЙЧУК Ю.В., БАРТАШЕВИЧ Е.В. Моделирование и анализ виртуального растяжения эластичного и пластичного кристаллов дигалогенфенолов	119

Экология

МАШКОВА И.В., КОСТРЮКОВА А.М., БЕЛОВ С.А. Влияние антропогенной нагрузки прибрежной зоны озер Тургояк и Увильды на зоопланктонное сообщество	129
КРУПНОВА Т.Г., РАКОВА О.В., КОЧЕГОРОВ В.М., ТЕТЕРИНА Е.В., БОНДАРЕНКО К.А., САЙФУЛЛИН А.Ф., ТЕРЕХОВ С.Н. Проблема анализа содержания формальдегида в атмосферном воздухе и идентификации источников (на примере города Челябинска)	139

CONTENTS

Organometallic Chemistry

SHARUTIN V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 3.....	5
BELOV V.V. Synthesis and structure of <i>tris</i> (2-methoxyphenyl)antimony <i>bis</i> (4-methylbenzenesulfonate) solvate with benzene	16
GALIULLINA D.R., EFREMOV A.N. Reactions of penta(<i>para</i> -tolyl)antimony with chloroacetic acid	23
EFREMOV A.N., SHARUTIN V.V. Tetraphenylphosphorus and tetraphenylantimony (2-carboxy)benzenesulfonates. Synthesis and structure	34
GRISHANINA E.K. Tetra(<i>para</i> -tolyl)Antimony 4-nitrobenzaldoximate solvate with benzene <i>p</i> -Tol ₄ SbON=CHC ₆ H ₄ (NO ₂ -4)·PhH. Synthesis and structure	44
MEKHANOSHINA E.S., RYBAKOVA A.V., SHARUTIN V.V. Synthesis and structure of tri(<i>meta</i> -tolyl)bismuth <i>bis</i> (2,5-dichlorobenzenesulfonate) and tri(<i>para</i> -tolyl)bismuth <i>bis</i> (1-naphthalenesulfonate).....	51
SHEVCHENKO D.P., SHARUTIN V.V. Method for synthesis of organyltriphenylphosphonium nitrates from organyltriphenylphosphonium chlorides and nitric acid	62

Inorganic Chemistry

SENCHURIN V.S., VASIL'eva V.S., KRYNINA E.M., STARCEVA A.A. Synthesis and structure of palladium complexes [Ph ₃ PCH ₂ -CH=CH ₂] ⁺ ₂ [PdBr ₄] ²⁻ , [Ph ₃ PCH ₂ C ₆ H ₄ OH-2] ⁺ ₂ [PdBr ₄] ²⁻ · 2 DMSO and [Ph ₃ PC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>] ⁺ [PdBr ₃ (Et ₂ SO)] ⁻	71
--	----

Organic Chemistry

TARASOVA N.M., KIM D.G., SHARUTIN V.V. Synthesis of new zwitterionic benzoyl(5-(halomethyl)-5-methyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3- <i>b</i>][1,3,4]thiadiazole-4-ium-2-yl) amides	82
RYBAKOVA A.V., STARTSEVA A.A., KIM D.G. Synthesis and heterocyclization of 8- <i>R-trans</i> -3-cinnamylsulfanyl-5 <i>H</i> -[1,2,4]triazino[5,6- <i>b</i>]indoles and methyl 4-(8- <i>R-5H</i> -[1,2,4]triazine[5,6- <i>b</i>]indole-3-sulfanyl)but-2-enoates	92
SEMENOV V.V. Transformations of manganese ethylenediamine tetraacetates under action of acids and bases	102

Physical Chemistry

ZAITSEVA O.V., TROFIMOV E.A. Thermodynamic model for describing high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrite structure	109
RESHETNIKOVA R.V., MATVEYCHUK Y.V., BARTASHEVICH E.V. Simulation and analysis of virtual tensile of elastic and plastic crystals of dihalophenols	119

Ecology

MASHKOVA I.V., KOSTRYUKOVA A.M., BELOV S.A. Influence of the coastal zone anthropogenic load (lakes Turgoyak and Uvildy) on the zooplankton community	129
KRUPNOVA T.G., RAKOVA O.V., KOCHEGOROV V.M., TETERINA E.V., BONDARENKO K.A., SAYFULLIN A.F., TEREKHOV S.N. Problem of air formaldehyde content analysis and source identification (evidence from Chelyabinsk)	139

Химия элементоорганических соединений

УДК 544.02+548+548.3+548.312.2+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem220301

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 3

В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение семи элементоорганических соединений и комплексов переходных металлов. РСА соединений проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Соединение $[\text{Cu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]_2$ (**1**), $P2_1/c$, $a = 14,583(5)$, $b = 14,083(6)$, $c = 24,022(9) \text{ \AA}$, $\beta = 100,916(16)$ град., $V = 4844(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3]_4[\text{PtBr}_4]_3[\text{PtBr}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ (**2**), $P-1$, $a = 10,32(5)$, $b = 14,69(6)$, $c = 28,90(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,78(14)$, $\beta = 82,79(15)$, $\gamma = 84,2(2)$ град., $V = 4277(31) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$ (**3**), $P-1$, $a = 6,867(6)$, $b = 8,558(10)$, $c = 14,431(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 88,19(3)$, $\beta = 85,56(3)$, $\gamma = 78,68(4)$ град., $V = 828,9(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,4]_2$ (**4**), $P-1$, $a = 12,325(13)$, $b = 12,408(16)$, $c = 12,474(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 70,59(7)$, $\beta = 71,45(5)$, $\gamma = 78,67(4)$ град., $V = 1697(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. $[(2\text{-MeO})(\text{Br}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$ (**5**), $P2_1$, $a = 22,094(13)$, $b = 11,666(7)$, $c = 28,249(18) \text{ \AA}$, $\beta = 97,64(2)$ град., $V = 7217(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $\{[(2\text{-MeO})(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3\}_2\text{O}$ (**6**), $P2_1/n$, $a = 12,93(3)$, $b = 26,52(7)$, $c = 17,11(5) \text{ \AA}$, $\beta = 94,31(10)$ град., $V = 5851(27) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2\text{-PhH}$ (**7**), $P-1$, $a = 8,647(11) \text{ \AA}$, $b = 9,673(12) \text{ \AA}$, $c = 10,982(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 70,26(7)$, $\beta = 88,70(6)$, $\gamma = 78,02(4)$ град., $V = 845(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$.

Ключевые слова: строение, 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 многих синтезируемых в лаборатории химии элементоорганических соединений. В продолжение изучения строения элементоорганических производных в настоящей работе исследовано строение семи новых соединений.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–7** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K_{α} -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 **1–7** 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 (№ 1898991 (**1**), № 2066534 (**2**), № 2074523 (**3**), № 2055549 (**4**), № 2060224 (**5**), № 2074502 (**6**), № 2055727 (**7**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В банке структурных данных Кембриджского университета сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) задепонированы структуры более 1000 элементоорганических, неорганических и органических производных [4]. Особенности строения многих комплексов переходных и непереход-

Химия элементоорганических соединений

ных металлов обсуждаются в ряде работ сотрудников ЮУрГУ [5–19] и иностранных авторов, например [20–31].

В продолжение изучения строения указанных производных, в настоящей работе были расшифрованы структуры семи элементоорганических соединений (рис. 1–7 и табл. 1, 2).

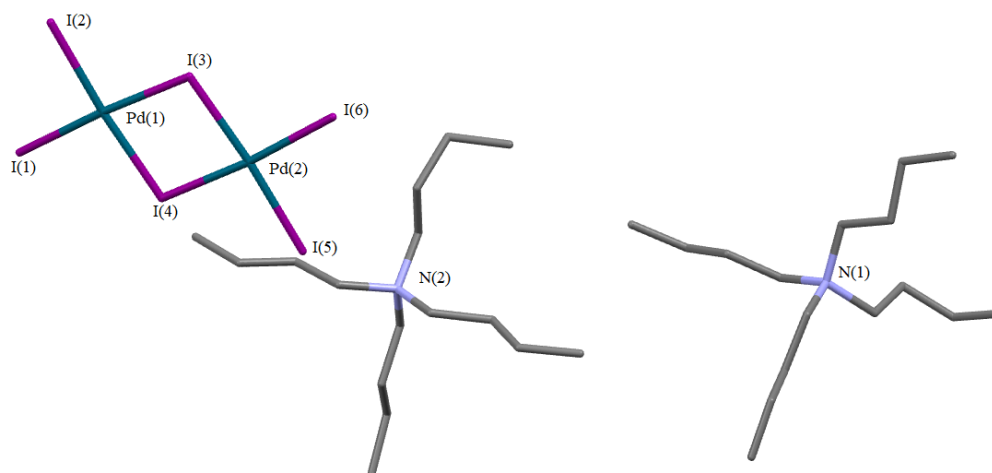


Рис. 1. Строение соединения $[Bu_4N]_2[Pd_2I_6]$ (1)

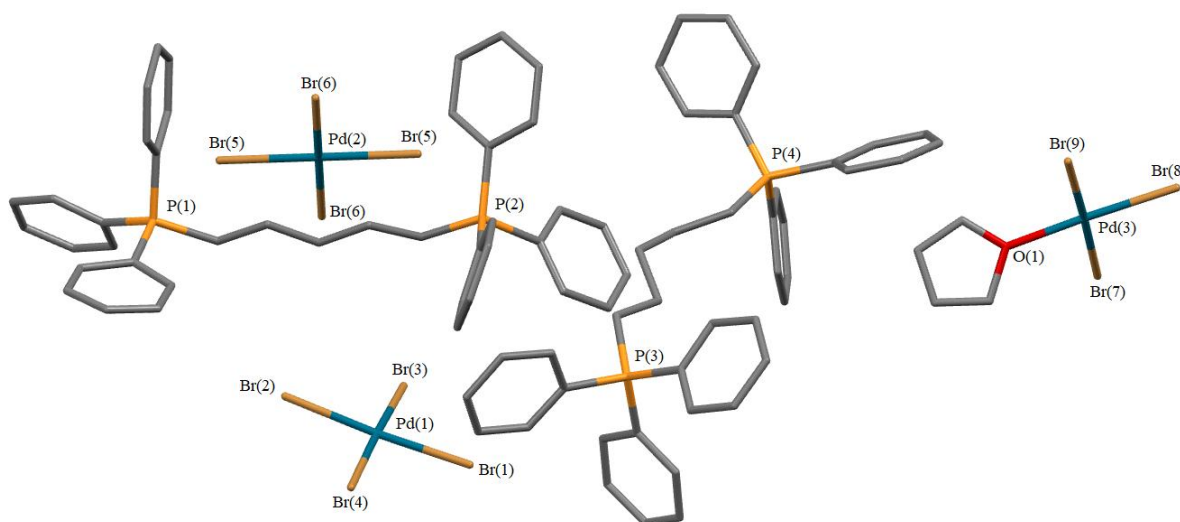


Рис. 2. Строение соединения $[Ph_3P(CH_2)_5PPh_3]_4[PtBr_4]_3[PtBr_3(C_4H_8O)]_2$ (2)

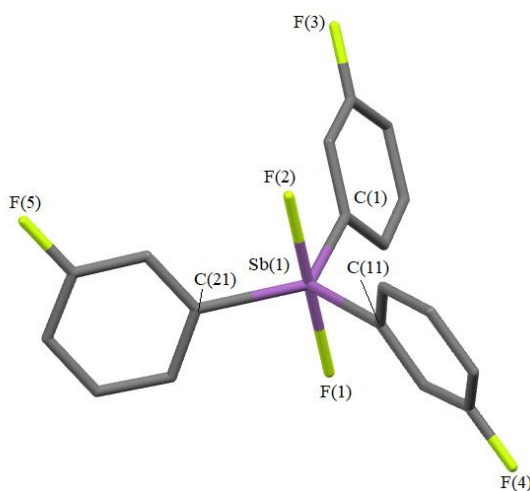


Рис. 3. Строение соединения $(3-FC_6H_4)_3SbF_2$ (3)

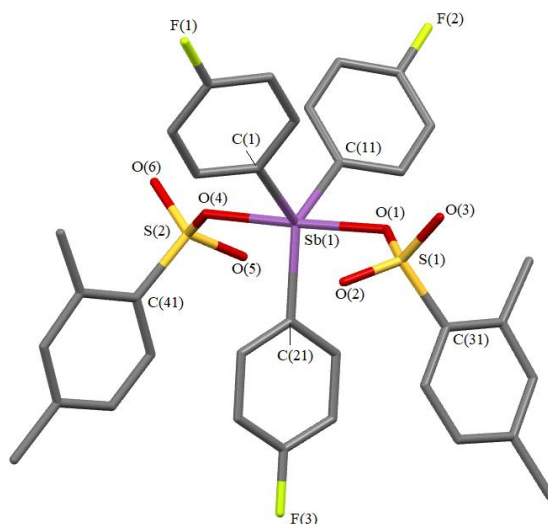
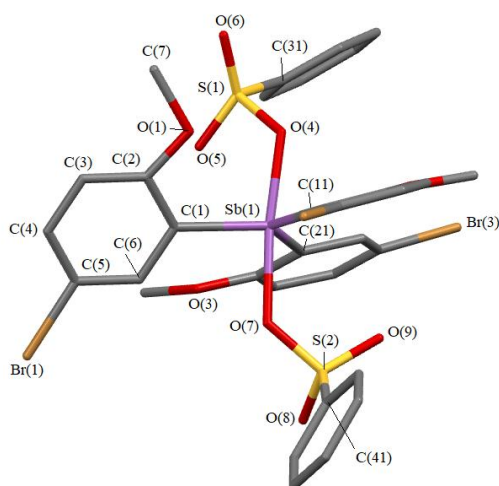
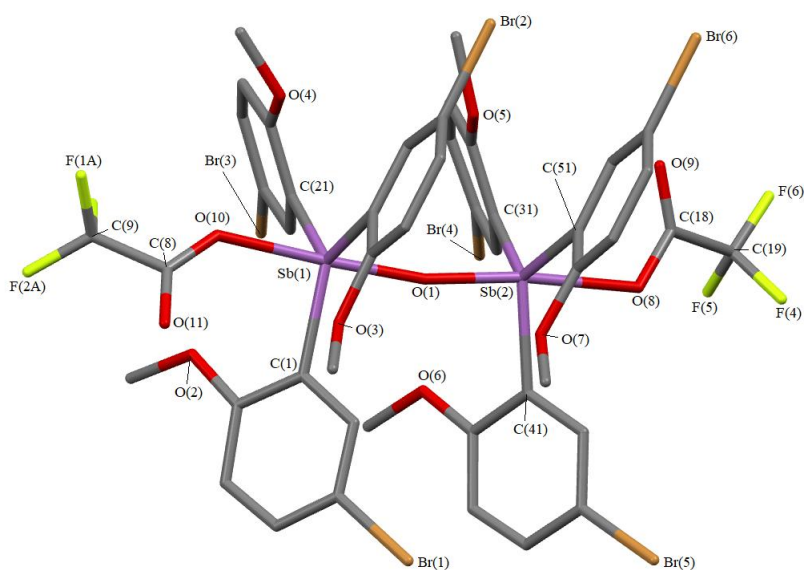
Рис. 4. Строение соединения $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4}]_2$ (4)Рис. 5. Строение одной из четырех молекул соединения $[(2\text{-MeO})(\text{Br-5})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$ (5)Рис. 6. Строение соединения $[(2\text{-MeO})(\text{Cl-5})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3)_2\text{O}$ (6)

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений 1–7

Параметр	Значение						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>M</i>	1459,12	4493,26	445,03	777,45	1988,30	1658,82	799,32
Сингония	Моноклиная	Триклиная	Триклиная	Триклиная	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная
Пр. гр.	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/h</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	14,583(5)	10,32(5)	6,867(6)	12,325(13)	22,094(13)	12,93(3)	8,647(11)
<i>b</i> , Å	14,083(6)	14,69(6)	8,558(10)	12,408(16)	11,666(7)	26,52(7)	9,673(12)
<i>c</i> , Å	24,022(9)	28,90(10)	14,431(11)	12,474(19)	28,249(18)	17,11(5)	10,982(17)
α , град.	90,00	80,78(14)	88,19(3)	70,59(7)	90,00	90,00	70,26(7)
β , град.	100,916(16)	82,79(15)	85,56(3)	71,45(5)	97,64(2)	94,31(10)	88,70(6)
γ , град.	90,00	84,2(2)	78,68(4)	78,67(4)	90,00	90,00	78,02(4)
<i>V</i> , Å ³	4844(3)	4277(31)	828,9(13)	1697(4)	7217(8)	5851(27)	845(2)
<i>Z</i>	4	1	2	2	4	4	1
ρ (выч.), г/см ³	2,001	1,745	1,783	1,522	1,830	1,883	1,571
μ , мм ⁻¹	4,587	4,846	0,711	0,995	4,254	5,094	0,895
<i>F</i> (000)	2752,0	2204,0	432,0	784,0	3888,0	3196,0	398,0
Форма кристалла (размер, мм)	$0,53 \times 0,42 \times 0,22$	$0,16 \times 0,09 \times 0,03$	$0,24 \times 0,19 \times 0,17$	$0,57 \times 0,47 \times 0,19$	$0,21 \times 0,13 \times 0,05$	$0,35 \times 0,24 \times 0,12$	$0,65 \times 0,42 \times 0,21$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,68–71,5	5,606–55,22	5,662–56,994	5,66–71,84	5,706–42,494	4,406–56,998	5,904–56,998
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 23$, $-23 \leq k \leq 23$, $-39 \leq l \leq 39$	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-37 \leq l \leq 37$	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-19 \leq l \leq 19$	$-20 \leq h \leq 20$, $-20 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 20$	$-22 \leq h \leq 22$, $-11 \leq k \leq 11$, $-28 \leq l \leq 28$	$-17 \leq h \leq 17$, $-35 \leq k \leq 35$, $-22 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	142907	181827	34155	98320	56604	165562	26176
Независимых отражений	22355 ($R_{\text{int}} = 0,0533$)	19548 ($R_{\text{int}} = 0,1645$)	4196 ($R_{\text{int}} = 0,0324$)	15615 ($R_{\text{int}} = 0,0375$)	15904 ($R_{\text{int}} = 0,0498$)	14820 ($R_{\text{int}} = 0,1683$)	4265 ($R_{\text{int}} = 0,0519$)
Число отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	10998	10507	3835	14878	6568	7452	3472
Переменных уточнения	388	920	218	419	1503	707	257
<i>GOOF</i>	1,036	1,023	1,096	1,021	0,988	1,043	1,046
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0590$, $wR_2 = 0,0933$	$R_1 = 0,0624$, $wR_2 = 0,1155$	$R_1 = 0,0259$, $wR_2 = 0,0599$	$R_1 = 0,0470$, $wR_2 = 0,0971$	$R_1 = 0,0370$, $wR_2 = 0,0826$	$R_1 = 0,0748$, $wR_2 = 0,2025$	$R_1 = 0,0587$, $wR_2 = 0,1765$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1403$, $wR_2 = 0,1222$	$R_1 = 0,1520$, $wR_2 = 0,1425$	$R_1 = 0,0302$, $wR_2 = 0,0615$	$R_1 = 0,0842$, $wR_2 = 0,1131$	$R_1 = 0,1056$, $wR_2 = 0,1081$	$R_1 = 0,1599$, $wR_2 = 0,2521$	$R_1 = 0,0743$, $wR_2 = 0,1900$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	2,92/–1,50	0,89/–0,79	0,58/–0,42	1,29/–0,88	0,95/–0,60	1,77/–1,45	1,09/–0,98

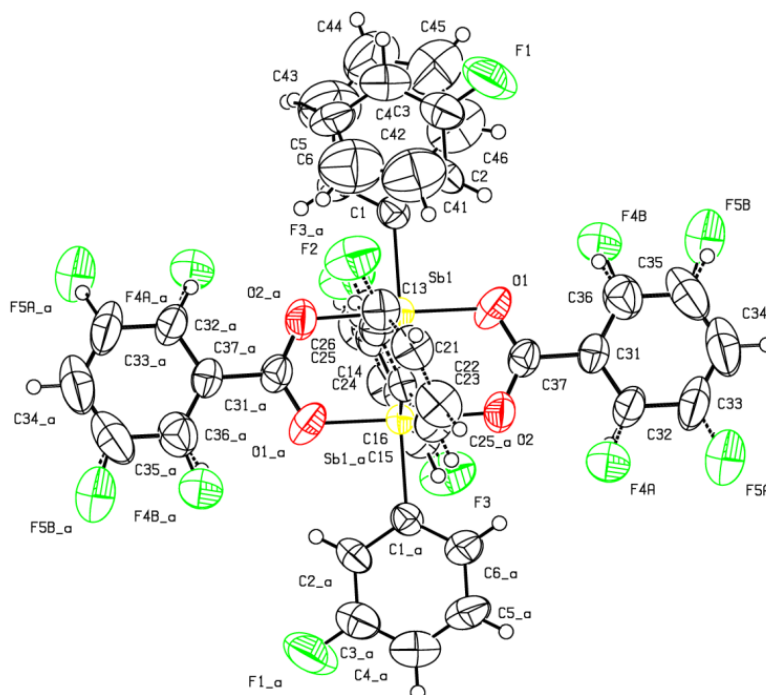
Рис. 7. Строение соединения $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2\cdot\text{PhH}$ (7)

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структурах 1–7

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
1			
I(1)–Pd(1)	2,6059(9)	Pd(1)I(3)Pd(2)	94,77(3)
I(2)–Pd(1)	2,6013(10)	I(3)Pd(2)I(6)	90,06(3)
I(3)–Pd(2)	2,5945(10)	I(3)Pd(2)I(4)	85,39(3)
I(3)–Pd(1)	2,5932(9)	Pd(2)I(4)Pd(1)	94,61(3)
I(6)–Pd(2)	2,5972(10)	I(6)Pd(2)I(5)	93,97(3)
I(4)–Pd(2)	2,5992(9)	I(4)Pd(2)I(5)	90,61(3)
I(5)–Pd(2)	2,6103(10)	I(2)Pd(1)I(1)	94,25(3)
I(4)–Pd(1)	2,6016(10)	I(3)Pd(1)I(2)	89,52(3)
N(1)–C(17)	1,527(8)	I(3)Pd(2)I(5)	175,87(2)
N(1)–C(29)	1,516(8)	I(6)Pd(2)I(4)	175,26(2)
N(2)–C(1)	1,516(7)	I(2)Pd(1)I(4)	174,83(2)
N(2)–C(5)	1,523(7)	I(3)Pd(1)I(1)	176,16(2)
2			
Pd(2)–Br(6)	2,453(8)	Br(6)Pd(2)Br(6 ¹)	180,0
Pd(2)–Br(6 ¹)	2,453(8)	Br(5)Pd(2)Br(5 ¹)	180,0
Pd(2)–Br(5)	2,464(8)	Br(9)Pd(3)Br(7)	178,16(4)
Pd(2)–Br(5 ¹)	2,464(8)	O(1)Pd(3)Br(8)	177,7(2)
Pd(3)–Br(7)	2,442(7)	Br(1)Pd(1)Br(3)	87,8(2)
Pd(3)–Br(9)	2,442(7)	Br(1)Pd(1)Br(4)	90,5(2)
Pd(3)–Br(8)	2,416(9)	Br(3)Pd(1)Br(2)	90,9(2)
Pd(3)–O(1)	2,071(10)	Br(2)Pd(1)Br(4)	91,0(2)
Pd(1)–Br(1)	2,441(8)	C(1)P(1)C(7)	110,5(4)
Pd(1)–Br(3)	2,452(10)	C(1)P(1)C(21)	107,5(4)
Pd(1)–Br(2)	2,460(8)	C(1)P(1)C(11)	106,8(4)
Pd(1)–Br(4)	2,464(10)	C(21)P(1)C(7)	109,9(4)
P(1)–C(1)	1,790(9)	C(21)P(1)C(11)	110,9(4)

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град.
P(1)–C(7)	1,810(8)	C(11)P(1)C(7)	111,1(4)
P(1)–C(21)	1,792(9)	C(17)P(2)C(51)	109,4(4)
P(1)–C(11)	1,800(10)	C(41)P(2)C(17)	111,0(4)
P(2)–C(17)	1,796(9)	C(41)P(2)C(51)	105,6(4)
P(2)–C(51)	1,823(8)	C(41)P(2)C(31)	112,7(4)
P(2)–C(41)	1,790(9)	C(31)P(2)C(17)	106,9(4)
P(2)–C(31)	1,793(10)	C(31)P(2)C(17)	106,9(4)
P(3)–C(81)	1,786(9)	C(31)P(2)C(51)	111,3(4)
P(3)–C(67)	1,795(9)	C(81)P(3)C(67)	110,9(4)
P(3)–C(61)	1,842(10)	C(81)P(3)C(61)	108,4(5)
P(3)–C(71)	1,787(10)	C(81)P(3)C(71)	111,9(4)
P(4)–C(77)	1,799(10)	C(67)P(3)C(61)	105,5(4)
P(4)–C(101)	1,811(10)	C(71)P(3)C(67)	111,3(5)
P(4)–C(111)	1,794(9)	C(71)P(3)C(61)	108,6(5)
P(4)–C(91)	1,800(9)	C(77)P(4)C(101)	108,8(4)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 1–y, 1–z			
3			
Sb(1)–F(1)	1,970(2)	F(1)Sb(1)F(2)	179,86(6)
Sb(1)–F(2)	1,976(2)	C(21)Sb(1)C(11)	121,91(10)
Sb(1)–C(11)	2,101(3)	C(1)Sb(1)C(11)	122,16(10)
Sb(1)–C(21)	2,095(3)	C(1)Sb(1)C(21)	115,92(11)
Sb(1)–C(1)	2,092(3)	F(1)Sb(1)C(1)	90,38(10)
4			
Sb(1)–O(1)	2,137(3)	O(1)Sb(1)O(4)	178,16(6)
Sb(1)–O(4)	2,138(3)	C(21)Sb(1)O(1)	90,76(12)
Sb(1)–C(21)	2,092(3)	C(21)Sb(1)C(1)	125,45(11)
Sb(1)–C(1)	2,101(4)	C(21)Sb(1)C(11)	126,34(11)
Sb(1)–C(11)	2,129(4)	C(1)Sb(1)O(1)	93,57(11)
S(1)–O(1)	1,542(2)	C(1)Sb(1)O(4)	85,41(11)
S(1)–O(2)	1,454(3)	C(1)Sb(1)C(11)	108,22(14)
S(1)–O(3)	1,438(3)	O(1)S(1)C(31)	104,09(15)
S(1)–C(31)	1,771(3)	O(2)S(1)O(1)	110,29(15)
S(2)–O(4)	1,528(2)	O(2)S(1)C(31)	107,82(15)
S(2)–O(5)	1,446(3)	O(3)S(1)O(1)	107,71(14)
S(2)–O(6)	1,445(3)	O(3)S(1)O(2)	117,09(17)
S(2)–C(41)	1,783(3)	O(3)S(1)C(31)	109,06(14)
5			
Sb(1)–O(7)	2,12(3)	O(7)Sb(1)C(21)	90,9(10)
Sb(1)–O(4)	2,04(3)	O(4)Sb(1)O(7)	173,5(11)
Sb(1)–C(21)	2,117(18)	O(4)Sb(1)C(1)	101,3(11)
Sb(1)–C(1)	2,117(16)	C(1)Sb(1)C(21)	125,9(10)
Sb(1)–C(11)	2,105(16)	C(11)Sb(1)C(21)	125,8(10)
Sb(2)–C(51)	2,087(19)	C(11)Sb(1)C(1)	107,6(10)
Sb(2)–O(13)	2,19(3)	C(51)Sb(2)O(13)	93,4(10)
Sb(2)–O(16)	2,18(3)	C(51)Sb(2)O(61)	123,4(10)
Sb(2)–C(71)	2,072(17)	O(16)Sb(2)O(13)	175,2(11)
Sb(2)–C(61)	2,106(19)	C(71)Sb(2)C(51)	126,9(11)
Sb(3)–O(22)	2,21(3)	C(71)Sb(2)C(61)	109,6(11)
Sb(3)–C(121)	2,20(3)	O(22)Sb(3)O(25)	176,4(11)
Sb(3)–O(25)	2,20(3)	C(121)Sb(3)C(101)	110,8(10)
Sb(3)–C(111)	2,094(18)	C(111)Sb(3)C(121)	127,4(11)
Sb(3)–C(101)	2,120(18)	C(111)Sb(3)C(101)	121,4(10)

Окончание табл. 2

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Sb(4)–O(34)	2,13(3)	O(34)Sb(4)C(171)	83,7(11)
Sb(4)–C(171)	2,125(18)	O(31)Sb(4)O(34)	172,8(9)
Sb(4)–O(31)	2,10(2)	C(151)Sb(4)C(171)	109,3(11)
Sb(4)–C(151)	2,084(18)	C(161)Sb(4)C(171)	124,3(11)
Sb(4)–C(161)	2,09(2)	C(161)Sb(4)C(151)	125,9(11)
6			
Sb(1)–O(1)	1,937(8)	Sb(2)O(1)Sb(1)	169,1(4)
Sb(1)–O(2)	2,172(9)	O(1)Sb(1)O(2)	177,5(3)
Sb(1)–C(1)	2,095(9)	C(1)Sb(1)C(11)	120,3(4)
Sb(1)–C(11)	2,102(11)	C(21)Sb(1)C(1)	116,6(4)
Sb(1)–C(21)	2,091(9)	C(21)Sb(1)C(11)	122,8(4)
Sb(2)–O(1)	1,922(8)	O(1)Sb(2)O(8)	174,2(3)
Sb(2)–O(8)	2,333(9)	C(41)Sb(2)C(51)	115,8(4)
Sb(2)–C(41)	2,083(9)	C(31)Sb(2)C(41)	117,9(4)
Sb(2)–C(31)	2,076(10)	C(31)Sb(2)C(51)	123,2(3)
Sb(2)–C(51)	2,101(9)	C(51)Sb(2)O(8)	87,2(3)
7			
Sb(1)–O(1)	1,991(4)	O(1)Sb(1)C(21)	87,3(2)
Sb(1)–C(21)	2,109(5)	O(1)Sb(1)C(1)	91,1(2)
Sb(1)–C(1)	2,135(5)	C(21)Sb(1)C(1)	109,2(3)
O(1)–C(37)	1,260(5)	C(37)O(1)Sb(1)	119,0(3)
O(2)–C(37)	1,271(5)	O(1)C(37)O(2)	123,6(4)
F(2)–C(13)	1,291(7)	O(1)C(37)C(31)	118,2(4)

Из всех приведенных в работе структур можно выделить необычное строение комплекса палладия **2** $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3]_4[\text{PtBr}_4]_3[\text{PtBr}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]$, имеющего два типа анионов: двухзарядные квадратные анионы $[\text{PtBr}_4]^{-2}$ и квадратные однозарядные анионы $[\text{PtBr}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]$ с молекулой тетрагидрофурана в координационной сфере палладия. Не менее интересным является строение сольвата карбоксилата диарилсурьмы с бензолом $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2\cdot\text{PhH}$ (**7**), имеющего димерное строение с аннотированными карбоксилатными лигандами (расстояния Sb–O и Sb \cdots O=C составляют 1,991(4) и 2,129(7) Å соответственно).

Выводы

В настоящей работе методом PCA расшифровано строение семи 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. Vol. 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. Шарутин В.В., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). 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. Vol. 798. P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.

7. 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. Vol. 28. P. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.
8. Synthesis and Structure of Chlorotriphenylantimony Pentafluoro- and Pentachloroaroxides / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov et al. // *J. Fluor. Chem.* 2018. Vol. 216. P. 7–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005.
9. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы. *Коорд. химия.* 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Synthesis and Structure of a New Tetranuclear Macrocyclic Antimony(V) Complex / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30, № 1. P. 97–99. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.
11. Synthesis and Structure of Boron Difluoride Binuclear β -Diketonates / I.V. Svistunova, G.O. Tretyakova, X.N. Pyzyrkov, V.V. Sharutin // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230.
12. Синтез и строение 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута / В.И. Брегадзе, С.А. Глазун, А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия.* 2020. Т. 12, № 1. С. 5–13. DOI: 10.14529/chem200101.
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Арильные сурьмаорганические производные трехкоординированного углерода // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65, № 1. С. 49–55. DOI: 10.31857/S0044457X20010158.
14. Substituent-dependent Reactivity of Triarylantimony(III) Toward I₂: Isolation of [Ar₃SbI]⁺ Salt / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina., A.S. Novikov, S.A. Adonin. *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 14339–14342. DOI: 10.1039/d0nj02774j.
15. Шарутин В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2019. Т. 11, № 3. С. 40–49. DOI: 10.14529/chem190305.
16. Шарутин В.В. Строение минорных продуктов реакций диiodодицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, № 2. С. 74–84. DOI: 10.14529/chem200208.
17. Шарутин В.В. Строение сурьмаорганических соединений [C₅H₄Mn(CO)₃]₃Sb, (4-Me₂NC₆H₄)₃SbI₂, Ph₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂, (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂-PhH и (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂-PhH. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, № 4. С. 79–91. DOI: 10.14529/chem200405.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Исследование кристаллических структур 2,4,6-трихлорфеноксида и 3,4,5-трифторбензоата тетра(*n*-толил)сурьмы. *Журн. структурной химии.* 2020. Т. 61, № 9. С. 1490–1497. DOI: 10.26902/JSC_id60682.
19. Синтез и строение комплексов золота [Ph₃PR]⁺ [Au(CN)₂I₂-trans]⁻, R = Et, CH₂Ph, Ph / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова, А.Н. Ефремов, О.С. Ельцов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2020. № 10. С. 1892–1896.
20. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. 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. *Journal of Solid State Chemistry.* 2008. Vol. 181. P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
21. 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. Vol. 109. P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
22. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of Am[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Nd[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M=Ag, 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. Vol. 180. P. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
23. Roberts R.J., Le D., Leznoff D.B. Color-tunable and White-light Luminescence in Lanthanide–dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, iss. 14. P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.

24. 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. Vol. 139. P. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
25. 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. Vol. 45. P. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
26. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: a Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclotetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
27. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles / J. Ruiz, F. Marquínez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* 2002. Vol. 8. P. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
28. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of $P(C_6H_5)_5 \cdot 0.5$ THF. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* 2004. Bd. 59, № 11–12. P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
29. 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. Vol. 34. P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
30. 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. Vol. 28, № 7. P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
31. 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. Vol. 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 марта 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220301

STRUCTURE OF ORGANIC AND ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS. PART 3

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The structure of seven 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 (Mo K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, 293 K. $[Bu_4N]_2[Pd_2I_6]_2$ (**1**), $P2_1/c$, $a = 14,583(5)$, $b = 14,083(6)$, $c = 24,022(9)$ Å, $\beta = 100,916(16)$ deg., $V = 4844(3)$ Å³, $Z = 4$. $[Ph_3P(CH_2)_5PPh_3]_4[PtBr_4]_3[PtBr_3(C_4H_8O)]_2$ (**2**), $P-1$, $a = 10,32(5)$, $b = 14,69(6)$, $c = 28,90(10)$ Å, $\alpha = 80,78(14)$, $\beta = 82,79(15)$, $\gamma = 84,2(2)$ deg., $V = 4277(31)$ Å³, $Z = 1$. $(3-FC_6H_4)_3SbF_2$ (**3**), $P-1$, $a = 6,867(6)$, $b = 8,558(10)$, $c = 14,431(11)$ Å, $\alpha = 88,19(3)$, $\beta = 85,56(3)$, $\gamma = 78,68(4)$ deg., $V = 828,9(13)$ Å³, $Z = 2$. $(4-FC_6H_4)_3Sb[OSO_2C_6H_3Me_2-2,4]_2$ (**4**), $P-1$, $a = 12,325(13)$, $b = 12,408(16)$, $c = 12,474(19)$ Å, $\alpha = 70,59(7)$, $\beta = 71,45(5)$, $\gamma = 78,67(4)$ deg., $V = 1697(4)$ Å³, $Z = 2$. $[(2-MeO)(Br-5)C_6H_3]_3Sb[OSO_2Ph]_2$ (**5**), $P2_1$, $a = 22,094(13)$, $b = 11,666(7)$, $c = 28,249(18)$ Å, $\beta = 97,64(2)$ deg., $V = 7217(8)$ Å³, $Z = 4$. $\{[(2-MeO)(Cl-5)C_6H_3]_3SbOC(O)CF_3\}_2O$ (**6**), $P2_1/n$, $a = 12,93(3)$, $b = 26,52(7)$, $c = 17,11(5)$ Å, $\beta = 94,31(10)$ deg., $V = 5851(27)$ Å³, $Z = 4$. $[(3-FC_6H_4)_2SbOC(O)C_6H_3F_2-2,5]_2 \cdot PhH$ (**7**), $P-1$, $a = 8,647(11)$ Å, $b = 9,673(12)$ Å, $c = 10,982(17)$ Å, $\alpha = 70,26(7)$, $\beta = 88,70(6)$, $\gamma = 78,02(4)$ deg., $V = 845(2)$ Å³, $Z = 1$.

Keywords: structure, 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;42:339–341. 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 Penta-phenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.* 2015;798:41–45.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of *Bis*(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate. *Mendeleev Commun.* 2018;28:621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Il'inykh E.S., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Chlorotriphenylantimony Pentafluoro- and Pentachloroaroxides. *J. Fluor. Chem.* 2018;216:7–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005.
9. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavaent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(10):663. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Fominykh A.S. Synthesis and Structure of a New Tetranuclear Macrocyclic Antimony(V) Complex. *Mendeleev Commun.* 2020;30(1):97–99. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.
11. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Pyzyrkov X.N., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Boron Difluoride Binuclear β -Diketonates. *Inorg. Chim. Acta.* 2020;501:119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230.
12. Bregadze V.I., Glazun S.A., Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Diphenylbismuth 2-Phenylcarboranylcarboxylate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(1):5–13. DOI: 10.14529/chem200101. (In Russ.)
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Arylantimony Derivatives of Three-Coordinated Carbon. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020;65(1):45–51. DOI: 10.1134/S0036023620010155.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Alexander S. Novikov A.S., Adonin S.A. Substituent-dependent Reactivity of Triarylantimony(III) Toward I₂: Isolation of [Ar₃SbI]⁺ Salt. *New J. Chem.* 2020;44:14339–14342. DOI: 10.1039/d0nj02774j.
15. Sharutin V.V. Structure of Organic and Organoelemental Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019;11(3):40–49. DOI: 10.14529/chem190305. (In Russ.)
16. Sharutin V.V. Structure of Minor Products of Potassium Diiododicyanoaurate Reactions with Tetraorganylphosphonium and -stibonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(2):74–84. DOI: 10.14529/chem200208. (In Russ.)
17. Sharutin V.V. Structure of Organoantimony Compounds [C₅H₄Mn(CO)₃]₃Sb, (4-Me₂NC₆H₄)₃SbI₂, Ph₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂, (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂·PhH и (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂·PhH. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(4):79–91. DOI: 10.14529/chem200405. (In Russ.)
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. A Study of Crystal Structures of Tetra(*p*-tolyl)antimony 2,4,6-Trichlorophenoxide and 3,4,5-Trifluorobenzoate. *J. Structural Chem.* 2020;61(9):1414–1421. DOI: 10.1134/S0022476620090085.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes [Ph₃PR]⁺ [Au(CN)₂I₂-trans]⁻, R = Et, CH₂Ph, Ph. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(10):1892–1896. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
20. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. 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. *J. Solid State Chem.* 2008;181:382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.

21. Colis J.C.F., Larochele 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;109:4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.

22. 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. *J. Solid State Chem.* 2007;180:3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.

23. Roberts R.J., Le D., Leznoff D.B. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide-Dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2017;56(14):7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.

24. 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;139:12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.

25. 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;45:1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.

26. 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;124:6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.

27. 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;8:3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.

28. 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;59(11–12): 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.

29. 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;34:2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.

30. 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;28(7):2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.

31. 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;15(37):9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.

Received 18 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 3 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5–15. DOI: 10.14529/chem220301

FOR CITATION

Sharutin V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 3. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):5–15. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220301

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЛЬВАТА БИС(4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) ТРИС(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ С БЕНЗОЛОМ

В.В. Белов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с 4-метилбензолсульфоновой кислотой, в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре синтезирован и структурно охарактеризован сольват *бис*(4-метилбензолсульфоната)*трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2- MeOC_6H_4)₃Sb[OSO₂C₆H₄Me-4]₂ · 2 PhH (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединения **1**: пространственная группа C2/c, $a = 26,683(12)$, $b = 8,745(4)$, $c = 35,463(17)$ Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 103,252(18)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 8055(6)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,424$ г/см³, $Z = 8$. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Значение угла OSbO составляет 175,49(9)°. Длины связей Sb–C лежат в интервале значений 2,093(3)–2,098(3) Å. Формирование кристаллической структуры в соединении **1** обусловлено наличием слабых межмолекулярных водородных связей S=O...H–C 2,61–2,7 Å. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,076 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2141659 (**1**), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: 4-метилбензолсульфоновая кислота, *трис*(2-метоксифенил)сурьма, *трет*-бутилгидропероксид, реакция окислительного присоединения, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

В продолжение исследования особенностей синтеза и строения органосульфонов триарилсурьмы общей формулы Ar₃Sb(OSO₂R)₂ [1–20] синтезирован по реакции окислительного присоединения с последующей перекристаллизацией из бензола сольват *бис*(4-метилбензолсульфоната)*трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2- MeOC_6H_4)₃Sb[OSO₂C₆H₄Me-4]₂ · 2 PhH (**1**).

Экспериментальная часть

Синтез сольвата *бис*(4-метилбензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2- MeOC_6H_4)₃Sb[OSO₂C₆H₄Me-4]₂ · 2 PhH (1**)**

Смесь 100 мг (0,22 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, 92 мг (0,44 ммоль) 4-метилбензолсульфоновой кислоты и 28 мг (0,31 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 30 мл диэтилового эфира выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. После медленного удаления растворителя получили 165 мг (87 %) бесцветных кристаллов, которые после перекристаллизации из смеси бензол–октан (2:1) имели $t_{\text{пл}} = 148$ °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3157, 3062, 2972, 2931, 2829, 2360, 1913, 1581, 1477, 1456, 1425, 1282, 1255, 1161, 1126, 1097, 1053, 1014, 966, 927, 850, 758, 677, 611, 567, 476, 441. Найдено, %: С 56,89; Н 4,88. С₄₁Н₄₁С₂О₉Sb. Вычислено, %: С 57,02; Н 4,79.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ проведен на приборе Carlo-Erba 1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [22], OLEX2 [23]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не-

водородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (для 1 № 2141659; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Формула	C ₄₁ H ₄₁ S ₂ O ₉ Sb
<i>M</i>	863,61
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	C2/c
<i>a</i> , Å	26,683(12)
<i>b</i> , Å	8,745(4)
<i>c</i> , Å	35,463(17)
α , град.	90,00
β , град.	103,252(18)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	8055(6)
<i>Z</i>	8
ρ (выч.), г/см ³	1,424
μ , мм ⁻¹	0,842
<i>F</i> (000)	3536,0
Размер кристалла, мм	0,43 × 0,09 × 0,06
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,26–56,74
Интервалы индексов отражений	$-35 \leq h \leq 27, -11 \leq k \leq 11, -47 \leq l \leq 47$
Измерено отражений	87264
Независимых отражений	10027 ($R_{int} = 0,0933$)
Переменных уточнения	483
<i>GOOF</i>	1,014
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0468, wR_2 = 0,0854$
<i>R</i> -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,1186, wR_2 = 0,1028$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,45/–0,75

Таблица 2

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

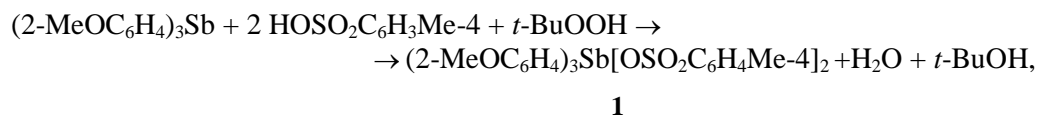
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–C(1)	2,093(3)	C(1)Sb(1)C(21)	116,17(13)
Sb(1)–C(21)	2,098(3)	C(1)Sb(1)O(4)	94,06(12)
Sb(1)–O(4)	2,094(3)	C(1)Sb(1)O(7)	90,36(11)
Sb(1)–O(7)	2,154(2)	C(1)Sb(1)C(11)	118,06(12)
Sb(1)–C(11)	2,096(3)	C(21)Sb(1)O(7)	82,30(11)
S(1)–O(4)	1,480(3)	O(4)Sb(1)C(21)	94,92(12)
S(1)–O(6)	1,419(3)	O(4)Sb(1)O(7)	175,49(9)
S(1)–O(5)	1,437(3)	O(4)Sb(1)C(11)	87,50(12)
S(1)–C(31)	1,743(4)	C(11)Sb(1)C(21)	125,38(13)
S(2)–O(7)	1,511(2)	C(11)Sb(1)O(7)	91,21(11)
S(2)–O(9)	1,429(3)	O(4)S(1)C(31)	102,45(18)
S(2)–O(8)	1,435(3)	O(6)S(1)O(4)	110,75(19)

Обсуждение результатов

Установлено, что реакция трис(2-метоксифенил)сурьмы с 4-метилбензолсульфоновой кислотой в присутствии 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида (мольное соотно-

Химия элементоорганических соединений

шение 1:2:1) протекает в эфире с образованием бис(4-метилбензолсульфонато) трис(2-метоксифенил)сурьмы, выделяемой с выходом 87 %:



ИК-спектр комплекса **1** содержит следующие полосы поглощения: 1298, 1055 и 948 cm^{-1} . Отметим, что в подобных соединениях сурьмы полосы сульфонатных групп расположены в областях 1340–1280 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{SO}_2)$, 1195–1130 cm^{-1} $\nu_s(\text{SO}_2)$ и 988–932 cm^{-1} $\nu(\text{SO})$ [4].

По данным РСА, в соединении **1** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 1).

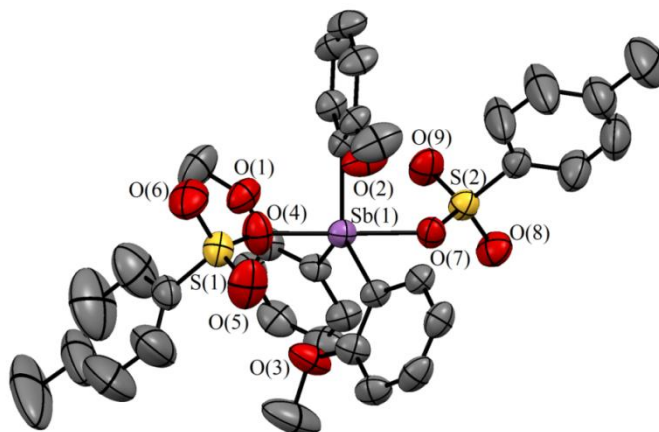


Рис. 1. Общий вид молекулы **1**
(атомы водорода и молекула сольватного бензола не показаны)

Аксиальный угол OSbO составляет 175,49(9)°, длины связей Sb–C лежат в интервале значений 2,093(3)–2,098(3) Å, что коррелирует с аналогичными расстояниями в подобных органических производных сурьмы(V) и близко к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и углерода 2,12 Å [24]. Экваториальные углы CSbC изменяются в интервале 116,2(1)–125,4(1)°, однако сумма углов CSbC в экваториальной плоскости близка к теоретическому значению и составляет 359,7(1)°. Длина связей Sb–O составляет 2,154(2) Å при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å [24]. В молекуле **1** атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,076 Å. Формирование кристаллической структуры соединения **1** обусловлено наличием слабых межмолекулярных водородных связей S=O...H–C 2,61–2,7 Å, длины которых близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и водорода (2,62 Å) [25]. Данные взаимодействия структурируют молекулы кристалла в слои, расположенные перпендикулярно кристаллографической оси *a* (рис. 2).

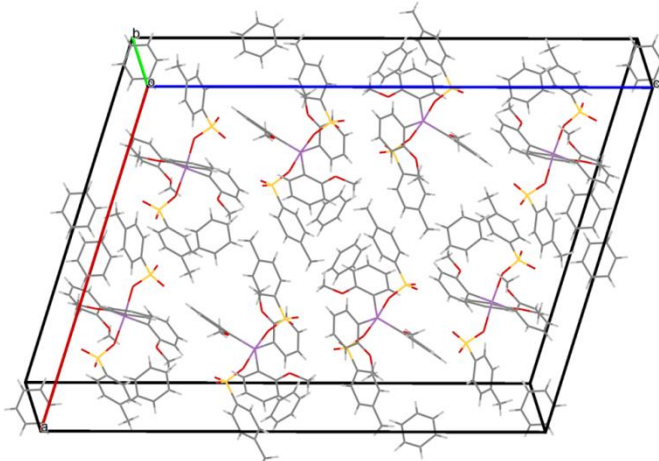


Рис. 2. Упаковка ионов комплекса **1** в кристалле
(показан только один слой)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе по реакции окислительного присоединения из трис(2-метоксифенил)сурьмы и 4-метилбензолсульфоновой кислоты в присутствии трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире синтезирован и структурно охарактеризован после перекристаллизации из бензола сольват бис(4-метилбензолсульфонато)трис(2-метоксифенил)сурьмы $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}]_2 \cdot 2\text{PhH}$, в котором атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования и помощь при работе над статьей.

Литература

1. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2012. 395 с.
2. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакутина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
3. Синтез и строение моно-, би- и триарилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
4. Rütger R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (M = Sb, Bi). Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. Vol. 539, no. 8. P. 110–126. DOI:10.1002/zaac.19865390811.
5. Синтез и строение бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 380–384. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri(*metatolyl*)antimony Bis(benzenesulfonate). Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 93–97. DOI: 10.14529/chem150412.
7. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531–1535.
8. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R. Coordination Complexes of $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$: Beyond Pnictonium Cations. Angew. Chem., Int. Ed. 2014. Vol. 53, no. 13. P. 3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.
9. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // Chem.-Eur. J. 2015. Vol. 21, № 21. P. 7902–7912. DOI: 10.1002/chem.201406469.
10. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. Синтез и строение бис(2,5-дифторбензоата) трис(2-метоксифенил)сурьмы. Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120–128. DOI: 10.14529/chem210410.
11. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы. Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
12. Синтез и строение μ -оксобис[три-*n*-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)сурьмы(V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346–2349.
13. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, X = Hal, NO_2 , NO_3 , OSO_2R , $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$, OAg' / В.В. Шарутин, А.П. Пакутина, Н.В. Насонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 11. С. 13–22.
14. Синтез и строение μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 89–94.

15. Реакции три-*пара*-толилсурьмы с карбоновыми, аренсульфоновыми кислотами и фенолами / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 1. – С. 99–102.
16. Синтез и строение *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71–75. DOI: 10.14529/chem170309.
17. Синтез и строение *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70 (10). С. 1668–1671.
18. Preut H., Rüther R., Huber F. Structure of μ -Oxo-*bis*[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenylantimony(V)], $[\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$. Acta Cryst. 1985. Vol. C41. P. 358–360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.
19. Preut H., Rüther R., Huber F. Structures of μ -Oxo-*bis*[(benzenesulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-*bis*[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)]. Acta Cryst. 1986. Vol. C42. P. 1154–1157. DOI: 10.1107/S010827018609306X.
20. Strong Lewis Acids of Air-stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-forming Reactions / N. Li, R. Qiu, X. Zhang et al. // Tetrahedron. 2015. Vol. 71, no. 25. P. 4275–4281. DOI:10.1016/j.tet.2015.05.013.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. 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.
25. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113, no. 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Белов Василий Васильевич – студент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vasya.belov.00@bk.ru.

Поступила в редакцию 18 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220302

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *TRIS*(2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY *BIS*(4-METHYLBENZENESULFONATE) SOLVATE WITH BENZENE

V.V. Belov, vasya.belov.00@bk.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of *tris*(2-methoxyphenyl)antimony with 4-methylbenzenesulfonic acid, in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (1:2:1 mol.) in ether at ambient temperature has given *tris*(2-methoxyphenyl)antimony disulfonate, which has been structurally characterized: *tris*(2-methoxyphenyl)antimony *bis*(4-methylbenzenesulfonate) solvate with benzene (2-MeOC₆H₄)₃Sb[OSO₂C₆H₄Me-4]₂ · 2 PhH (**1**). According to the X-ray diffraction data obtained on a Bruker D8 QUEST diffractometer, compound **1** has the following crystallographic parameters of the unit cell: space group C2/c, $a = 26.683(12)$, $b = 8.745(4)$, $c = 35.463(17)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.252(18)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 8055(6)$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.424$ g/cm³, $Z = 8$. The antimony atom has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms

in axial positions. The $O_{\text{sulf}}\text{Sb}O_{\text{sulf}}$ axial angle is $175.49(9)^\circ$. The Sb–C bond lengths are in the range of values $2.093(3)$ – $2.098(3)$ Å. The formation of the crystal structure in compound **1** is due to the presence of weak intermolecular hydrogen bonds $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2.61 – 2.7 Å. The antimony atom departs from the equatorial plane [C_3] by 0.076 Å. Complete tables of atom coordinates, bond lengths, and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2141659; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: 4-methylbenzenesulfonic acid, tris(2-methoxyphenyl)antimony, tert-butyl hydroperoxide, oxidative addition reaction, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. 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. (In Russ.).
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Russ. J. Coord. Chem.* 2004;30(1):13–22. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organysulfonate Derivatives: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63(7):867–873. DOI: 10.1134/S0036023618070185.
4. Rütger R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986;539(8):110–126. DOI:10.1002/zaac.19865390811.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Panova L.P., Fukin G.K., Zakharov L.N. Synthesis and Structure of Triarylantimony Bis(arenesulfonates). *Russ. J. Gen. Chem.* 2003;73(3):354–357. DOI: 10.1023/A:1024945617228.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Tri(*metatolyl*)antimony Bis(Benzenesulfonate)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2015;7(4):93–97. DOI: 10.14529/chem150412. (In Russ.)
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. [Tetra- and triarylantimony sulfonates]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1531–1535. (In Russ.)
8. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$: Beyond Pnictonium Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014;53(13):3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.
9. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors. *Chem.-Eur. J.* 2015;21(21):7902–7912. DOI: 10.1002/chem.201406469.
10. Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Tris(2-methoxyphenyl)antimony Bis(2,5-difluorobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021;13(4):120–128. DOI: 10.14529/chem210410. (In Russ.).
11. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(10):663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Nasonova N.V., Ivashchik I.A., Krivolapov D.B., Gubajdul'in A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure of μ -Oxo-Bis[tri-*p*-tolyl(2,5-dimethylbenzenesulfonato) Antimony (V)]]. *Izvestija AN. Serija Himicheskaja.* 1999;1(12):2346–2349. (In Russ.).
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure and Reactions Antimony Compounds $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Hal}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OC}(\text{O})\text{R}', \text{OAr}'$]. *Butlerov Commun.* 2002;1(11):13–22. (In Russ.).
14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Sergienko A.S. μ -Oxo-Bis[(arenesulfonato)triphenylantimony]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Coord. Chem.* 2003;29(2):83–88. DOI: 10.1023/A:1022325831721.
15. 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;82(1):95–98. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K. [Synthesis and Structure of Tri(*ortho*-tolyl)antimony Bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2017;9(3):71–75. DOI: 10.14529/chem170309. (In Russ.).

17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaydul-lin A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony *Bis*(2,4- dimethylbenzenesulfo-nate)]. *Russian Journal of General Chemistry*. 2000;70(10):1668–1671. (In Russ.)
18. Preut H., Rütther R., Huber F. Structure of μ -Oxo-*Bis*[(2-hydroxyethanesulfonato)triphenyl-antimony(V)], $[\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$. *Acta Cryst.* 1985;C41:358–360. DOI: 10.1107/S0108270185003900.
19. Preut H., Rütther R., Huber F. Structures of μ -Oxo-*Bis*[(benzenesulfonato)triphenylantimony(V)] and μ -Oxo-*Bis*[(trifluoromethylsulfonato)triphenylantimony(V)]. *Acta Cryst.* 1986;C42:1154–1157. DOI:10.1107/S010827018609306X.
20. Li N., Qiu R., Zhang X., Chen Y., Yin S.-F., Xu X. Strong Lewis Acids of Air-Stable Binuclear Triphenylantimony(V) Complexes and Their Catalytic Application in C–C Bond-Forming Reactions. *Tetrahedron*. 2015;71(25):4275–4281. DOI:10.1016/j.tet.2015.05.013.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. 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;113(19):5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 18 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Белов В.В. Синтез и строение сольвата *бис*(4-метилбензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 16–22. DOI: 10.14529/chem220302

FOR CITATION

Belov V.V. Synthesis and structure of *tris*(2-methoxyphenyl)antimony *bis*(4-methylbenzenesulfonate) solvate with benzene. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):16–22. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220302

РЕАКЦИИ ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Д.Р. Галиуллина, А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-ToI}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**1**) синтезирован из эквивалентных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в бензоле при комнатной температуре. Нагревание исходных реагентов при мольном 1:2 в кипящем бензоле (1 ч) приводит к образованию *бис*(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-ToI}_3\text{Sb[OC(O)CH}_2\text{Cl]}_2$ (**2**). При комнатной температуре реакция протекает с образованием аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой $p\text{-ToI}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HOOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**3**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), атомы сурьмы в кристаллах **1** (сольват с бензолом) [$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Sb}$, M 657,85; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 15,540(5)$, $b = 18,925(9)$, $c = 11,639(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90$, $\beta = 109,046(12)$, $\gamma = 90$ град.; $V = 3236(2) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,52 \times 0,34 \times 0,24$ мм; интервалы индексов отражений $-20 \leq h \leq 20$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 194800; независимых отражений 8200; R_{int} 0,0383; $GOOF$ 1,035; $R_1 = 0,0286$, $wR_2 = 0,0726$; остаточная электронная плотность $0,68/-0,88 \text{ e/\AA}^3$], **2** [$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$, M 582,10; сингония триклинная, группа симметрии $P\bar{1}$; параметры ячейки: $a = 10,301(7)$, $b = 11,674(8)$, $c = 12,839(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 106,82(3)$, $\beta = 104,09(4)$, $\gamma = 108,56(3)$ град.; $V = 1301,8(15) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,5 \times 0,35 \times 0,25$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 49027; независимых отражений 6552; R_{int} 0,0337; $GOOF$ 1,156; $R_1 = 0,0600$, $wR_2 = 0,1798$; остаточная электронная плотность $2,16/-2,14 \text{ e/\AA}^3$], **3** [$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$, M 674,23; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,74(5)$, $b = 18,95(7)$, $c = 13,98(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$, $\beta = 96,3(2)$, $\gamma = 90,00$ град.; $V = 3092(22) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,28 \times 0,16 \times 0,07$ мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 76298; независимых отражений 6867; R_{int} 0,1695; $GOOF$ 1,077; $R_1 = 0,0623$, $wR_2 = 0,1311$; остаточная электронная плотность $1,03/-0,70 \text{ e/\AA}^3$], имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют $179,25(7)$ и $179,28(7)^\circ$ для **1**, $174,99(15)^\circ$ для **2**, $178,60(17)^\circ$ для **3**). Расстояния Sb–O составляют $2,2613(18) \text{ \AA}$ для **1**, $2,151(4)$ и $2,160(4) \text{ \AA}$ для **2** и $2,405(9) \text{ \AA}$ для **3**. Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ($2,110(2)$ – $2,128(2) \text{ \AA}$ для **1**, $2,107(5)$ – $2,112(5) \text{ \AA}$ для **2**, $2,060(8)$ – $2,205(9) \text{ \AA}$ для **3**). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$ ($2,68$ – $2,68 \text{ \AA}$ для **1**, $2,56$ – $2,63 \text{ \AA}$ для **2**, $2,23$ – $2,71 \text{ \AA}$ для **3**). В кристаллах **1** и **3** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl} \cdots \text{H}$ ($2,87$ – $2,88 \text{ \AA}$ и $2,80$ – $2,89 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159564 для **1**, № 2127828 для **2**, № 2142928 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: хлоруксусная кислота, пента(*пара*-толил)сурьма, хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма, аддукт хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

К настоящему времени известны эффективные методы синтеза фенильных производных сурьмы общей формулы Ph_4SbX , среди которых следует выделить их получение из пентафенилсурьмы и кислоты HX [1]. Так, описаны реакции пентафенилсурьмы с сульфоновыми кислотами [2–4], фенолами [5, 6], карбоновыми кислотами [7–10], β -дикетонами [11, 12], оксимами [13, 14].

Химия элементоорганических соединений

При избытке кислоты (2 моль) могут образовываться аддукты, например, $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ или $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ [15].

Стоит отметить, что при взаимодействии пентафенилсурьмы и кислоты HX , как правило, происходит отщепление только одной фенильной группы от атома сурьмы. В то же время показано, что взаимодействие диоксима метилендициклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90 °С, 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы], в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками Ph_3Sb [16]. При взаимодействии оксима ацетофенона с пента(*пара*-толил)сурьмой и оксима циклогексанона с пентафенилсурьмой (1:1 мольн.) при нагревании реакционной смеси в течение часа на водяной бане образовывался бис(ацетофеноноксимат) три(*пара*-толил)сурьмы (выход 89 %) и бис(циклогексаноксимат) трифенилсурьмы (выход 66 %). Если же реакцию проводили при комнатной температуре, то выделяли соответственно бензофеноноксимат тетра(*пара*-толил)сурьмы (выход 93 %) и циклогексаноксимат тетрафенилсурьмы (выход 70 %) [17]. Неожиданный результат был получен авторами [18] в реакции пентафенилсурьмы с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле, когда в качестве основного продукта была выделена бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$.

Весьма эффективным методом синтеза карбоксилатов тетраарилсурьмы является их получение по реакции перераспределения радикалов из пентаарилсурьмы и дикарбоксилата триарилсурьмы [19, 20].

В продолжение исследования реакционной способности пента(*пара*-толил)сурьмы с кислотами изучено ее взаимодействие с хлоруксусной кислотой в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез сольвата хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с бензолом (1). Смесь 0,577 г (1,0 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,094 г (1,0 ммоль) хлоруксусной кислоты в 15 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 12 ч, добавляли 2 мл октана и медленно удаляли растворитель (24 ч). Получили 0,58 г (88 %) неокрашенных кристаллов сольвата **1** с бензолом с т. разл. 109 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3061, 3034, 2960, 2916, 2862, 1639, 1491, 1481, 1391, 1362, 1331, 1252, 1223, 1188, 1061, 1015, 934, 922, 797, 773, 675, 571, 481. Найдено: С 65,59; Н 5,54. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 65,65; Н 5,47.

Синтез бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьмы (2). Смесь 0,253 г (0,5 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,189 г (1,0 ммоль) хлоруксусной кислоты в 15 мл бензола нагревали до образования прозрачного раствора, добавляли 2 мл октана и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Получили 0,27 г (82 %) неокрашенных кристаллов **2** с т. разл. 115 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3017, 2954, 2922, 1684, 1589, 1490, 1448, 1395, 1219, 1211, 1186, 1165, 1119, 1063, 1009, 934, 827, 795, 694, 677, 515, 482. Найдено: С 51,38; Н 4,37. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 51,54; Н 4,29.

Проведение реакции при комнатной температуре приводило к образованию аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой (**3**) (84 %), неокрашенных кристаллов с т. разл. 106 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3013, 2959, 2918, 2864, 1714, 1645, 1591, 1578, 1491, 1447, 1402, 1354, 1331, 1244, 1188, 1114, 1063, 1040, 1015, 920, 841, 797, 775, 687, 637, 571, 486, 422. Найдено: С 56,85; Н 4,99. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$. Вычислено: С 56,97; Н 4,90.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе «Carlo Erba CHNS-O EA 1108». Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [22] OLEX2 [23]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода

уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эвб}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{ClSb}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$
M	657,85	528,10	674,23
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	15,540(5)	10,301(7)	11,74(5)
$b, \text{Å}$	18,925(9)	11,674(8)	18,95(7)
$c, \text{Å}$	11,639(4)	12,839(9)	13,98(6)
$\alpha, ^\circ$	90	106,82(3)	90,00
$\beta, ^\circ$	109,046(12)	104,09(4)	96,3(2)
$\gamma, ^\circ$	90	108,56(15)	90,00
$V, \text{Å}^3$	3236(2)	1301,8(15)	3092(22)
Z	4	2	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,350	1,485	1,448
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,964	1,292	1,099
$F(000)$	1344,0	584,0	1368,0
Размер кристалла, мм	$0,52 \times 0,34 \times 0,24$	$0,5 \times 0,35 \times 0,25$	$0,28 \times 0,16 \times 0,07$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,678–57	5,786–56,998	5,864–56,998
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	194800	49027	76298
Независимых отражений	8200	6552	6867
R_{int}	0,0383	0,0337	0,1695
Переменных уточнения	354	292	357
GOOF	1,035	1,156	1,077
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0286,$ $wR_2 = 0,0726$	$R_1 = 0,0600,$ $wR_2 = 0,1798$	$R_1 = 0,0623,$ $wR_2 = 0,1311$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0380,$ $wR_2 = 0,0726$	$R_1 = 0,0634,$ $wR_2 = 0,1819$	$R_1 = 0,1270,$ $wR_2 = 0,1570$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,68/–0,88	2,16/–2,14	1,03/–0,70

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1–3

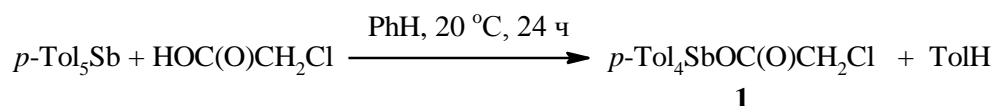
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Sb(1)–O(1)	2,2616(17)	O(1)Sb(1)C(31)	179,26(7)
Sb(1)–C(21)	2,115(2)	C(11)Sb(1)C(21)	128,65(8)
Sb(1)–C(31)	2,169(2)	C(11)Sb(1)C(1)	110,69(8)
Sb(1)–C(11)	2,111(2)	C(21)Sb(1)C(1)	117,32(8)
Sb(1)–C(1)	2,127(2)	C(21)Sb(1)O(1)	83,80(8)
O(1)–C(8)	1,267(3)	C(11)Sb(1)O(1)	84,33(8)
O(2)–C(8)	1,224(3)	C(21)Sb(1)C(31)	95,76(8)
Sb(1)⋯O(2)	3,335(2)	C(1)Sb(1)O(1)	83,65(8)
2			
Sb(1)–O(1)	2,170(5)	O(1)Sb(1)O(3)	175,19(18)
Sb(1)–O(3)	2,155(5)	C(21)Sb(1)C(1)	110,8(2)
Sb(1)–C(21)	2,193(3)	C(1)Sb(1)C(11)	136,1(3)
Sb(1)–C(1)	2,110(6)	C(21)Sb(1)C(11)	113,1(2)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb(1)–C(11)	2,113(6)	C(21)Sb(1)O(1)	87,4(2)
Cl(1)–C(9)	1,760(8)	C(21)Sb(1)O(3)	88,1(2)
Cl(2)–C(19)	1,787(11)	C(1)Sb(1)O(1)	91,1(2)
O(1)–C(8)	1,208(8)	C(11)Sb(1)O(3)	89,9(2)
O(2)–C(8)	1,238(8)	C(1)Sb(1)O(3)	92,0(2)
Sb(1)⋯O(2)	3,056(5)	C(11)Sb(1)O(1)	90,3(2)
Sb(1)⋯O(4)	3,076(8)	O(2)C(8)O(1)	127,7(6)
3			
Sb(1)–O(1)	2,405(9)	O(1)Sb(1)C(31)	178,59(17)
Sb(1)–C(31)	2,188(10)	C(31)Sb(1)C(21)	114,7(4)
Sb(1)–C(21)	2,192(10)	C(31)Sb(1)C(11)	82,0(3)
Sb(1)–C(1)	2,061(8)	C(21)Sb(1)C(11)	129,3(3)
Sb(1)–C(11)	2,204(9)	C(1)Sb(1)C(31)	96,3(3)
O(1)–C(8)	1,257(9)	O(1)Sb(1)C(1)	85,1(3)
O(2)–C(8)	1,217(8)	C(1)Sb(1)C(21)	101,2(3)
Sb(1)–C(1)	2,060(8)	C(1)Sb(1)C(11)	125,2(3)
Sb(1)⋯O(2)	3,43(1)	O(2)C(8)O(1)	124,4(7)

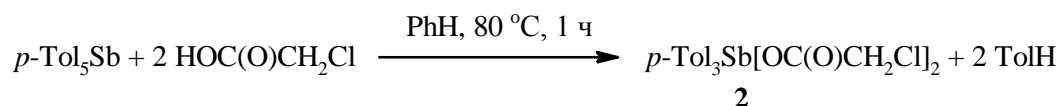
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159564 для **1**, № 2127828 для **2**, № 2142928 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

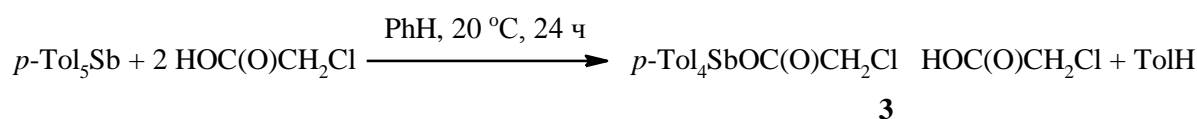
Нами найдено, что продуктом реакции эквимольных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в бензоле при комнатной температуре является хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы (88 %):



При непродолжительном нагревании реакционной смеси нами была получена с малым выходом бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма (**2**), поэтому мы исследовали взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с избыточным количеством хлоруксусной кислоты в бензоле при нагревании. Нами установлено, что продуктом реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в кипящем бензоле (мольное соотношение 1:2, 1 ч) является бис(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьма, которую выделяли после перекристаллизации из смеси бензол-октан (2:1 объемн.) в виде бесцветных кристаллов с выходом 82 %:



Найдено, что проведение указанной выше реакции (1:2 мольн.) при комнатной температуре в течение 24 ч приводит к образованию аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой:



Прозрачные бесцветные кристаллы **1–3**, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане.

По данным РСА, в **1–3** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения. Аксиальные углы OSbC в **1** и **3** составляют $179,25(7)^\circ$ и $178,60(17)^\circ$ соответственно, угол OSbO в **2** равен $174,99(15)^\circ$ (рис. 1–3). Молекула соединения **1** выделена в форме сольвата с молекулой бензола.

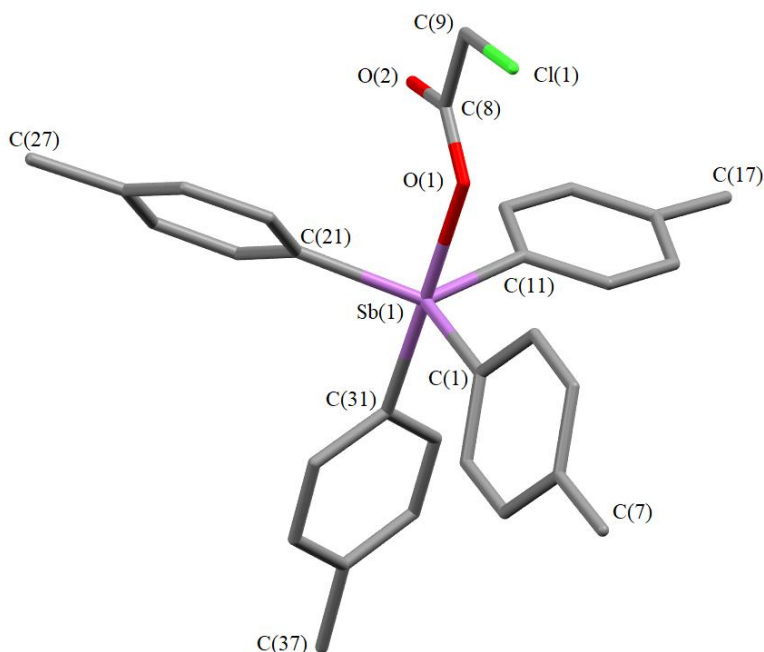


Рис. 1. Строение соединения **1** (атомы водорода и сольватная молекула бензола не приведены)

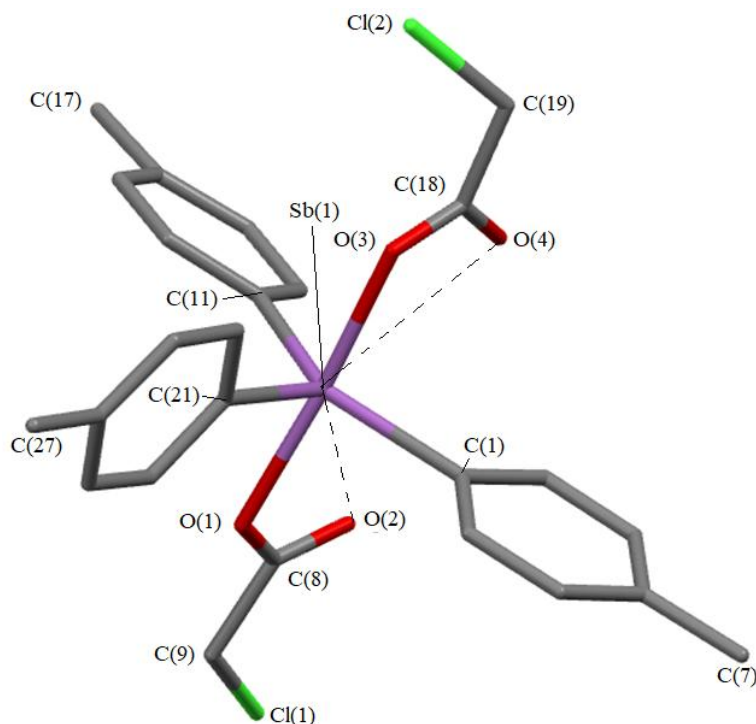
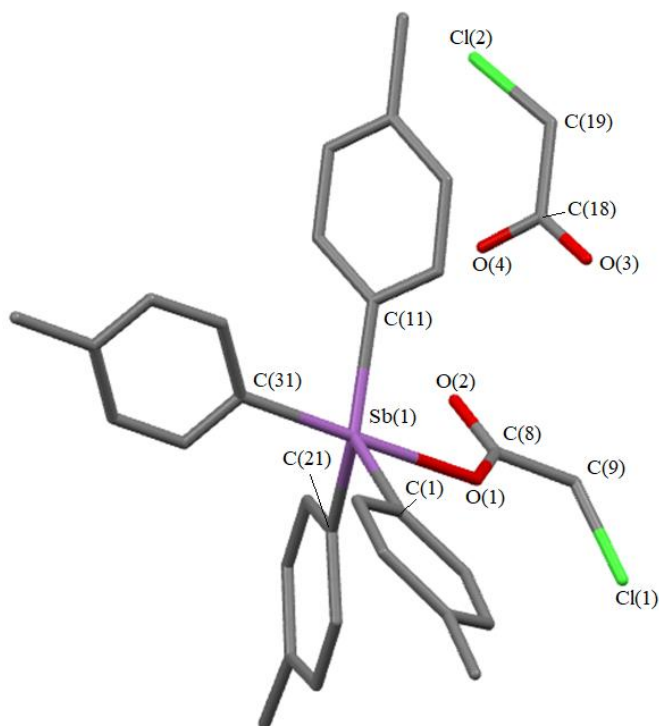


Рис. 2. Строение соединения **2** (атомы водорода не приведены)

Рис. 3. Строение аддукта **3** (атомы водорода не приведены)

Искажение координационного полиэдра атомов сурьмы в **1** и **3** проявляется в выходе центрального атома из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода на 0,225 и 0,253 Å соответственно, что сопровождается уменьшением суммы углов в экваториальной плоскости ($356,64(8)^\circ$ и $369,2(4)^\circ$) по сравнению с 360° , при этом интервалы изменения углов CSbC составляют $117,64(8)^\circ$ – $128,65(8)^\circ$ и $114,7(4)^\circ$ – $129,3(3)^\circ$. В **2** атом сурьмы лежит практически в экваториальной плоскости, сумма экваториальных углов равна $359,9(2)^\circ$, а искажение координации центрального атома обусловлено увеличением одного из экваториальных углов до $136,1(2)^\circ$ за счет уменьшения двух других.

Длины связей Sb–C изменяются в следующих интервалах значений: 2,111(2)–2,169(2) Å в **1**, 2,101(6)–2,113(6) Å в **2**, 2,061(8)–2,204(9) Å в **3**, при этом максимальные значения в **1** и **3** соответствуют аксиальным связям. Связи Sb–O составляют 2,155(5) и 2,170(5) Å в **2**, что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов указанных атомов (2,14 Å [24]) и значительно больше расстояний Sb–O в **1** (2,2616(17) Å) и **3** (2,405(9) Å). В **2** имеют место внутримолекулярные контакты O(2)⋯Sb и O(4)⋯Sb (3,056(5) и 3,076(8) Å). В молекулах **1** и **3** асимметрия координации карбоксилатного лиганда проявляется в большей степени (соответствующие расстояния C=O⋯Sb 3,335(2) и 3,43(1) Å).

В аддукте **3** молекула хлоруксусной кислоты связана с молекулой хлорацетата тетра((*para*-толил)сурьмы водородной связью O(3)–H(3)⋯O(2) (расстояние H(3)⋯O(2) равно 2,71 Å).

Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа C=O⋯H (2,69 Å для **1**, 2,59–2,64 Å для **2**, 2,23–2,65 Å для **3**). В кристаллах **1** и **3** присутствуют межмолекулярные контакты Cl⋯H (2,85–2,92 Å и 2,80–2,89 Å).

В ИК-спектрах соединений **1**, **2** и **3** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 480, 482 и 486 см^{-1} соответственно. Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1639 (**1**), 1684 (**2**) и 1645 (**3**) см^{-1} , которая смещена в низкочастотную область спектра по сравнению с полосой поглощения карбонильной группы хлоруксусной кислоты. В ИК-спектре **3** также наблюдается полоса поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1715 см^{-1} , относящаяся к молекуле свободной карбоновой кислоты. Полосы поглощения, характеризующие колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ в карбоксилатных лигандах, наблюда-

ются при 1251 (1), 1255 (2) и 1244 (3) см^{-1} . Валентные колебания связи С–Сl регистрируются при 796, 794 и 796 см^{-1} в ИК-спектрах соединений 1–3 соответственно. Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектрах при 2960 (1), 2954 (2) и 2959 (3) см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2862 (1), 2864 (2) и 2864 (3) см^{-1} (симметричные колебания). ИК-спектры соединений также содержат характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1589, 1490, 1461 см^{-1} для 1, 1589, 1490, 1448 см^{-1} для 2, 1591, 1490, 1446 см^{-1} для 3. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3034 (1), 3016 (2) и 3012 (3) см^{-1} [25–27].

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы. Нагревание раствора пента(пара-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в кипящем бензоле (мольное соотношение 1:2, 1 ч) сопровождалось разрывом двух связей Sb–С, при этом из реакционной смеси были выделены кристаллы бис(хлорацетата) три(пара-толил)сурьмы. Аналогичная реакция (1:2 мольн.) при комнатной температуре приводила к образованию аддукта хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой.

По данным рентгеноструктурного анализа, искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в молекуле хлорацетата тетра(пара-толил)сурьмы выражено в меньшей степени, чем в аналогичной молекуле аддукта, в котором молекула хлорацетата связана с молекулой свободной кислоты водородной связью.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

Благодарность

Выражаем признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов и помощь при работе над статьей.

Литература

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. хим. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531–1535.
3. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24.
4. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176–183.
5. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, М.А. Пушилилин, Д.В. Муслин, Н.С. Ляпина, В.В. Жидков, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1528–1530.
6. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, Е.В. Воробьева, Д.В. Муслин, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931–936.
7. Синтез и термическое разложение производных ацилокситетрафенилсурьмы / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194–198.
8. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 536, no. 1. P. 87–92.
9. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082–2085.

10. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423–427.
11. Синтез β-дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746–747.
12. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672–1674.
13. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317–1321.
14. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990–1996.
15. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1194–1198.
16. Синтез и строение бис-μ-[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, Е.А. Алябьева // Журн. коорд. химии. 2005. Т. 31, № 3. С. 172–176.
17. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600–1607.
18. Шарутин В.В., Ефремов А.Н. Трифенилсурьма и пентафенилсурьма – исходные соединения в синтезе фенильных производных пентавалентной сурьмы. Строение трифенилсурьмы, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14–24. DOI: 10.14529/chem220202
19. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph₄SbX [X=Cl, Br, OS(O)Ph, SCN] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755–1756.
20. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536–1541.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. 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.
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
26. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
27. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. [Электронный ресурс]. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (дата обращения: 25.03.2022).

Галиуллина Дина Ринатовна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, dina.galiullina@internet.ru

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 16 апреля 2022 г.

REACTIONS OF PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY
WITH CHLOROACETIC ACID

D.R. Galiullina, dina.galiullina@internet.ru

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**1**) have been synthesized from equimolar amounts of penta(*para*-tolyl)antimony and chloroacetic acid in benzene at room temperature. Heating of the initial reagents at the 1:2 molar ratio in refluxing benzene for 1 h leads to formation of bis(chloroacetato)tri(*para*-tolyl)antimony $p\text{-Tol}_3\text{Sb[OC(O)CH}_2\text{Cl}]_2$ (**2**). At room temperature the reaction leads to formation of an adduct of tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate with chloroacetic acid $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**3**). According to X-ray diffraction analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD detector, Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator), the antimony atoms in crystals **1** (benzene solvate) [$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClO}_2\text{Sb}$, M 657.85; monoclinic system, space group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 15.540(5)$, $b = 18.925(9)$, $c = 11.639(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90$, $\beta = 109.046(12)$, $\gamma = 90 \text{ deg.}$; $V = 3236(2) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.52 \times 0.34 \times 0.24 \text{ mm}$; index ranges $-20 \leq h \leq 20$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 194800; independent reflections 8200; R_{int} 0.0383; $GOOF$ 1.035; $R_1 = 0.0286$, $wR_2 = 0.0726$; residual electron density $0.68/-0.88 \text{ e/\AA}^3$], **2** [$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$, M 582.10; triclinic system, space group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.301(7)$, $b = 11.674(8)$, $c = 12.839(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 106.82(3)$, $\beta = 104.09(4)$, $\gamma = 108.56(3) \text{ deg.}$; $V = 1301.8(15) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.5 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}$; index ranges $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; total reflections 49027; independent reflections 6552; R_{int} 0.0337; $GOOF$ 1.156; $R_1 = 0.0600$, $wR_2 = 0.1798$; residual electron density $2.16/-2.14 \text{ e/\AA}^3$], **3** [$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sb}$, M 674.23; monoclinic system, space group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 11.74(5)$, $b = 18.95(7)$, $c = 13.98(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$, $\beta = 96.3(2)$, $\gamma = 90.00 \text{ deg.}$; $V = 3092(22) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.28 \times 0.16 \times 0.07 \text{ mm}$; index ranges $-15 \leq h \leq 15$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 76298; independent reflections 6867; R_{int} 0.1695; $GOOF$ 1.077; $R_1 = 0.0623$, $wR_2 = 0.1311$; residual electron density $1.03/-0.70 \text{ e/\AA}^3$], have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the carbon and oxygen atoms in axial positions (the axial angles are $179.25(7)^\circ$ and $179.28(7)^\circ$ for **1**, $174.99(15)^\circ$ for **2**, $178.60(17)^\circ$ for **3**). The Sb–O distances are $2.2613(18) \text{ \AA}$ for **1**, $2.151(4)$ and $2.160(4) \text{ \AA}$ for **2**, and $2.405(9) \text{ \AA}$ for **3**. The Sb–C bond lengths vary within a narrow range of values ($2.110(2)$ – $2.128(2) \text{ \AA}$ for **1**, $2.107(5)$ – $2.112(5) \text{ \AA}$ for **2**, $2.060(8)$ – $2.205(9) \text{ \AA}$ for **3**). Structural organization in crystals is due to weak intermolecular contacts of the $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$ type (2.68 – 2.68 \AA for **1**, 2.56 – 2.63 \AA for **2**, 2.23 – 2.71 \AA for **3**). Crystals **1** and **3** contain $\text{Cl} \cdots \text{H}$ intermolecular contacts (2.87 – 2.88 \AA and 2.80 – 2.89 \AA). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2159564 for **1**, No. 2127828 for **2**, No. 2142928 for **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: chloroacetic acid, penta(*para*-tolyl)antimony, tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate, bis(chloroacetato)tri(*para*-tolyl)antimony, adduct of tetra(*para*-tolyl)antimony chloroacetate with chloroacetic acid, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(10):663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Bel'skii V.K. Tetra- and Triarylantimony Sulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1438–1442.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony Organosulfonates. *Russ. J. Coord. Chem.* 2004;30(1):13–22. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000011636.28262.d3
4. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Organoantimony and Organo-bismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *Russ. J. Coord. Chem.* 2007;33(3):168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037

5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Pushilin M.A., Muslin D.V., Lyapina N.S., Zhidkov V.V., Bel'skij V.K.. Reactions of Pentaarylantimony with Ortho-Substituted Phenols. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1435–1437.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skii V.K.. Aroxytetraaryl Antimony Compounds. Synthesis, Structure, and Thermolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(6): 867–872.
7. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. Synthesis and Thermal Decomposition of Derivatives of Acyloxytetraphenylantimony. *Russ. Chem. Bull.* 1996;45(1):186–190. DOI: 10.1007/BF01433760
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids. *Russ. J. Organomet. Chem.* 1997;536(1):87–92.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mel'nikova I.G., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T.. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Phthalate. *Russ. Chem. Bull.* 1996;45(8):1997–1980. DOI: 10.1007/BF01457791
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Y., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-p-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *J. Coord. Chem.* 2001;27(6):423–427. DOI: 10.1023/A:1011335724711
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Senchurin V.S., Gukhman E.V., Reutov V.A., Shapkin N.P. Synthesis and Structure β -Diketonates from Tetraarylantimony Pentaarylantimony and β -Diketonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(5):696–697.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Zakharova A.N., Reutov V.A., Shapkin N.P., Belsky V.K. Synthesis and Structure Chloroacetylacetate Tetraphenylantimony. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(10):1672–1674.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Ettenko E.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triarylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001;71(8):1243–1247. DOI: 10.1023/A:1013220911661
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Rokhmanenko S.I., Troinina T.G., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Oximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(12):1872–1878.
15. 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. Inorg. Chem.* 2008;15(7):1110–1114.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Alyab'eva E.A. Synthesis and Structure of Bis- μ -[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005;31(3):159–163. DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4
17. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Triarylantimony Dioximates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004;74(10):1485–1491. DOI: 10.1007/s11176-005-0041-4
18. Sharutin V.V., Efremov A.N. [Triphenylantimony and Pentaphenylantimony – Initial Compounds in the Synthesis of Phenyl Derivatives of Pentavalent Antimony. Structure of Triphenylantimony, Bis(3,4-difluorobenzoyl)triphenylantimony and Tetraphenylantimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(2):14–24. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220202
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P. [Synthesis Method of Tetraphenylstibonium Salts with the General Formula Ph_4SbX [X=Cl, Br, OC(O)Ph, SCN]]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1996;66(10):1755–1756. (In Russ.)
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentarylantimony with Triarylantimony Diacylates. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1443–1448.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

24. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
25. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
26. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
27. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>

Received 16 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н. Реакции пента(пара-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23–33. DOI: 10.14529/chem220303

FOR CITATION

Galiullina D.R., Efremov A.N. Reactions of penta(para-tolyl)antimony with chloroacetic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):23–33. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220303

(2-КАРБОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТЫ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА И ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы с 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получены с выходом до 90 % (2-карбоксии)бензолсульфонаты тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**1**) и тетрафенилстибония $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**2**). Соединения **1** и **2** были также синтезированы из хлоридов тетрафенилфосфония, -стибония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом до 89 %. Комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Представляют собой бесцветные кристаллы с т. пл. 202 °С (**1**) и 160 °С (**2**), растворимые в аренах и полярных растворителях. В ИК-спектре комплексов **1** и **2** присутствуют полосы, характеризующие колебания связей P–C (763 cm^{-1}) и Sb–C (447 cm^{-1}) соответственно. Также в спектрах присутствуют колебания структурных фрагментов C=O (1705 (**1**) и 1718 (**2**) cm^{-1}), OSO_2 (1261, 1170, 1157 (**1**) и 1251, 1170, 1157 (**2**) cm^{-1}), O–H (3396 (**1**) и 3419 (**2**) cm^{-1}) и ароматических групп (3080, 3062, 1587, 14363, 1436, 723, 690 (**1**) и 3072, 3049, 1589, 1479, 1433, 738, 729 (**2**) cm^{-1}). Рентгеноструктурный анализ комплексов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики: $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{SP}$ (**1**) – тетрагональная сингония, пространственная группа $I\bar{4}$, $a = 18,319(17)$, $b = 18,319(17)$, $c = 16,067(17) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 5392(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 1,332 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 2256,0$, размер кристалла $0,16 \times 0,16 \times 0,12$ мм, интервалы индексов отражений $-24 \leq h \leq 24$, $-21 \leq k \leq 24$, $-21 \leq l \leq 21$, всего отражений 49841, независимых отражений 6496 ($R_{\text{int}} = 0,1110$), число уточняемых параметров 431, $GOOF$ 0,863, R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$: $R_1 = 0,0492$, $wR_2 = 0,0988$; $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{SSb}$ (**2**) – триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 9,529(3)$, $b = 10,584(3)$, $c = 13,745(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,619(17)$, $\beta = 97,731(18)$, $\gamma = 90,336(16)$ град., $V = 1369,0(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,531 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 636,0$, размер кристалла $0,36 \times 0,28 \times 0,26$ мм, интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$, всего отражений 34082, независимых отражений 6043 ($R_{\text{int}} = 0,0213$), число уточняемых параметров 344, $GOOF$ 1,122, R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$: $R_1 = 0,0201$, $wR_2 = 0,0509$.

Ключевые слова: (2-карбоксии)бензолсульфонат тетрафенилфосфония, -стибония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы и висмута привлекают внимание с момента их открытия Нобелевским лауреатом Г. Виттигом [1] в середине XX века и по настоящее время [2–31]. Наряду с классическими реакциями замещения для пентафенилфосфора (ПФФ) известны и необычные, среди которых можно выделить примеры использования ПФФ в органическом синтезе для получения эфиров [32], реакции внедрения формальдегида по связи фосфор–углерод [33] и присоединения диоксида углерода к ПФФ с образованием оксафосфола-на [34]. Не менее интересными являются реакции пентафенилсурьмы (ПФС) [3], среди которых следует выделить реакции ПФС с аренсульфоновыми кислотами [35–38], особенно с полифункциональными аренсульфоновыми кислотами [39]. В настоящей работе описаны способы получения двух бифункциональных производных тетрафенилфосфония и тетрафенилстибония.

Экспериментальная часть

(2-Карбоксии)бензолсульфонат тетрафенилфосфора $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (1**).**
А) Смесь 247 мг (0,5 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом и 101 мг (0,5 ммоль) 2-сульфобензойной кислоты в 10 мл бензола выдерживали 1 мин при 80 °С. Охлаждали, добавляли 1 мл октана и медленно удаляли растворитель. Выделившиеся бесцветные кристаллы отфильтро-

вывали и сушили. Получили 260 мг соединения **1** (96 %) с т. пл. 202 °С. Найдено, %: С 68,68; Н 4,37. $C_{31}H_{25}O_5PS$. Вычислено, %: С 68,82; Н 4,26. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3062, 2956, 2384, 2256, 1822, 1705, 1587, 1566, 1483, 1463, 1436, 1340, 1296, 1261, 1170, 1157, 1139, 1122, 1109, 1072, 1028, 995, 950, 802, 763, 752, 723, 702, 690, 619, 572, 528, 455, 426, 410. Б) Смесь 187 мг (0,5 ммоль) хлорида тетрафенилфосфония и 101 мг (0,5 ммоль) 2-сульфобензойной кислоты в 10 мл воды нагревали до образования прозрачного раствора, затем медленно испаряли растворитель. Получили 265 мг (98 %) соединения **1**.

Аналогично получали (2-карбокси)бензолсульфонат тетрафенилсурьмы (**2**), бесцветные кристаллы, т. пл. 160 °С (93 % и 97 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3145, 3072, 3049, 2951, 2544, 1977, 1899, 1832, 1766, 1718, 1620, 1589, 1568, 1479, 1433, 1361, 1336, 1296, 1251, 1170, 1157, 1138, 1120, 1066, 1018, 1002, 995, 974, 925, 900, 879, 860, 837, 800, 758, 738, 729, 702, 688, 644, 619, 570, 526, 495, 455, 447, 424. Найдено, %: С 58,86; Н 4,02. $C_{31}H_{25}O_5SSb$. Вычислено, %: С 58,95; Н 3,96.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000–400 cm^{-1} (таблетки KBr).

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплексов **1** и **2** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $_{\alpha}$ -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 [40]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [41] и OLEX2 [42]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1** и **2** 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 (№ 2144288 (**1**), 2123516 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

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

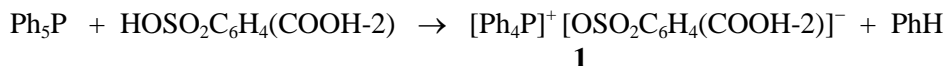
Параметр	1	2
Формула	$C_{31}H_{25}O_5PS$	$C_{31}H_{25}O_5SSb$
<i>M</i>	512,64	631,32
Сингония	Тетрагональная	Триклинная
Пр. группа	$I\bar{4}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , \AA	18,319(17)	9,529(3)
<i>b</i> , \AA	18,319(17)	10,584(3)
<i>c</i> , \AA	16,067(17)	13,745(5)
α , град.	90,00	94,619(17)
β , град.	99,00	97,731(18)
γ , град.	90,00	90,336(16)
<i>V</i> , \AA^3	5392(8)	1369,0(7)
<i>Z</i>	8	2
ρ (выч.), g/cm^3	1,332	1,531
μ_{Mo} , mm^{-1}	0,219	1,123
<i>F</i> (000)	2256,0	636,0
Размер кристалла, мм	0,16 × 0,16 × 0,12	0,36 × 0,28 × 0,26
2 θ , град.	5,58–55,98	5,74–54,32
Интервалы индексов отражений	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 24, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Всего отражений	49841	34082
Независимых отражений	6496 ($R_{int} = 0,1110$)	6043 ($R_{int} = 0,0213$)
Число уточняемых параметров	431	344
<i>GOOF</i>	0,863	1,122
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0492$, $wR_2 = 0,0988$	$R_1 = 0,0201$, $wR_2 = 0,0509$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1606$, $wR_2 = 0,1192$	$R_1 = 0,0221$, $wR_2 = 0,0520$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{\AA}^3$	0,16/–0,19	0,20/–0,65

Основные длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

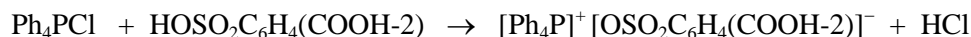
Связь	Длина, Å	Угол	ω, град.
1			
S(1)–O(1)	1,441(9)	O(1)S(1)O(2)	114,4(10)
S(1)–O(2)	1,450(9)	O(1)S(1)O(3)	118,8(8)
S(1)–O(3)	1,467(7)	O(1)S(1)C(1)	105,7(8)
S(1)–C(1)	1,788(6)	O(2)S(1)O(3)	110,9(8)
S(1')–O(1')	1,443(9)	O(2)S(1)C(1)	101,5(7)
S(1')–O(2')	1,477(7)	O(3)S(1)C(1)	103,1(5)
S(1')–O(3')	1,435(7)	O(1')S(1')O(2')	112,7(10)
S(1')–C(1')	1,774(5)	O(1')S(1')C(1')	106,9(10)
P(1A)–C(1A) ¹	1,811(5)	O(2')S(1')C(1')	105,5(5)
P(1A)–C(1A)	1,811(5)	O(3')S(1')O(1')	111,1(11)
P(1A)–C(7A)	1,793(5)	O(3')S(1')O(2')	112,8(7)
P(1A)–C(7A) ¹	1,793(5)	O(3')S(1')C(1')	107,3(6)
P(1B)–C(1B)	1,792(6)	C(1A ¹)P(1A)C(1A)	103,8(3)
P(1B)–C(1B) ²	1,792(6)	C(7A)P(1A)C(1A ¹)	112,5(3)
P(1B)–C(1B) ³	1,792(6)	C(7A)P(1A)C(1A)	111,3(3)
P(1B)–C(1B) ⁴	1,792(6)	C(7A)P(1A)C(7A ¹)	105,6(3)
P(1C)–C(1C) ⁵	1,792(6)	C(1B ²)P(1B)C(1B ³)	111,4(2)
P(1C)–C(1C) ⁶	1,792(6)	C(1B)P(1B)C(1B ⁴)	111,4(2)
P(1C)–C(1C) ⁷	1,792(6)	C(1C ⁵)P(1C)C(1C ⁶)	111,4(2)
Преобразования симметрии: ¹ -X,1-Y,+Z; ² 1-X,1-Y,+Z; ³ +Y,1-X,1-Z; ⁴ 1-Y,+X,1-Z; ⁵ -X,2-Y,+Z; ⁶ -1+Y,1-X,1-Z; ⁷ 1-Y,1+X,1-Z			
2			
Sb(1)–C(1)	2,0811(17)	C(1)Sb(1)C(21)	106,77(7)
Sb(1)–C(21)	2,1081(17)	C(1)Sb(1)C(11)	108,20(6)
Sb(1)–C(11)	2,1027(17)	C(1)Sb(1)C(31)	111,21(6)
Sb(1)–C(31)	2,1010(17)	C(11)Sb(1)C(21)	108,21(6)
S(1)–O(3)	1,4707(15)	C(31)Sb(1)C(21)	109,42(7)
S(1)–O(2)	1,4461(14)	C(31)Sb(1)C(11)	112,80(6)
S(1)–O(1)	1,4399(14)	O(3)S(1)C(41)	104,33(8)
S(1)–C(41)	1,7854(17)	O(2)S(1)O(3)	112,87(9)

Обсуждение результатов

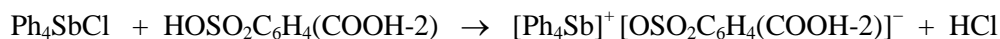
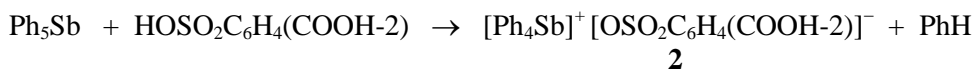
Установлено, что выдерживание смеси ПФФ и (2-карбокситетрафенилфосфония)бензолсульфоновой кислоты в бензоле приводит к образованию (2-карбокситетрафенилфосфония)бензолсульфоната тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**1**) с выходом 96 %:



Соединение **1** выделяли также при концентрировании водного раствора, содержащего эквивалентные количества хлорида тетрафенилфосфония и (2-карбокситетрафенилфосфония)бензолсульфоновой кислоты с выходом 96 %.



Нами показано, что аналогичные реакции характерны и для подобных производных сурьмы.



Выделившиеся бесцветные кристаллы хорошо растворимы в аценах и полярных растворителях и нерастворимы в алифатических углеводородах.

В ИК-спектре комплекса **1** присутствует полоса поглощения валентных колебаний связей P–C при 763 см^{-1} , связи Sb–C комплекса **2** регистрируются в спектре при 447 см^{-1} . Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O высокой интенсивности при 1705 (**1**) и 1718 (**2**) см^{-1} . Валентные колебания связанной OH-группы проявляются при 3396 (**1**) и 3419 (**2**) см^{-1} . Колебаниям $\nu(\text{OSO}_2)$ принадлежит ряд полос при 1261 , 1170 , 1157 (**1**) и 1251 , 1170 , 1157 (**2**) см^{-1} . Ароматические фрагменты характеризуют полосы при 1587 , 1463 , 1436 см^{-1} (**1**); 1589 , 1479 , 1433 см^{-1} (**2**). Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H отвечают полосы поглощения слабой интенсивности при 3080 , 3062 (**1**), 3072 , 3049 (**2**) см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы высокой интенсивности при 723 , 690 см^{-1} (**1**); 738 , 729 см^{-1} (**2**).

По данным РСА, соединения **1** и **2** представляют собой ионные комплексы с тетраэдрической координацией центрального атома в катионе и (2-карбокси)бензолсульфонат-анионом (рис. 1 и 2). В кристалле **1** присутствуют по три типа centrosymmetричных кристаллографически независимых катионов тетрафенилфосфора. Элемент симметрии – инверсионно-поворотная ось четвертого порядка – проходит непосредственно через атомы фосфора. Анион в **1** разупорядочен по двум положениям с заселенностью атомов 0,51/0,49.

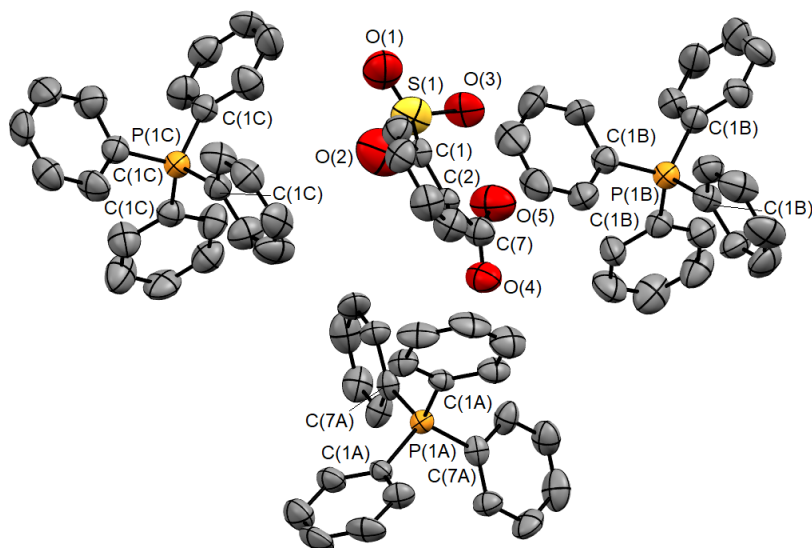


Рис. 1. Строение (2-карбокси)бензолсульфоната тетрафенилфосфора $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (атомы водорода и разупорядоченный фрагмент не приведены) (1)

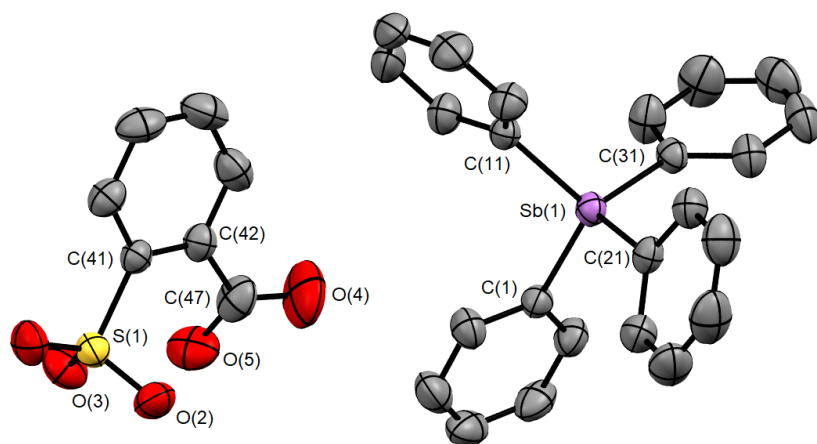


Рис. 2. Строение (2-карбокси)бензолсульфоната тетрафенилсурьмы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+ [\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (атомы водорода не приведены) (2)

Тетраэдрическая координация атомов фосфора в катионах соединения **1** и сурьмы – в **2** искажена в незначительной степени. Углы CPC или CSbC отклоняются от теоретического значения и варьируются в пределах $103,8(3)^\circ$ – $112,5(3)^\circ$ (**1**), $106,77(7)^\circ$ – $112,80(6)^\circ$ (**2**). В катионах тетрафенил-

Химия элементоорганических соединений

фосфора среднее значение длин связей P–C составляет 1,796(6) Å. В сурьмаорганическом катионе комплекса **2** расстояния Sb–C близки между собой и изменяются в пределах 2,0811(17)–2,1081(17) Å. Геометрия анионов соответствует геометрии (2-карбокситетрафенил)бензолсульфоновой кислоте.

Формирование пространственной сетки кристаллов соединений **1** и **2** обусловлено наличием водородных связей и CН \cdots π-взаимодействий. Водородные связи наблюдаются между ароматическими протонами катиона и атомами кислорода аниона и составляют 2,60 Å для C=O \cdots H и 2,57, 2,53, 2,60, 2,70, 2,49 Å для S=O \cdots H в **1**; 2,51, 2,60 Å для C=O \cdots H, 2,68, 2,72, 2,71 Å для S=O \cdots H и 2,71 Å для C–O \cdots H в **2**. Контакт между катионами не наблюдается, однако анионы взаимодействуют между собой за счет водородных связей типа C–O \cdots H (2,71 Å) в **1** и S=O \cdots H (2,49 Å) в **2**. Интересно отметить, что в анионах имеет место внутримолекулярное взаимодействие S=O \cdots HO(O)C, которое имеет величину 1,70 Å и 1,75 Å для соединений **1** и **2** соответственно.

Выводы

Таким образом, взаимодействие пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы с (2-карбокситетрафенил)бензолсульфоновой кислотой приводит к образованию (2-карбокситетрафенил)бензолсульфонатов тетрафенилфосфора и -сурьмы, которые можно также синтезировать из хлоридов тетрафенилфосфора, -сурьмы и (2-карбокситетрафенил)бензолсульфоновой кислоты в воде. Строение синтезированных комплексов доказано методом РСА.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

Литература

1. Wittig G., Geissler G. Zur Reaktions Weise des Pentaphenylphosphorus und Einiger Derivate // Ann. 1953. Bd. 580. P. 44–57.
2. Зыкова А.Р. Синтез и строение арильных соединений фосфора // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5–50. DOI: 10.14529/chem200401
3. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы // Коорд. хим. 2020. Т. 46, вып. 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
4. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 7–66. DOI: 10.14529/chem200301
5. Разуваев Г.А., Осанова Н.А. Исследование свободно-радикальных реакций пентафенилфосфора // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104, № 4. С. 552–554.
6. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Григорьева И.К. Некоторые гетеролитические реакции пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 10. С. 2234–2237.
7. Шарутин В.В. Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможности применения в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 1995. 257 с.
8. Шарутин В.В. Роль стерических факторов в процессах термического разложения пентафенильных соединений фосфора, сурьмы и висмута. Арилирование элементоорганических и органических соединений арильными производными пятикоординированного висмута // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. Вып. 10. С. 2305–2311.
9. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 1. С. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125
10. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфора / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова, Ю.О. Губанова // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
11. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi, G.-C. Wang, Q.-S. Guo // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357, no. 7. P. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012
12. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. Синтез и строение сольвата 1,2-дифенилэтанондиоксимата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом Ph₄SbONC(Ph)C(Ph)ONSbPh₄

2PhCH₃ и 1,2-дифенил(2-окси)этаноксимата тетрафенилсурьмы Ph₄SbONC(Ph)CH(Ph)OH // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 460–467. DOI: 10.7868/S0044457X13040181

13. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S, N) Ligand / C. Ma, Q. Zhang, J. Sun, R. Zhang // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691, no. 11. P. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049

14. Synthesis of Two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine-N-oxides; Crystal Structure of Tetraphenylantimony (2-Mercaptopyridine-N-oxide) / G.M. Arvanitis, M.E. Berardini, T.B. Acton, P.E. Dumas // Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem. 1993. Vol. 82, no. 1–4. P. 127–135. DOI: 10.1080/10426509308047416

15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108

16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение ароксидов тетрафенилсурьмы Ph₄SbOAg (Ag = C₆H₄C₆H₇, C₆H₂(Br₂-2,6)(*m*pe*n*-Bu-4), C₆H₃(NO₂)₂-2,4, C₆H₂(Br₂-2,6)(NO₂-4)) // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 290–295. DOI: 10.7868/S0044457X17030151

17. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova, O.S. Eltsov // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 494. P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029

18. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocene-carboxylates and Crystal Structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu, J.-S. Li, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // Appl. Organomet. Chem. 2003. Vol. 17, no. 9. P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491

19. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid / J.-S. Li, Y.-Q. Ma, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // Appl. Organomet. Chem. 2001. Vol. 15, № 7. P. 639–645. DOI: 10.1002/aoc.200

20. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes / L. Quan, H. Yin, J. Cui, M. Hong, L. Cui, M. Yang, D. Wang // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694, no. 23. P. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041

21. Синтез и строение 3,3,3-трифторпропанатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64, № 10. С. 1051–1056. DOI: 10.1134/S0044457X19100131

22. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170

23. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакулина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419–420.

24. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423–427.

25. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356–363.

26. Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636–1643.

27. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение производных тетра-*para*-толилсурьмы (4-MeC₆H₄)₄SbX, X = OC(O)C₆H₄(NO₂-2), OC(O)C≡CPh, ON=CHC₆H₄(NMe₂-4) // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925–929.

28. Сенчурин В.С., Орленко Е.Д. 4-Нитрофенилацетаты тетра- и три(*para*-толил)сурьмы. Синтез и особенности строения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 66–74. DOI: 10.14529/chem190207

29. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение фенильных производных висмута(V) Ph₃Bi[OC₆H₃(NO₂)₂-2,5]₂ · 0.5 PhH, Ph₄BiOC₆H₃(NO₂)₂-2,5 и Ph₄BiBr // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320–326. DOI: 10.31857/S0044457X20030125

30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Исследование кристаллических структур гидросульфата тетрафенилвисмута, 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилвисмута и аддукта

нитрата тетрафенилвисмута с водой // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776–783. DOI: 10.26902/JSC_id55423

31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение производных тетрафенилвисмута(V) Ph_4BiCl , $[\text{Ph}_4\text{Bi}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{O}][\text{PtBr}_3\cdot\text{DMSO}\cdot\text{S}]$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$ // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516–1521. DOI: 10.31857/S0044457X20110173.

32. Alkyloxy- and Silyloxy-derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina, T.I. Zinovjewa, V.V. Sharutin // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 99, no. 1. P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)8636

33. Взаимодействие пентафенилфосфорана с параформом / В.В. Жидков, В.В. Шарутин, В.К. Бельский, Н.С. Магомедова // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65, № 2. С. 251–256.

34. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. Термическое разложение пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325–328.

35. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 295, no. 1. P. 21–28. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2

36. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. хим. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531–1535.

37. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 8. С. 1311–1314.

38. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24.

39. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176–183.

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

41. 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.

42. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru.

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

Поступила в редакцию 8 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220304

TETRAPHENYLPHOSPHORUS AND TETRAPHENYLANTIMONY (2-CARBOXY)BENZENESULFONATES. SYNTHESIS AND STRUCTURE

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylphosphonium $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}\cdot 2)]^-$ (2-carboxy)benzenesulfonates (1)
and tetraphenylstibonium $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}\cdot 2)]^-$ (2-carboxy)benzenesulfonates (2)

were obtained by the interaction of pentaphenylphosphorus and pentaphenylantimony with 2-sulphobenzoic acid in benzene, yielding up to 90 %. Compounds **1** and **2** were also synthesized from tetraphenylphosphonium, -stibonium chlorides and 2-sulphobenzoic acid in water with maximal 89 % yield. The complexes were characterized by X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. They are colorless crystals with mp. 202°C (**1**) and 160°C (**2**), soluble in arenes and polar solvents. The IR spectrum of complexes **1** and **2** contains bands characterizing the vibrations of the P–C (763 cm⁻¹) and Sb–C (447 cm⁻¹) bonds, respectively. The spectra also contain vibrations of the following structural fragments: C=O (1705 (**1**) and 1718 (**2**) cm⁻¹), OSO₂ (1261, 1170, 1157 (**1**) and 1251, 1170, 1157 (**2**) cm⁻¹), O–H (3396 (**1**) and 3419 (**2**) cm⁻¹) and aromatic groups (3080, 3062, 1587, 14363, 1436, 723, 690 (**1**) and 3072, 3049, 1589, 1479, 1433, 738, 729 (**2**) cm⁻¹). The X-ray diffraction analysis of the complexes was carried out on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (Mo K_α radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystallographic characteristics: C₃₁H₂₅O₅SP (**1**) – tetragonal system, space group $I\bar{4}$, $a = 18.319(17)$, $b = 18.319(17)$, $c = 16.067(17)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00$ deg., $V = 5392(8)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.332$ g/cm³, $F(000) = 2256.0$, crystal size 0.16 × 0.16 × 0.12 mm, index ranges $-24 \leq h \leq 24$, $-21 \leq k \leq 24$, $-21 \leq l \leq 21$, total reflections 49841, independent reflections 6496 ($R_{\text{int}} = 0.1110$), number of refined parameters 431, $GOOF$ 0.863, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$: $R_1 = 0.0492$, $wR_2 = 0.0988$; C₃₁H₂₅O₅SSb (**2**) – triclinic system, space group $P\bar{1}$, $a = 9.529(3)$, $b = 10.584(3)$, $c = 13.745(5)$ Å, $\alpha = 94.619(17)$, $\beta = 97.731(18)$, $\gamma = 90.336(16)$ deg., $V = 1369.0(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.531$ g/cm³, $F(000) = 636.0$, crystal size 0.36 × 0.28 × 0.26 mm, index ranges $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$, total reflections 34082, independent reflections 6043 ($R_{\text{int}} = 0.0213$), number of refined parameters 344, $GOOF$ 1.122, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$: $R_1 = 0.0201$, $wR_2 = 0.0509$.

Keywords: triphenylphosphonium (2-carboxy)benzenesulfonate, triphenylstibonium (2-carboxy)benzenesulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Wittig G., Geissler G. Zur Reaktionsweise des Pentaphenylphosphorus und Einiger Derivate. *Ann.* 1953;580:44–57.
2. Zykova A.R. [Synthesis and Structure of Aryl Phosphorus Compounds]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(4):5–50. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem200401
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Poddel'sky A.I. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(10):663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012
4. Sharutin V.V., Mosunova T.V. [Synthesis, Structure and Application of Aryl Bismuth Compounds]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(3):7–66. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem200301
5. Razuvaev G.A., Osanova N.A. [Study of Free-radical Pentaphenylphosphorus]. *Dokl. AN SSSR.* 1955;4(104):552–554. (In Russ.)
6. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Grigorieva I.K. [Some Heterolytic Reactions of Pentaphenylphosphorus and Pentaphenylantimony]. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1969;10:2234–2237. (In Russ.)
7. Sharutin V.V. *Pentafenil'nye soedineniya fosfora, sur'my, vismuta i ikh proizvodnykh. Vozmozhnosti primeneniya v organicheskom sinteze.* Diss. dokt. khim. nauk [Pentaphenyl Compounds of Phosphorus, Antimony, Bismuth and Their Derivatives. Applications in Organic Synthesis. Doct. Sci. Diss. (Chem.)]. Irkutsk, 1995. 257 p.
8. Sharutin V.V. The Role of Steric Factors in the Processes of Thermal Decomposition of Pentaphenyl Compounds of Phosphorus, Antimony and Bismuth. Arylation of Organoelement and Organic Compounds with Aryl Derivatives of Five-coordinated Bismuth. *J. Gen. Chem.* 1988;10(58):2305–2311.
9. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphorus Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *J. Gen. Chem.* 2009;1(79):78–87. DOI: 10.1134/S1070363209010125
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphorus Carboxylates. *J. Gen. Chem.* 2018;8(88):1629–1634. DOI: 10.1134/S1070363218080133

11. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates. *Inorg. Chim. Acta.* 2004;357(7):2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012
12. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bis(tetraphenylantimony) 1,2-Diphenylethanedione Dioximate Toluene Solvate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{ONSbPh}_4 \cdot 2\text{PhCH}_3$ and Tetraphenylantimony 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanone Oximate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013;58(4):400–405. DOI: 10.1134/S0036023613040177
13. Ma C., Zhang Q., Sun J., Zhang R. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S, N) Ligand. *J. Organomet. Chem.* 2006;691(11):2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049
14. 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-Mercaptopyridine-N-oxide). *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.* 1993;82(1–4):127–135. DOI: 10.1080/10426509308047416
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2014;40(2):109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tetraphenylantimony Aroxides Ph_4SbOAr (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{tert}-\text{Bu}-4)$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{NO}_2-4)$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(3):295–300. DOI: 10.1134/S0036023617030147
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Eltsov O.S. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2019;494:211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029
18. 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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Sb}(4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$. *Appl. Organomet. Chem.* 2003;17(9):662–668. DOI: 10.1002/aoc.491
19. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R., Wang R.-Q. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid. *Appl. Organomet. Chem.* 2001;15(7):639–645. DOI: 10.1002/aoc.200
20. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Cui L., Yang M., Wang D. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes. *J. Organomet. Chem.* 2009;694(23):3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Tri- and Tetraphenylantimony 3,3,3-Trifluoropropanates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019;64(10):1229–1234. DOI: 10.1134/S0036023619100139
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Fluorine-Containing Tetraarylantimony Carboxylates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020;65(4):502–506. DOI: 10.1134/S0036023620040178
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Gatilov Yu.V., Adonin N.Yu. [Synthesis of Tetra- and Triaryl-antimony Fluorobenzoates]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2002;72(3):419–420. (In Russ.)
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-*p*-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2001;27(6):393–397. DOI: 10.1023/a:1011335724711
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Gatilov Yu.V., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates: Synthesis and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2002;28(5):333–340. DOI: 10.1023/a:1015517216693
26. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 1-Adamantanecarboxylate and Triphenylantimony Bis(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.* 2009;79(10):2131–2136. DOI: 10.1134/s1070363209100107

27. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tetra-*para*-tolylantimony Derivatives (4-MeC₆H₄)₄SbX, X = OC(O)C₆H₄(NO₂)₂, OC(O)C≡CPh, ON=CHC₆H₄(NMe₂-4): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(7):905–909. DOI: 10.1134/s003602361707021x
28. Senchurin V.S., Orlenko E.D. [4-Nitrophenylacetates of Tetra- and Tri-(*para*-tolyl) Antimony. Synthesis and Structural Features]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019;11(2):66–74. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem190207
29. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Phenyl Bismuth(V) Derivatives Ph₃Bi[OC₆H₃(NO₂)_{2-2,5}]₂ · 0.5PhH, Ph₄BiOC₆H₃(NO₂)_{2-2,5} and Ph₄BiBr: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020;65(3):323–328. DOI: 10.1134/S0036023620030122
30. Sharutin V.V. Study of the Crystal Structures of Tetraphenylbismuth Hydrosulfate, Tetraphenylbismuth 2,4-Dinitrobenzenesulfonate, and an Adduct of Tetraphenylbismuth Nitrate with Water. *J. Struct. Chem.* 2020;61(5):734–741. DOI 10.1134/S0022476620050091
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tetraphenylbismuth(V) Derivatives Ph₄BiCl, Ph₄BiCl, [Ph₄Bi·DMSO-*O*][PtBr₃·DMSO-*S*] and [Ph₄Bi]₂[PtCl₆]: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020;65(11):1516–1521. DOI: 10.1134/S0036023620110170
32. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjjeva T.I., Sharutin V.V. Alkyloxy- and Silyloxy-derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organomet. Chem.* 1975;99(1):93–106.
33. Zhidkov V.V., Sharutin V.V., Belsky V.K., Magomedova N.S. [Interaction of Pentaphenylphosphorane with Paraform]. *J. Gen. Chem.* 1995;2(65):251–256. (In Russ.)
34. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A., Bochkova R.I., Kuzmin E.A. [Thermal Decomposition of Pentaphenylphosphorus in the Presence of Carbon Dioxide]. *J. Gen. Chem.* 1986;2(56):325–328. (In Russ.)
35. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Arylsulfonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulfonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.* 1985;295(1):21–28. DOI: org/10.1016/0022-328X(85)88068-2
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. Tetra- and Triphenylantimony Sulfonates. *J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1438–1442.
37. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova T.A., Kovaleva T.A., Belsky V.K. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 2,3-Dimethylbenzenesulfonate. *J. Gen. Chem.* 2000;70(8):1229–1232.
38. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetra- And Triphenylantimony Organosulfonates. *Russ. J. Coord. Chem.* 2004;30(1):13–22. DOI: 10.1023/B:RUO.0000011636.28262.d3
39. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Organoantimony and Organobismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *J. Coord. Chem.* 2007;33(3):168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037
40. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
41. 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.
42. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726

Received 8 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов А.Н., Шарутин В.В. (2-Карбокси)бензолсульфонаты тетрафенилфосфора и тетрафенилсурьмы. Синтез и строение // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34–43. DOI: 10.14529/chem220304

FOR CITATION

Efremov A.N., Sharutin V.V. Tetraphenylphosphorus and tetraphenylantimony (2-carboxy)benzenesulfonates. Synthesis and structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):34–43. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220304

СОЛЬВАТ 4-НИТРОБЕНЗАЛЬДОКСИМАТА ТЕТРА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С БЕНЗОЛОМ $p\text{-ToI}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})\cdot\text{PhH}$. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Е.К. Гришанина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и 4-нитробензальдоксима в бензоле получен и структурно охарактеризован сольват $p\text{-ToI}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})\cdot\text{PhH}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристалла **1** [$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sb}$, M 729,49; сингония моноклинная $P2_1/n$, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 10,332(4)$, $b = 34,482(16)$, $c = 10,631(6)$ Å; $\beta = 100,172(13)$ град.; $V = 3728(3)$ Å³; размер кристалла $0,5 \times 0,45 \times 0,26$ мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 13$, $-49 \leq k \leq 49$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 116265; независимых отражений 11360; R_{int} 0,0479; $GOOF$ 1,250; $R_1 = 0,0585$, $wR_2 = 0,1089$; остаточная электронная плотность $1,14/-2,74$ е/Å³], атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO $175,63(11)^\circ$). Расстояние Sb–O составляет $2,151(2)$ Å, длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ($2,115(4)$ – $2,193(3)$ Å). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{O}\cdots\text{H}$ $2,47$ – $2,68$ Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2126491; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: 4-нитробензальдоксим, пента(*пара*-толил)сурьма, сольват, бензол, 4-нитробензальдоксимат тетра(*пара*-толил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

К настоящему времени достаточно хорошо изучены методы синтеза арильных производных сурьмы общей формулы Ph_4SbX , среди которых следует выделить их эффективное получение из пентаарилсурьмы и кислоты HX [1]. Так, описаны реакции пентафенилсурьмы с сульфоновыми кислотами [2–4], фенолами [5, 6], карбоновыми кислотами [7–10], β -дикетонами [11, 12], оксимами [13, 14]. Пентафенилсурьма может реагировать с двумя молями кислоты с образованием соответствующих аддуктов $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2\cdot\text{HNO}_3$ [15].

В то же время показано, что взаимодействие диоксима метиленидициклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90°C , 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – *бис*- μ -[(метиленидициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы], в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками трифенилсурьмы [16].

Отметим также, что при взаимодействии оксима ацетофенона с пента(*пара*-толил)сурьмой и оксима циклогексанона с пентафенилсурьмой (1:1 моль.) при нагревании реакционной смеси в течение часа на водяной бане образовывался *бис*(ацетофеноноксимат) три(*пара*-толил)сурьмы (выход 89 %) и *бис*(циклогексаноноксимат) трифенилсурьмы (выход 66 %). Если же реакцию проводили при комнатной температуре, то выделяли соответственно бензофеноноксимат тетра(*пара*-толил)сурьмы (выход 93 %) и циклогексаноноксимат тетрафенилсурьмы (выход 70 %) [17].

В продолжение исследования реакционной способности пента(*пара*-толил)сурьмы с кислотами изучено ее взаимодействие с 4-нитробензальдоксимом в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез 4-нитробензальдоксимата тетра(*пара*-толил)сурьмы (1**).** Смесь 0,15 г (0,26 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,043 г (0,26 ммоль) 4-нитробензальдоксима в 15 мл бензола нагрева-

ли до образования гомогенного раствора, цвет которого изменялся со временем на лимонно-желтый, добавляли 2 мл октана и медленно концентрировали до объема 3 мл (24 ч) при комнатной температуре. Получили 0,15 г (79 %) бледно-желтых кристаллов **1** с т. разл. 115 °С.

Найдено: С 67,31; Н 5,41. $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sb}$. Вычислено: С 67,44; Н 5,35.

ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3067, 3032, 2918, 2864, 1593, 1556, 1506, 1491, 1477, 1391, 1339, 1331, 1312, 1260, 1211, 1188, 1169, 1109, 1059, 984, 920, 885, 841, 795, 752, 694, 679, 635, 582, 569, 548, 536, 486.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температура плавления измерена на приборе SMP 30 Melting Point.

ИК-спектр записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен 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] OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эвк}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Соединение 1
Формула	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sb}$
M	729,49
T , К	293
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
a , Å	10,332(4)
b , Å	34,482(16)
c , Å	10,631(4)
α , °	90,00
β , °	100,172(13)
γ , °	90,00
V , Å^3	3728(3)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,300
μ , мм^{-1}	0,778
$F(000)$	1496,0
Размер кристалла, мм	$0,5 \times 0,45 \times 0,26$
Область сбора данных по 2θ , град.	6,12–61,36
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 13, -49 \leq k \leq 49, -15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	116265
Независимых отражений	11360
R_{int}	0,0479
Переменных уточнения	428
GOOF	1,250
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0585, wR_2 = 0,1089$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0751, wR_2 = 0,1134$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å^3	1,14/–2,74

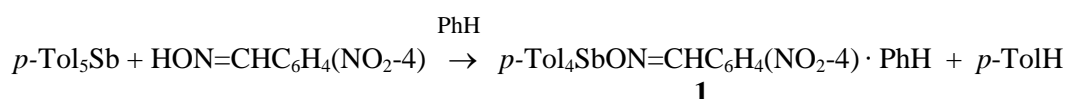
Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–O(1)	2,151(2)	O(1)Sb(1)C(31)	175,63(11)
Sb(1)–C(21)	2,122(4)	C(21)Sb(1)O(1)	88,50(12)
Sb(1)–C(31)	2,193(3)	C(21)Sb(1)C(31)	92,84(13)
Sb(1)–C(11)	2,126(4)	C(21)Sb(1)C(11)	121,85(14)
Sb(1)–C(1)	2,115(4)	C(11)Sb(1)O(1)	82,12(12)
N(1)–O(1)	1,364(4)	C(11)Sb(1)C(31)	93,65(14)
N(1)–C(47)	1,275(4)	C(1)Sb(1)C(21)	118,62(14)
O(2)–N(2)	1,216(5)	C(1)Sb(1)C(11)	118,29(14)
N(2)–O(3)	1,218(5)	N(1)O(1)Sb(1)	108,08(19)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2126491; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Найдено, что продуктом реакции пента(*para*-толил)сурьмы с 4-нитробензальдоксимом в бензоле является сольват 4-нитробензальдоксимата тетра(*para*-толил)сурьмы с бензолом:



Светло-желтые прозрачные кристаллы **1** выделялись из реакционной смеси в течение 24 ч. Кристаллы **1** устойчивы к действию влаги и кислорода воздуха, растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане.

По данным РСА, в **1** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (см. рисунок), угол O(1)Sb(1)C(31) составляет $175,63(11)^\circ$, что попадает в интервал значений аксиальных углов в соединениях типа $\text{Ar}_4\text{SbONCRR}'$ ($171,31\text{--}178,8^\circ$ [21]). Значения углов между аксиальными и экваториальными связями C(1)Sb(1)O(1), C(11)Sb(1)O(1), C(21)Sb(1)O(1) ($88,34(12)$, $82,12(12)$, $88,50(12)^\circ$) меньше 90° , в то время как углы C(1)Sb(1)C(31), C(11)Sb(1)C(31), C(21)Sb(1)C(31) ($94,65(13)$, $93,65(14)$, $92,84(13)^\circ$) превышают это значение, что является следствием выхода атома сурьмы из экваториальной плоскости на $0,1374 \text{ Å}$ в сторону аксиального атома углерода. Углы в экваториальной плоскости C(1)Sb(1)C(11), C(1)Sb(1)C(21), C(11)Sb(1)C(21) равны $118,29(14)$; $118,62(14)$; $121,9(1)^\circ$.

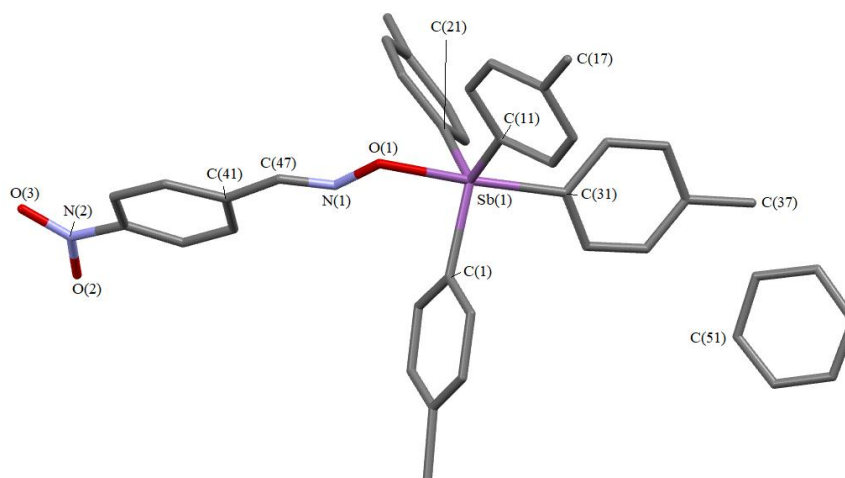


Рис. 1. Строение сольвата соединения **1** с бензолом

Экваториальные связи Sb(1)–C(1), Sb(1)–C(11), Sb(1)–C(21) (2,115(4), 2,126(4), 2,122(4) Å) короче аксиальной связи Sb(1)–C(31) (2,193(3) Å). Длина связи Sb(1)–O(1) (2,151(2) Å) несколько выше суммы ковалентных радиусов указанных атомов (2,14 Å [22]).

Расстояние N(1)–C(47) в оксиматной группе составляет 1,375(5) Å, что сравнимо с аналогичными расстояниями, наблюдаемыми в других оксиматах тетраарилсурьмы [23], длина связи N(1)–O(1) равна 1,364(4) Å. Плоскость нитрогруппы не совпадает с плоскостью бензольного кольца, угол между соответствующими плоскостями равен 17,42°. Длины связей N(2)–O(2) и N(2)–O(3) (1,216(5) и 1,218(5) Å) соответствуют дробному порядку связи.

Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O \cdots H (2,47–2,68 Å).

В ИК-спектре соединения **1** наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 486 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям связей Sb–C. Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп в арильных заместителях расположены при 2918 см⁻¹ (асимметричные колебания) и при 2864 см⁻¹ (симметричные колебания). Характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов имеют место при 1506, 1490, 1449 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3069 см⁻¹, внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 841, 795 и 752 см⁻¹, плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1059 и 1033 см⁻¹. В ИК-спектре присутствуют также полосы поглощения, характеризующие колебания связей в оксиматном лиганде: 1595 см⁻¹ (C=N), 1547 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1338 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 952 см⁻¹ (N–O). Отметим, что в 4-нитробензальдоксиде соответствующие полосы поглощения находятся при 1605, 1537, 1350, 943 см⁻¹. ИК-спектр соединения **1** хорошо согласуется с литературными данными [24–26].

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы с 4-нитробензальдоксидом в бензоле приводит к образованию сольвата 4-нитробензальдоксимата тетра(пара-толил)сурьмы с бензолом, в котором атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода в аксиальном положении.

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1** и помощь при работе над статьей.

Литература

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы. Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531–1535.
3. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24.
4. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176–183.
5. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528–1530.
6. Арокситетраарилные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931–936.
7. Синтез и термическое разложение производных ацилокситетрафенилсурьмы / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Vol. 45, № 1. С. 186–190. DOI: 10.1007/bf01433760.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids. J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 536, no. 1. P. 87–92.

9. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082–2085.
10. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423–427.
11. Синтез β -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β -дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746–747.
12. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672–1674.
13. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317–1321.
14. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990–1996.
15. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1194–1198.
16. Синтез и строение бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, Е.А. Алябьева, Ю.А. Кухарев и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 3. С. 172–176.
17. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600–1607.
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. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография. Издательский центр ЮУрГУ; Челябинск. 2012. 395 с.
22. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
23. The Cambridge Crystallographic Database. Release. 2021. Cambridge. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
24. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ; Москва, 2012. 54 с.
25. Васильев, А.В., Гриненко, Е.В., Щукин А.О. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
26. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Гришанина Елизавета Константиновна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: eleiza_20@mail.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2022 г.

TETRA(PARA-TOLYL)ANTIMONY 4-NITROBENZALDOXIMATE SOLVATE WITH BENZENE $p\text{-Tol}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})\cdot\text{PhH}$. SYNTHESIS AND STRUCTURE

E.K. Grishanina, eleiza_20@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The $p\text{-Tol}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-4})\cdot\text{PhH}$ solvate (**1**) has been synthesized by interaction of equimolar amounts of penta(para-tolyl)antimony and 4-nitrobenzaldoxime in benzene, they it has been structurally characterized. according to X-ray diffraction analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD detector, Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator), crystals **1** [$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sb}$, M 729.85; monoclinic system, space group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 10.332(4)$, $b = 34.482(16)$, $c = 10.631(6) \text{ \AA}$; $\beta = 100.172(13) \text{ град.}$; $V = 3728(3) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.5 \times 0.45 \times 0.26 \text{ mm}$; index ranges $-14 \leq h \leq 13$, $-49 \leq k \leq 49$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 116265; independent reflections 11360; R_{int} 0.0479; $GOOF$ 1.250; $R_1 = 0.0585$, $wR_2 = 0.1089$; residual electron density $1.14/-2.74 \text{ e/\AA}^3$], have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the carbon and oxygen atoms in axial positions (axial angles are $175.63(11)^\circ$). The Sb–O distances are $2.151(2) \text{ \AA}$, the Sb–C bond lengths vary within a narrow range of values ($2.115(4)$ – $2.193(3) \text{ \AA}$). Structural organization in crystals is due to weak intermolecular contacts of the $\text{O}\cdots\text{H}$ type 2.47 – 2.68 \AA . Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2126491; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: 4-nitrobenzaldoximes, penta(para-tolyl)antimony, solvate, benzene, tetra(para-tolyl)antimony 4-nitrobenzaldoximates, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Sharutin V.V. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(10):663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P. and Bel'skij V.K. [Sulfonates of Tetra- and Triarylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1531–1535. (In Russ).
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pacusina A.P., Platonov T.P., Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Pushilin M.A. [Synthesis and Structure of Organosulfonate Tetra and Triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.* 2004;30(1):15–24. (In Russ).
4. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Organoantimony and Organo-bismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *Russ. J. Coord. Chem.* 2007;33(3):176–183.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Pushilin M.A., Muslin D.V., Lyapina N.S., Zhidkov V.V., Bel'skij V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with Ortho-Substituted Phenols]. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997;67(9):1528–1530. (In Russ).
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skij V.K. Aroxytetraaryl Antimony Compounds. Synthesis, Structure, and Thermolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(6):931–936.
7. Sharutina O.K., Senchurin V.A., Sharutin V.V., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Y.T. Synthesis and Thermal Decomposition of Derivatives of Acyloxytetraphenylantimony. *Russ. Chem. Bull.* 1996;45(1):186–190. DOI: 10.1007/bf01433760.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Bel'skij V.K. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids. *Russ. J. Organometal. Chem.* 1997;536(1):87–92. DOI: 10.1016/s0022-328x(96)06463-7.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mel'nikova L.G., Fukin G.K., Zakharov L.N., Yanovsky A.I., Struchkov Y.T. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Hydrogen Phthalate. *Russ. Chem. Bull.* 1996;8:2082–2085. DOI: 10.1007/bf01457791.

10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Y., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-*p*-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2001;27(6):423–427. DOI: 10.1023/a:1011335724711.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Senchurin B.C., Gukhman E.V., Reutov V.A., Shapkin N.P. [Synthesis and Structure β -Diketonates from Tetraarylantimony Pentaarylantimony and β -Diketonates]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(5):746–747. (In Russ).
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Zakharova A.N., Reutov V.A., Shapkin N.P., Bel'skij V.K. [Synthesis and Structure Chloroacetylacetate Tetraphenylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(10):1672–1674. (In Russ).
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., E. N. Ettenko, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, and I. A. Litvinov. Synthesis and Structure of Oximates Tetra- and Triarylantimony. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001;71(8):1317–1321. DOI: 10.1023/A:1013220911661.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Rokhmanenko S.I., Troinina T.G., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. [Synthesis and Structure of Oximates Tetraphenylantimony]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000;70(12):1990–1996. (In Russ).
15. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Synthesis and Structure of Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid. *Russ. J. Neorg. Chem.* 2008;53(7):1194–1198.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Alyab'eva E.A. Synthesis and Structure of *Bis*- μ -[(methylenedicyclopentanone-2,2'-dioximato)triphenylantimony]. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005;31(3):159–163. DOI: 10.1007/s11173-005-0068-4
17. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis and Structure of Triarylantimony Dioximates]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004;74(10):1600–1607. (In Russ).
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. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnyye struktury organicheskikh soedineniy sur'my (V)*. [The Molecular Structures of Organic Compounds of Antimony (V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012. 395 p.
22. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
23. The Cambridge Crystallographic Database. Release. 2021. Cambridge. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
24. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
25. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedineniy* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
26. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Received 12 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Гришанина Е.К. Сольват 4-нитробензальдоксимата тетра(*para*-толил)сурьмы с бензолом *p*- $\text{ToI}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)\cdot\text{PhH}$. Синтез и строение // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 44–50. DOI: 10.14529/chem220305

FOR CITATION

Grishanina E.K. Tetra(*para*-tolyl)Antimony 4-nitrobenzaldoximate solvate with benzene *p*- $\text{ToI}_4\text{SbON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-4)\cdot\text{PhH}$. Synthesis and structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):44–50. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220305

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2,5-ДИХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) ТРИ(МЕТА-ТОЛИЛ)ВИСМУТА И БИС(1-НАФТАЛИНСУЛЬФОНАТА) ТРИ(ПАРА-ТОЛИЛ)ВИСМУТА

Е.С. Механошина, А.В. Рыбакова, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием три(мета-толил)висмута с 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида в эфире получен бис(2,5-дихлорбензолсульфонат) три(мета-толил)висмута (**1**) с выходом 83 %. Аналогично получен бис(1-нафталинсульфонат) три(пара-толил)висмута (**2**), выход 78 %. Соединения **1** и **2** синтезированы также по реакции триарилвисмута с аренсульфоновой кислотой в присутствии кислорода воздуха с выходом до 20 %. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [C₃₃H₂₇O₆S₂Cl₄Bi, M 934,45; сингония моноклинная, группа симметрии C2/c; параметры ячейки: $a = 42,153(17)$, $b = 11,644(5)$, $c = 14,659(7)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 102,73(2)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 7018(5)$ Å³; размер кристалла $0,33 \times 0,28 \times 0,13$ мм³; интервалы индексов отражений $-65 \leq h \leq 65$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 90667; независимых отражений 14068; $R_{int} = 0,0709$; GOOF 0,997; $R_1 = 0,0435$, $wR_2 = 0,0683$; остаточная электронная плотность $1,41/-1,58$ e/Å³] и **2** [C₄₁H₃₅O₆S₂Bi, M 896,79; сингония моноклинная, группа симметрии P2₁/n; параметры ячейки: $a = 17,624(14)$, $b = 11,898(6)$, $c = 20,118(12)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 99,17(4)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 4165(5)$ Å³; размер кристалла $0,5 \times 0,46 \times 0,27$ мм³; интервалы индексов отражений $-31 \leq h \leq 22$, $-20 \leq k \leq 20$, $-35 \leq l \leq 36$; всего отражений 91024; независимых отражений 24316; $R_{int} = 0,2080$; GOOF 1,059; $R_1 = 0,1083$, $wR_2 = 0,2566$; остаточная электронная плотность $7,23/-5,92$ e/Å³] атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OBiO равны $179,64(9)^\circ$ и $174,4(2)^\circ$ соответственно; суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 360° . Длины аксиальных связей Bi–O равны $2,291(3)$, $2,297(3)$ Å и $2,269(8)$, $2,272(7)$ Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют $2,176(4)$ – $2,187(3)$ Å и $2,159(10)$ – $2,214(8)$ Å. В структурах **1** и **2** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов. Расстояния Bi \cdots O=S составляют $3,309(3)$, $3,518(3)$ Å и $3,355(14)$, $3,458(15)$ Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода ($3,59$ Å). В кристаллах **1** и **2** присутствуют межмолекулярные контакты H \cdots O ($2,44$ – $2,72$ Å и $2,53$ – $2,65$ Å). Кроме того, в кристаллах **1** наблюдаются межмолекулярные контакты Cl \cdots H ($2,81$ Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2153155 (**1**), № 2157446 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: три(мета-толил)висмут, три(пара-толил)висмут, 2,5-дихлорбензолсульфоновая, 1-нафталинсульфоновая, кислота, трет-бутилгидропероксид, бис(2,5-дихлорбензолсульфонат) три(мета-толил)висмута, бис(1-нафталинсульфонат) три(пара-толил)висмута, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последние годы активно изучается биологическая активность дикарбоксилатов триарилвисмута [1–6], которые также могут быть использованы для получения других классов соединений, например в синтезе дисульфонов триарилвисмута, когда диацетат трифенилвисмута при действии трифторметансульфоновой кислоты превращался в соответствующий дисульфонат, весьма эффективный в реакциях гликозилирования при комнатной температуре. Этот промотирующий агент продемонстрировал преимущества перед большинством современных тиогликозидных активаторов, а именно высокую растворимость и стабильность к действию воздуха и света [7]. Ряд бис(аренсульфонатов) триарилвисмута синтезирован из трифенил-, трис(мета-толил)- и трис(2-метокси,5-бромфенил)висмута и аренсульфоновой кислоты в эфире [8]. В качестве

Химия элементоорганических соединений

окислителя использовали пероксид водорода, поскольку в присутствии *трет*-бутилгидропероксида не наблюдалось образование целевого продукта. При соотношении исходных реагентов 1:2:1 (мольн.) из реакционной смеси выделяли дисульфонаты триарилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-3,4})_2$ [9], (*m*-Tol) $_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-3,4})_2$ [10] и [(2-MeO)(5-Br) C_6H_3] $_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ph})_2$ [11] с выходом до 85 %. Показано, что реакция *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута с бензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.), проходящая в растворе диэтилового эфира в присутствии кислорода воздуха, сопровождалась образованием *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута [11], который через 48 ч был выделен из реакционной смеси с выходом 7 %. Очевидно, что в отсутствие пероксида роль окислителя триарилвисмута выполнял кислород воздуха. Из дихлорида трифенилвисмута и трифлата серебра может быть получен *бис*(трифторметансульфонат) трифенилвисмута, реакции которого с донорными лигандами, такими как оксид трифенилфосфина, аминопиридин и бипиридил, приводят к образованию ионных комплексов с катионами пятикоординированного висмута [12, 13].

В настоящей работе рассматриваются вопросы синтеза и особенностей строения *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута (**1**) и *бис*(1-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута (**2**).

Экспериментальная часть

Бис(2,5-дихлорбензолсульфонат) три(*мета*-толил)висмута (1**).** А) К смеси 0,12 г (0,25 ммоль) три(*мета*-толил)висмута и 0,11 г (0,50 ммоль) дихлорбензолсульфоновой кислоты в 15 мл эфира прибавляли при перемешивании 0,03 г (0,25 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали при комнатной температуре 18 ч. Образовавшиеся бесцветные кристаллы собирали, промывали эфиром и сушили. Получили 0,19 г (83 %) **1** с $T_{\text{разл}} = 170$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3067, 2972, 2951, 1450, 1375, 1244, 1198, 1150, 1099, 1061, 999, 891, 816, 772, 687, 615, 538, 517, 419. Найдено, %: С 42,36; Н 2,98. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_4\text{Bi}$. Вычислено, %: С 42,40; Н 2,89.

Б) Смесь 0,12 г (0,25 ммоль) три(*мета*-толил)висмута и 0,11 г (0,50 ммоль) дихлорбензолсульфоновой кислоты в 15 мл эфира выдерживали при комнатной температуре 18 ч. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из бензола. Бесцветные кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,04 г (17 %) **1**.

Аналогично получали *бис*(1-нафталинсульфонат) три(*пара*-толил)висмута (**2**). Бесцветные кристаллы с $T_{\text{разл}} = 99$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3061, 3032, 2920, 1506, 1479, 1391, 1346, 1290, 1261, 1206, 1186, 1159, 1134, 1022, 993, 935, 804, 772, 685, 608, 577, 521, 473, 417. Найдено, %: С 54,69; Н 4,06. $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{S}_2\text{Bi}$. Вычислено, %: С 54,91; Н 3,93.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [15] и OLEX2 [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	(1)	(2)
Формула	$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_4\text{Bi}$	$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{S}_2\text{Bi}$
<i>M</i>	934,45	896,79
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	42,153(17)	17,624(14)
<i>b</i> , Å	11,644(5)	11,898(6)
<i>c</i> , Å	14,659(7)	20,118(12)

Окончание табл. 1

Параметр	(1)	(2)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	102,73(2)	99,17(4)
γ , град.	90,00	90,00
V , Å ³	7018(5)	4165(5)
Z	8	4
ρ (выч.), г/см ³	1,769	1,430
μ , мм ⁻¹	5,490	4,375
$F(000)$	3648,0	1776,0
Размер кристалла, мм	0,33×0,28×0,13	0,5×0,46×0,27
Область сбора данных по θ , град.	5,94–67,78	4,46–87,7
Интервалы индексов отражений	$-65 \leq h \leq 65$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$	$-31 \leq h \leq 33$, $-20 \leq k \leq 20$, $-35 \leq l \leq 36$
Измерено отражений	90667	91024
Независимых отражений	14068	24316
R_{int}	0,0709	0,2080
Переменных уточнения	418	454
GOOF	0,997	1,059
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0435$, $wR_2 = 0,0683$	$R_1 = 0,1083$, $wR_2 = 0,2566$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1043$, $wR_2 = 0,0830$	$R_1 = 0,3198$, $wR_2 = 0,3774$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,41/–1,58	7,23/–5,92

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1, 2

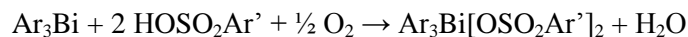
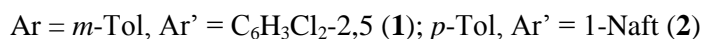
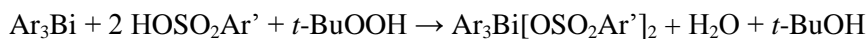
Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Bi(1)–O(1)	2,297(3)	O(1)Bi(1)O(4)	179,64(9)
Bi(1)–O(4)	2,291(3)	C(1)Bi(1)C(11)	116,25(13)
Bi(1)⋯O(2)	3,309(2)	C(1)Bi(1)C(21)	119,19(14)
Bi(1)⋯O(6)	3,518(3)	C(11)Bi(1)C(21)	124,56(14)
Bi(1)–C(1)	2,187(3)	O(1)S(1)C(31)	105,05(16)
Bi(1)–C(11)	2,185(4)	O(2)S(1)O(1)	109,46(17)
Bi(1)–C(21)	2,176(4)	O(2)S(1)C(31)	105,42(19)
S(1)–O(1)	1,496(3)	O(3)S(1)O(1)	110,54(18)
S(1)–O(2)	1,436(3)	O(3)S(1)O(2)	118,0(2)
S(1)–O(3)	1,428(3)	O(3)S(1)C(31)	107,43(19)
S(1)–C(31)	1,780(4)	O(4)S(2)C(41)	105,00(19)
2			
Bi(1)–O(1)	2,269(8)	O(1)Bi(1)O(4)	174,4(2)
Bi(1)–O(4)	2,272(7)	C(1)Bi(1)C(11)	128,0(3)
Bi(1)⋯O(2)	3,355(9)	C(1)Bi(1)C(21)	115,1(3)
Bi(1)⋯O(5)	3,458(8)	C(11)Bi(1)C(21)	116,9(3)
Bi(1)–C(1)	2,167(8)	O(1)S(1)C(31)	105,2(5)
Bi(1)–C(11)	2,159(10)	O(2)S(1)O(1)	109,4(6)
Bi(1)–C(21)	2,214(8)	O(2)S(1)C(31)	108,3(6)
S(1)–O(1)	1,485(8)	O(3)S(1)O(1)	110,2(6)
S(1)–O(2)	1,442(9)	O(3)S(1)O(2)	115,9(7)
S(1)–O(3)	1,451(10)	O(3)S(1)C(31)	107,3(6)
S(1)–C(31)	1,754(13)	O(4)S(2)C(41)	103,6(4)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2153155 (1); № 2157446 (2) deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Из-за наличия в карбоксилатном лиганде потенциального координирующего центра (карбонильного атома кислорода) во всех известных дикарбоксилатах триарилвисмута имеют место внутримолекулярные взаимодействия $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ [17]. Наличие дополнительного внутримолекулярного взаимодействия $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ в дикарбоксилатах триарилвисмута подтверждается выравниванием длин связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе (разность значений длин указанных связей не превышает 0.09 \AA). Карбоксилатные заместители в указанных соединениях имеют, как правило, относительно фрагмента Ar_3Bi *цис*-ориентацию, причем один из экваториальных углов SBiC со стороны контактов $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ значительно увеличен, что приводит к уменьшению двух других углов [18–31]. Несмотря на то, что сульфонатная группа имеет два потенциальных координирующих центра (ПКЦ), в *бис*(аренсульфонатах) триарилвисмута, как правило, не наблюдается дополнительная координация атома висмута с одним из ПКЦ [17, 32]. Однако в молекуле *бис*(бензолсульфоната) трифенилвисмута [33] имеется некоторое укорочение связей $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{S}$ [$3,129(5)$ и $3,431(6) \text{ \AA}$] по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3.8 \AA) [34], но это скорее исключение, чем правило.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей строения *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута и *бис*(1-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута, которые получали по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире с выходом до 83 % по методике, описанной в [11], либо в присутствии кислорода воздуха (выход целевого продукта до 17 %).



После перекристаллизации продукта реакции из смеси бензол – октан получали прозрачные бесцветные кристаллы, растворимые в аренах и полярных органических растворителях и нерастворимые в алифатических углеводородах. Строение соединений **1**, **2** было изучено с помощью ИК-спектроскопии и РСА.

ИК-спектр соединения **1** содержит характерную полосу валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1450 см^{-1} . Также наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ при $3088, 3067 \text{ см}^{-1}$; плоскостные деформационные колебания этих же связей расположены при 1099 см^{-1} , внеплоскостные деформационные колебания – при $891, 816 \text{ см}^{-1}$ [35–37]. Полосы поглощения сильной интенсивности при 1244 см^{-1} и средней интенсивности при 1150 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Также содержится высокоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{S}-\text{O}$ при 687 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения в области 516 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$. Колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ в спектре **1** отвечает полоса высокой интенсивности при 771 см^{-1} .

В ИК-спектре соединения **2** наблюдаются характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов при $1506, 1479 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены при 3032 см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2920 см^{-1} (симметричные колебания). Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при $3086, 3061 \text{ см}^{-1}$; плоскостным деформационным колебаниям этих связей – полосы при $1022, 993 \text{ см}^{-1}$; внеплоскостным деформационным колебаниям – полосы при $935, 804 \text{ см}^{-1}$. Также содержатся характерные полосы поглощения: 1290 см^{-1} (полоса сильной интенсивности) и $1159, 1134 \text{ см}^{-1}$ (полосы средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{S}-\text{O}$ расположена при 685 см^{-1} (сильной интенсивности). В спектре **2** присутствует полоса поглощения средней интенсивности при 521 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ отвечает полоса сильной интенсивности при 772 см^{-1} .

Найдено, что атомы висмута в **1** и **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рис. 1, 2).

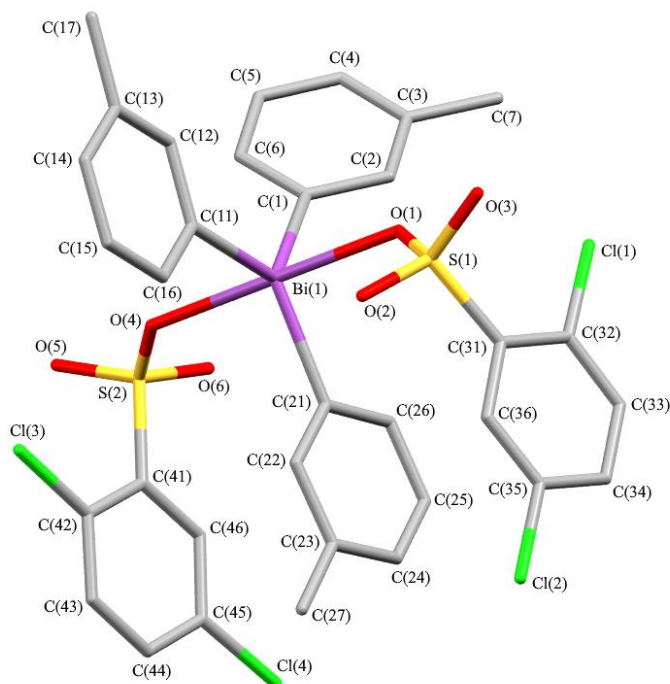


Рис. 1. Общий вид молекулы бис(2,5-дихлорбензолсульфоната)три(мета-толил)висмута (атомы водорода не показаны)

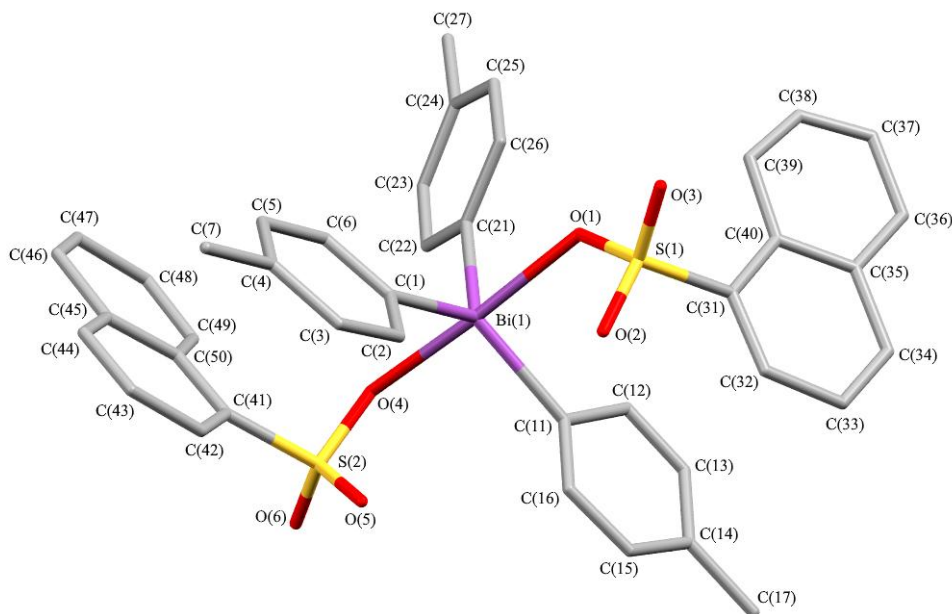


Рис. 2. Общий вид молекулы бис(1-нафталинсульфоната)три(пара-толил)висмута (атомы водорода не показаны)

Аксиальные углы $\text{O}(\text{Bi})\text{O}$ равны $179,64(9)^\circ$ и $174,4(2)^\circ$ соответственно, сумма углов $\text{C}(\text{Bi})\text{C}$ в экваториальной плоскости составляет 360° . Длины аксиальных связей $\text{Bi}-\text{O}$ равны $2,291(3)$, $2,297(3)$ Å и $2,269(8)$, $2,272(7)$ Å; интервалы изменения длин экваториальных связей $\text{Bi}-\text{C}$ составляют $2,176(4)$ – $2,187(3)$ Å и $2,159(10)$ – $2,214(8)$ Å. В структурах **1** и **2** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов. Расстояния

$\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{S}$ составляют 3,309(3), 3,518(3) Å и 3,355(14), 3,458(15) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристаллах **1** и **2** также присутствуют межмолекулярные контакты $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,44–2,72 Å и 2,53–2,65 Å). Кроме того, в кристаллах **1** наблюдаются межмолекулярные контакты $\text{Cl}\cdots\text{H}$ (2,81 Å).

Выводы

Установлено, что взаимодействие три(*мета*-толил)висмута и три(*пара*-толил)висмута с 2,5-дихлорбензолсульфоновой и 1-нафталинсульфоновой кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута и *бис*(2-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута соответственно, в которых аренсульфонатные лиганды, имеющие в составе сульфонатных групп атомы кислорода с неподеленными электронными парами, дополнительно координируются через атом кислорода с центральным атомом висмута, что приводит к увеличению его координационного числа до 7. Указанные дисульфонаты триарилвисмута также получали из триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты в эфире в присутствии кислорода воздуха с выходом до 17 %.

Благодарности

Выражаем благодарность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута, *бис*(2-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута и помощь при работе над публикацией.

Литература

1. Stability and Toxicity of *Tris*-tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and Their Biological Activity Towards / Y.C. Ong, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // *Leishmania Major*. Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.
2. Tiekink E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology // *Crit. Rev. Oncol. Hematol*. 2002. Vol. 42, № 3. P. 217–224. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
3. Synthesis, Characterization and *in vitro* Cytotoxicity Screening of Some Triarylbiomuth(V) Di(*N*-salicylidene)amino Carboxylates and the Crystal Structure of (2- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CO}_2$) $_2\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ / G.-C. Wang, J. Xiao, Y.-N. Lu et al. // *Appl. Organomet. Chem*. 2005. Vol. 19, no. 1. P. 113–117. DOI: 10.1002/aoc.749.
4. Synthesis, Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes / L. Cui, C. Bi, Y. Fan et al. // *Inorgan. Chim. Acta*. 2015. Vol. 437, no. 1. P. 41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
5. Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of Some Triarylbiomuth(V) Di(*N*-*p*-toluenesulfonyl) Aminoacetates and the Crystal Structure of (4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2$) $_2\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_3$ / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // *Appl. Organomet. Chem*. 2004. Vol. 18, № 4. P. 187–190. DOI: 10.1002/aoc.609.
6. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // *Dalton Trans*. 2018. Vol. 47. P. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
7. Goswami M., Ellern A., Pohl N.L.B. Bismuth(V)-Mediated Thioglycoside Activation // *Angew. Chem., Int. Ed*. 2013. Vol. 52. P. 8441–8445. DOI: 10.1002/anie.201304099.
8. Аренсульфонаты тетра- и трифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. Т. 48, № 12. С. 2350–2354.
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута // *Журнал. неорган. химии*. 2016. Т. 61, № 3. С. 334–337. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-метилфенилвисмута) // *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86, № 5. С. 811–814.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с толуолом // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61, № 8. С. 1023–1027. DOI: 10.7868/S0044457X16080158.

12. Coordination Complexes of Ph_3Sb_2^+ and Ph_3Bi_2^+ : Beyond Pnictonium Cations / A.P.M. Robertson, N. Burford, R. McDonald et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. Vol. 53, no. 13. P. 3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.

13. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.

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

15. 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.

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

17. Cambridge Crystallographic Data Center. 2019. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение дикарбоксилатов три(мета-толил)висмута // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59, № 1. С. 42–46. DOI: 10.7868/S0044457X14010164.

19. Синтез и строение бис(фторбензоатов) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* 2003. Т. 29, № 7. С. 496–501.

20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Дикарбоксилаты триарилвисмута $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, Ar = p-Tol, R = CH_2Cl ; Ar = Ph, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$ // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64, № 2. С. 159–164. DOI: 10.1134/S0044457X19020181.

21. Синтез и строение диметакрилата трифенилсурьмы / А.В. Гущин, Д.В. Шашкин, Л.К. Прыткова и др. // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81, № 3. С. 397–400. DOI: 10.1134/S107036321103008X.

22. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилвисмута // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56, № 10. С. 1644–1646. DOI: 10.1134/S003602361100202.

23. Синтез и структура бис[3-(2-фурил)акрилата] трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ и ди(мета-нитроциннамата) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-m})_2$ / А.А. Гусаковская, О.С. Калистратова, П.В. Андреев и др. // *Кристаллография.* 2018. Т. 63, № 2. С. 203–207. DOI: 10.7868/S0023476118020066.

24. Синтез и строение дикарбоксилатов три(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.

25. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth Bis(salicylate) / K. Feham, A. Benkadari, A. Chouaih et al. // *Cryst. Struct. Theory Appl.* 2013. V. 2. P. 28–33. DOI: 10.4236/csta.2013.21004

26. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(3-phenylprop-2-enoate) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // *Crystallogr. Rep.* 2015. Vol. 60. P. 517–520. DOI: 10.1134/S1063774515040057.

27. Синтез и строение бис(2-фениламинобензоата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, М.А. Казаков и др. // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54, № 7. С. 1156–1159. DOI: 10.1134/S0036023609070171.

28. Особенности строения дикарбоксилатов трифенилвисмута / В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко, Н.А. Николаева и др. // *Коорд. химия.* 2006. Т. 32, № 9. С. 672–679. DOI: 10.1134/S1070328406090041.

29. 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. DOI: 10.1134/S1070363210100117.

30. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.В. Кощеева // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66, № 10. С. 1407–1411. DOI: 10.31857/S0044457X21100160 .

31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кошечева Л.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3, \text{C}_6\text{HF}_4-2,3,4,5$) // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 758–762.
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-метилфенил)висмута // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 811–814. DOI: 10.1134/S1070363216050157.
33. R  ther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall – und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) // Z. anorg. allg. Chem. 1986. Vol. 539. P. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
34. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113, № 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
35. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
36. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
37. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mexev@mail.ru.

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, 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 11 марта 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220306

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI(META-TOLYL)BISMUTH BIS(2,5-DICHLOROBENZENESULFONATE) AND TRI(PARA-TOLYL)BISMUTH BIS(1-NAPHTHALENESULFONATE)

E.S. Mekhanoshina, mexev@mail.ru

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tri(*meta*-tolyl)bismuth with 2,5-dichlorobenzenesulfonic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in ether has led to tri(*meta*-tolyl)bismuth *bis*(2,5-dichlorobenzenesulfonate) (**1**) yielding 83%. Similarly, tri(*para*-tolyl)bismuth *bis*(1-naphthalenesulfonate) (**2**) has been obtained yielding 78%. Compounds **1** and **2** have also been synthesized by the reaction of triaryl bismuth with arenesulfonic acid in the presence of air oxygen yielding up to 20%. The X-ray structural analysis has been carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (CCD detector, Mo K_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K. Crystals **1** [$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_4\text{Bi}$, $M 934.45$; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 42.153(17)$, $b = 11.644(5)$, $c = 14.659(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00 \text{ deg.}$, $\beta = 102.73(2) \text{ deg.}$, $\gamma = 90.00 \text{ deg.}$; $V = 7018(5) \text{ \AA}^3$; crystal size $0.33 \times 0.28 \times 0.13 \text{ mm}^3$; index ranges $-65 \leq h \leq 65$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$; total reflections 90667; independent reflections 14068; $R_{\text{int}} = 0.0709$; $GOOF 0.997$; $R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0683$; residual electron density

(max/min) 1.41/–1.58 $e/\text{Å}^3$], and **2** [$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{S}_2\text{Bi}$, M 896.79; monoclinic syngony, space group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 17.624(14)$, $b = 11.898(6)$, $c = 20.118(12)$ Å; $\alpha = 90.00$ deg., $\beta = 99.17(4)$ deg., $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 4165(5)$ Å³; crystal size 0.5×0.46×0.27 mm³; index ranges $-31 \leq h \leq 22$, $-20 \leq k \leq 20$, $-35 \leq l \leq 36$; total reflections 91024; independent reflections 24316; $R_{\text{int}} = 0.2080$; $GOOF$ 1.059; $R_1 = 0.1083$, $wR_2 = 0.2566$; residual electron density (max/min) 7.23/–5.92 $e/\text{Å}^3$]. The bismuth atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination. The OBiO axial angles are 179.64(9) and 174.4(2) deg., respectively; the sums of the CBiC angles in the equatorial plane are 360 deg. The Bi–O bond lengths are 2.291(3), 2.297(3) Å, and 2.269(8), 2.272(7) Å; the intervals of variation in the Bi–C equatorial bond lengths are 2.176(4)–2.187(3) Å and 2.159(10)–2.214(8) Å. Structures **1** and **2** contain intramolecular contacts between the bismuth atoms and the oxygen atom of the sulfonate ligands. The Bi⋯O=C distances equal 3.309(3), 3.518(3) Å, and 3.355(14), 3.458(15), which is less than the sum of the Van der Waals radii of bismuth and oxygen (3.59 Å). Crystals **1** and **2** contain intermolecular contacts H⋯O (2.44–2.72 Å and 2.53–2.65 Å); intermolecular contacts Cl⋯H (2.81 Å) are present in crystals **1**. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2153155 (**1**), No. 2157446 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: tri(meta-tolyl)bismuth, tri(para-tolyl)bismuth, 2,5-dichlorobenzenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid, tert-butyl hydroperoxide, tri(meta-tolyl)bismuth bis(2,5-dichlorobenzenesulfonate), tri(para-tolyl)bismuth bis(1-naphthalenesulfonate), synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Tuck K.L., Andrews P.C. Stability and Toxicity of Tris-tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and Their Biological Activity Towards. *Leishmania Major*. *Dalton Trans.* 2015;44:18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.
2. Tiekink E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2002;42(3):217–224. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
3. Wang G.-C., Xiao J., Lu Y.-N., Xiao J., Lu Y.-N., Yu L., Song H.-B., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X., Wang H.-G. Synthesis, Characterization and *in vitro* Cytotoxicity Screening of Some Triaryl bismuth(V) Di(*N*-salicylidene)amino Carboxylates and the Crystal Structure of (2-HOC₆H₄CH=NCH₂CO₂)₂Bi(C₆H₅)₃. *Appl. Organomet. Chem.* 2005;19(1):113–117. DOI: 10.1002/aoc.749.
4. Cui L., Bi C., Fan Y., Li X., Meng X., Zhang N., Zhang Z. Synthesis, Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes. *Inorgan. Chim. Acta.* 2015;437(1):41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
5. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Song H.-B., Wang H.-G., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q. Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of Some Triaryl bismuth(V) Di(*N-p*-toluenesulfonyl) Aminoacetates and the Crystal Structure of (4-CH₃C₆H₄SO₂NHCH₂CO₂)₂Bi(C₆H₄Cl-4)₃. *Appl. Organomet. Chem.* 2004;18(4):187–190. DOI: 10.1002/aoc.609.
6. 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;47(3):971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
7. Goswami M., Ellern A., Pohl N.L.B. Bismuth(V)-Mediated Thioglycoside Activation. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013;52:8441–8445. DOI: 10.1002/anie.201304099.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Kharsika A.N., Lodochnikova O.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylbismuth Arenesulfonates. *Russ. Chem. Bulletin.* 1999;48(12):2325–2329. DOI: 10.1007/BF02498282.
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylbismuth Bis(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(3):317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(3-methylphenyl)bismuth Bis(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016;86(5):1073–1076. DOI: 10.1134/S1070363216050157.

11. Sharutin V.V., Sharutina O.K. *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth *Bis*(benzenesulfonate) Solvate with Toluene. Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61:975–978. DOI: 10.1134/S0036023616080155.
12. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of Ph_3Sb_2^+ and Ph_3Bi_2^+ : Beyond Pnictonium Cations. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014;53(13):3480–3483. DOI: 10.1002/anie.201310613.
13. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46:663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. 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.
16. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
17. Cambridge Crystallographic Data Center. 2019. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri-*meta*-tolylbismuth Dicarboxylates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014;58(12):1470–1474. DOI: 10.1134/S003602361401015X.
19. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Gatilov Yu.V., Adonin N.A., Starchenko V.F. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(fluorobenzoates). *Russ. J. Coord. Chem.* 2003;29:462–467. DOI: 10.1023/A:1024770728113.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Triaryl bismuth Dicarboxylates $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, Ar = *p*-Tol, R = CH_2Cl ; Ar = Ph, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019;64:196–200. DOI: 10.1134/S0036023619020189.
21. 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;81(3):493–497. DOI: 10.1134/S107036321103008X.
22. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011;56:1565–1569. DOI: 10.1134/S0036023611100202.
23. Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure 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 $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-m)_2$. *J. Appl. Cryst.* 2018;63(2):186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Y.R. *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxylates $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br-5})(\text{MeO-2}))_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CHal}_3]_2$ (Hal = F, Cl): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(8):1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.
25. Feham K., Benkadari A., Chouaih A., Miloudi A., Boyer G., Abed D.E. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth *Bis*(salicylate). *Cryst. Struct. Theory Appl.* 2013;2:28–33. DOI: 10.4236/csta.2013.21004.
26. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(3-phenylprop-2-enoate). *Crystallogr. Rep.* 2015;60:517–520. DOI: 10.1134/S1063774515040057.
27. Sharutin V.V., Egorova I.V., Kazakov M.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(2-phenylaminobenzoate). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009;54(7):1095–1098. DOI: 10.1134/S0036023609070171.
28. Sharutin V.V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Structures of Triphenylbismuth Dicarboxylates. *Russ. J. Coord. Chem.* 2006;32(9):644–651. DOI: 10.1134/S1070328406090041.
29. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.* 2010;80:1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.

30. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Koshcheeva L.V. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2, C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5, C}\equiv\text{CPh}$). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(10):1407–1411. DOI: 10.31857/S0044457X21100160.
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Koshcheeva L.V. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3, C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3, C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,4,5}$). *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(5):758–762.
32. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(3-methylphenyl)bismuth *Bis*(3,4-dimethylbenzenesulfonate). *Russ. J. Gen. Chem.* 2016;86(5):1073–1076. DOI: 10.1134/S1070363216050157.
33. Rütger R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall – und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$). *Z. anorg. allg. Chem.* 1986;539:110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
34. 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;113(19):5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
35. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials.* Moscow, MSU Publ. 2012. 54 p.
36. Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook.* Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ. 2007. 54 p.
37. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.

Received 11 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. Синтез и строение бис(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(мета-толил)висмута и бис(1-нафталинсульфоната) три(пара-толил)висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51–61. DOI: 10.14529/chem220306

FOR CITATION

Mekhanoshina E.S., Rybakova A.V., Sharutin V.V. Synthesis and structure of tri(*meta*-tolyl)bismuth bis(2,5-dichlorobenzenesulfonate) and tri(*para*-tolyl)bismuth bis(1-naphthalenesulfonate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):51–61. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220306

СПОСОБ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ ИЗ ХЛОРИДОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием хлоридов цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония с азотной кислотой синтезированы комплексы фосфора $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) соответственно. Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, нитрат цианометилтрифенилфосфония (**1**) $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, $M = 364,33$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 8,261(9)$ Å, $b = 23,05(2)$ Å, $c = 10,628(10)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 111,32(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 1886(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,283$ г/см³; $\mu = 0,167$ мм⁻¹; $F(000) = 760,0$; обл. сбора по 2θ : $6,46\text{--}56,7^\circ$; $-11 \leq h \leq 11$, $-30 \leq k \leq 30$, $-14 \leq l \leq 14$; всего отражений 41975; независимых отражений 4673 ($R_{\text{int}} = 0,0607$); GOOF = 1,021; R-фактор 4,97 %] имеет ионное строение и состоит из цианометилтрифенилфосфониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы СРС варьируются в пределах $107,17(10)\text{--}110,59(11)^\circ$; расстояния Р–С составляют $1,792(2)\text{--}1,820(2)$ Å) и плоского тригонального нитрат-аниона (сумма углов ONO равна $359,99^\circ$). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена межкатионными водородными связями С–Н \cdots О–NO₂ ($2,25\text{--}2,57$ Å), а также слабыми контактами С–Н \cdots NO₃ ($2,68$ Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2155177; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: нитраты органилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Интерес к фосфорорганическим соединениям (ФОС) обусловлен потенциалом их применения в самых различных областях деятельности человека. ФОС широко используются в качестве смазочных материалов, топливных присадок, антипиренов, пластификаторов, фармацевтических препаратов, реагентов в органическом синтезе; некоторые ФОС обладают свойствами инсектицидов, гербицидов или нервнопаралитических агентов [1–3]. Одними из наиболее исследованных производных ФОС являются комплексы тетраорганилфосфония $[\text{R}_4\text{P}]\text{X}$ (где R – одинаковые или отличающиеся заместители), получаемые алкилированием/арилированием органофосфинов, а также по реакции соответствующих пентаорганилфосфорных прекурсоров с различными агентами (минеральные кислоты, восстановители) [4, 5]. Важнейшей областью применения солей фосфония можно считать получение из них фосфорных илидов, используемых для синтеза алкенов заданного строения, кроме того, данные соединения широко применяются в качестве объемных катионов для стабилизации различных анионов [6–8], а также в качестве ионных жидкостей [9], межфазных катализаторов [10] и антипиренов [11].

Тем не менее, несмотря на значительный объем накопленных экспериментальных данных по тетраорганилфосфониевым солям, кристаллическое строение и основные физико-химические характеристики нитратных производных $[\text{R}_4\text{P}]\text{NO}_3$ известны для достаточно небольшого числа примеров [12–17]. С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе нами описан синтез нитратов цианометил- (**1**) и ацетонилтрифенилфосфония (**2**). Для комплекса **1** приведены результаты рентгеноструктурного исследования, а также рассмотрены основные особенности строения.

Экспериментальная часть

Синтез нитрата цианометилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**). К раствору 100 мг (0,30 ммоль) хлорида цианометилтрифенилфосфония в воде прибавляли при перемешивании 1 мл азотной кислоты (р-р). Фильтровали раствор от выпавшего в осадок хлорида серебра. После испарения воды из фильтрата получили 101 мг (93 %) бесцветных кристаллов комплекса **1** с т. пл. 182 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3063, 3030, 2997, 2832, 2787, 2247, 1746, 1487, 1441, 1402, 1383, 1329, 1198, 1163, 1113, 995, 839, 826, 777, 756, 743, 719, 687, 552, 503, 459, 438.

Соединение **2** получали по аналогичной методике.

Нитрат ацетонилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) – бесцветные кристаллы, выход 96 %, т. пл. 161 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3049, 3022, 2905, 2860, 2367, 1721, 1585, 1485, 1437, 1385, 1337, 1192, 1159, 1109, 1028, 995, 934, 845, 829, 795, 783, 748, 716, 691, 615, 505, 496, 446, 409.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. 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 структуры **1**

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$
M	364,33
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a , Å	8,261(9)
b , Å	23,05(2)
c , Å	10,628(10)
α , град.	90,00
β , град.	111,32(7)
γ , град.	90,00
V , Å^3	1886(3)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,283
μ , мм^{-1}	0,167
$F(000)$	760,0
Форма кристалла (размер, мм)	$0,43 \times 0,19 \times 0,1$
Область сбора данных по 2θ , град.	6,46–56,7
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11, -30 \leq k \leq 30, -14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	41975
Независимых отражений (R_{int})	4673 (0,0607)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4673
Переменных уточнения	235
GOOF	1,021
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0497, wR_2 = 0,1183$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0818, wR_2 = 0,1347$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	–0,29/0,31

Длины связей и валентные углы в структуре 1

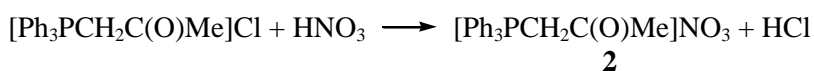
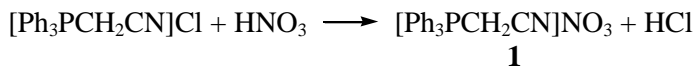
Связь d , Å		Угол ω , град.	
P(1)–C(1)	1,792(2)	C(1)P(1)C(7)	107,17(10)
P(1)–C(11)	1,796(2)	C(1)P(1)C(11)	110,49(11)
P(1)–C(21)	1,800(3)	C(1)P(1)C(21)	110,59(11)
P(1)–C(7)	1,820(2)	C(11)P(1)C(7)	109,85(11)
C(7)–C(8)	1,459(3)	C(11)P(1)C(21)	109,79(12)
C(8)–N(2)	1,138(3)	C(21)P(1)C(7)	108,90(11)
N(1)–O(1)	1,229(3)	O(1)N(1)O(2)	120,3(2)
N(1)–O(2)	1,244(3)	O(1)N(1)O(3)	119,8(2)
N(1)–O(3)	1,233(3)	O(2)N(1)O(3)	119,9(2)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2155177; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Известно, что реакции обмена галогенид-аниона в галогенидах органилтрифенилфосфония используются для получения комплексов платины, золота и серебра [6, 21, 22]. Интересный случай замещения галогенид-аниона на остаток более сильной кислоты описан авторами работы [23], в которой описываются реакции галогенидов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде, приводящие к образованию аренсульфонатов органилтрифенилфосфония.

В продолжение исследований в области реакций замещения галогенид-аниона в производных фосфора $[\text{Ph}_3\text{PR}]\text{Hal}$ нами получены нитраты цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**):



ИК-спектры полученных соединений содержат характерные для органилтрифенилфосфониевых солей полосы поглощения колебаний связей P–C_{Ph} в областях 1450–1435 см⁻¹ и 1005–995 см⁻¹: 1441, 995 (**1**) и 1437, 995 (**2**) см⁻¹. В ИК-спектре комплекса **1** наблюдается полоса валентных колебаний связи C≡N при 2247 см⁻¹; в свою очередь, ИК-спектр комплекса **2** содержит интенсивную полосу поглощения валентных колебаний связи C=O при 1720 см⁻¹. Кроме того, спектры обоих комплексов содержат достаточно интенсивные полосы поглощения при 1329 и 1337 см⁻¹, вероятно, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям N–O связи аниона NO₃⁻. В ИК-спектре соединения **1** также наблюдается слабоинтенсивная полоса поглощения при 1746 см⁻¹, что характерно для валентных колебаний N=O свободных нитратных анионов; в спектре продукта **2** аналогичная область перекрыта сильной полосой поглощения карбонильной группы. Среди прочих ИК-спектры обоих комплексов содержат типичные полосы поглощения в интервалах 3086–2997 (**1**), 3090–2994 (**2**) см⁻¹ и 2832–2787 (**1**), 2905–2860 (**2**) см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связей C–H_{Ar} и C–H_{Alk} соответственно [24, 25].

В то время как структура нитрата **1** была доказана нами впервые, кристаллическое строение продукта **2**, определенное с низким значением R-фактора, уже было описано ранее [14], и поэтому не будет обсуждаться в данной работе.

Комплекс **1**, по данным РСА, состоит из слабо искаженного тетраэдрического цианометилтрифенилфосфониевого катиона и плоского тригонального нитратного аниона (рис. 1). Углы CPC в катионе изменяются в интервале 107,17(10)–110,59(11)°; сумма углов ONO в нитрат-анионе

составляет $359,99^\circ$. Длины связей P–C варьируются от $1,792(2)$ Å до $1,820(2)$ Å и не превышают суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и sp^3 -гибризованного углерода ($1,88$ Å [26]).

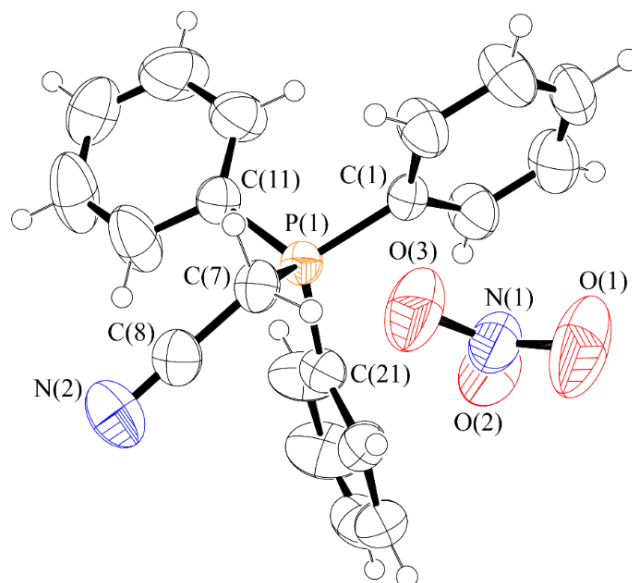


Рис. 1. Строение нитрата $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (1)

Пространственная организация нитрата **1** в основном обусловлена водородными связями C–H \cdots O–NO₂ (рис. 2), длины которых варьируются в интервале $2,25$ – $2,57$ Å и не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (H \cdots O $2,62$ Å [27]).

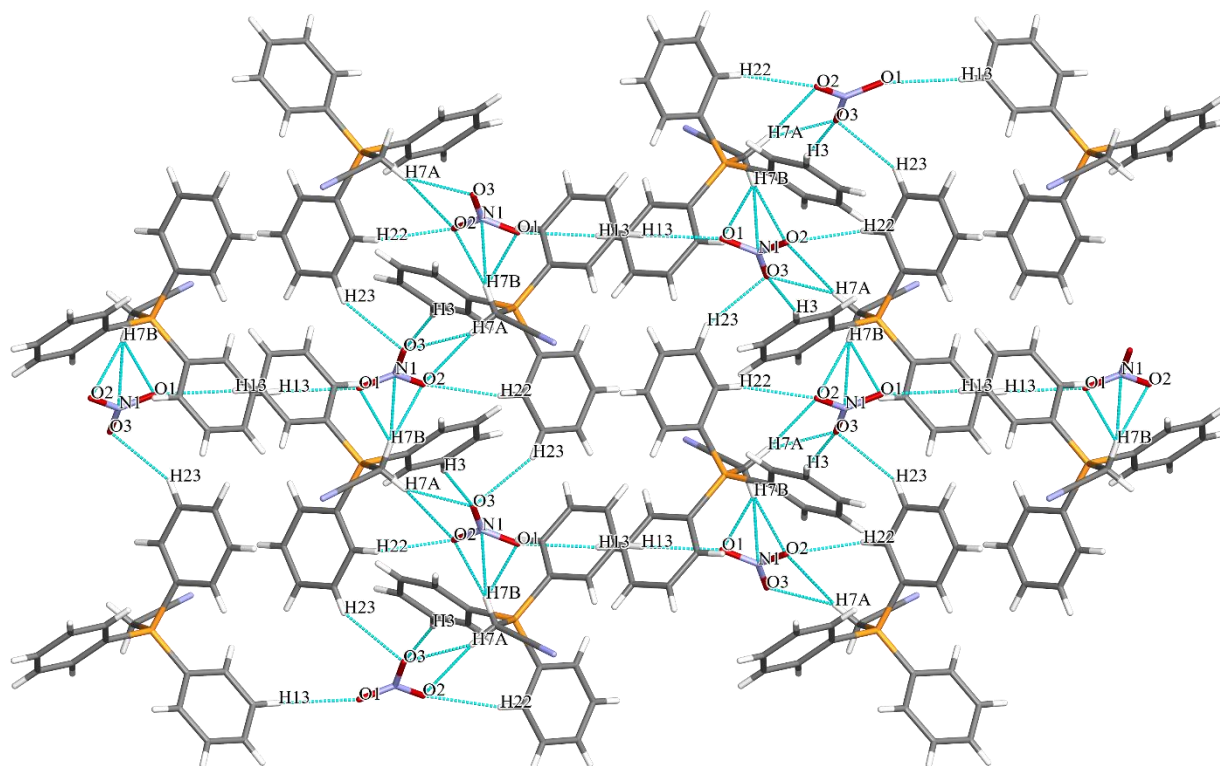


Рис. 2. Структурная организация в кристалле **1** (проекция вдоль оси *a*)

Стоит отметить, что катионы и анионы в кристалле **1** достаточно плотно упакованы, в результате чего некоторые расстояния (H)C \cdots O–NO₂ (донор \cdots акцептор) имеют достаточно малую

Химия элементоорганических соединений

длину, не превышающую сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода и кислорода ($C\cdots O$ 3,22 Å [27]). Также примечательно, что CN-группа алкильного радикала катиона фосфония не принимает участия в коротких межмолекулярных контактах. Единственным азотсодержащим межмолекулярным контактом является $C-H\cdots NO_3$, составляющий 2,68 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота ($H\cdots O$ 2,65 Å [27]). Дополнительные сведения по водородным взаимодействиям представлены в табл. 3.

Таблица 3

Геометрические параметры водородных связей в кристалле 1

$D-H\cdots A$	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	$D-H\cdots A$, град.
C(3)-H(3) \cdots O(3)	2,42	3,29	156,27
C(7)-H(7A) \cdots O(3)	2,32	3,21	151,41
C(7)-H(7A) \cdots O(2)	2,52	3,21	151,91
C(7)-H(7B) \cdots O(2)	2,25	3,21	171,45
C(7)-H(7B) \cdots O(1)	2,47	3,22	133,77
C(13)-H(13) \cdots O(1)	2,57	3,42	153,26
C(22)-H(22) \cdots O(2)	2,49	3,30	145,08
C(23)-H(23) \cdots O(3)	2,50	3,35	151,35
C(7)-H(7B) \cdots N(2)	2,68	3,60	158,91

Заключение

Таким образом, нами получены нитратные соли цианометил- (1) и ацетонилтрифенилфосфония (2); строение нитрата 1 впервые изучено методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, соединение 1 состоит из слабо искаженных тетраэдрических цианометилтрифенилфосфониевых катионов и плоских тригональных нитрат-анионов. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 1 представлены водородными связями $C-H\cdots O-NO_2$ и слабыми контактами $C-H\cdots NO_3$.

Литература

1. Richardson R.J., Makhaeva G.F. Organophosphorus Compounds // Encyclopedia of Toxicology: 3rd Ed. San Diego: Academic Press Inc., 2014. P. 714–719. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00173-1.
2. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. by M. Peruzzini, L. Gonsalvi / New York: Springer, 2011. 470 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3817-3.
3. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina, T.I. Zinovjeva, V.V. Sharutin // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 99, no. 1. P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 3: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, ed. by F.R. Hartley / New York: John Wiley & Sons, 1994. 442 p. DOI: 10.1002/047003436X.
5. Зыкова А.Р. Синтез и строение арильных соединений фосфора // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5–50. DOI: 10.14529/chem200401.
6. Синтез и строение комплексов платины с хлоридами органилтрифенилфосфония и ДМСО / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов, А.Р. Ткачева // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165–1170. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X.
7. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L. 1,3,5-Tri(iodoethynyl)-2,4,6-trifluorobenzene: Halogen-Bonded Frameworks and NMR Spectroscopic Analysis // Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2017. Vol. 73, no. 2. P. 153–162. DOI: 10.1107/S2052520617000944.
8. Diop M.B., Diop L., Oliver A.G. Acetonilyltriphenylphosphonium 2,3,5-Triphenyltetrazolium Tetrachloridocuprate(II) // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2018. Vol. 74, no. 1. P. 69–71. DOI: 10.1107/S205698901701800X.
9. Macarie L., Simulescu V., Iliu G. Phosphonium-Based Ionic Liquids Used as Reagents or Catalysts // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4, no. 32. P. 9285–9299. DOI: 10.1002/slct.201901712.
10. Liu S., Kumatabara Y., Shirakawa S. Chiral Quaternary Phosphonium Salts as Phase-Transfer Catalysts for Environmentally Benign Asymmetric Transformations // Green Chem. 2016. Vol. 18, № 2. P. 331–341. DOI: 10.1039/C5GC02692J.

11. Weil E.D., Levchik S.V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles // J. Fire Sci. 2008. Vol. 26, no. 3. P. 243–281. DOI: 10.1177/0734904108089485.
12. Effect of Anions on the Solid-State Interplay of Symmetric and Unsymmetric Phosphonium Cations / I. Ling, B.W. Skelton, A.N. Sobolev, Y. Alias, Z.C. Khor, C.L. Raston // New J. Chem. 2020. Vol. 44, no. 25. P. 10220–10228. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
13. Understanding the Structural Properties of *p*-Xylylenebis(triphenylphosphonium) Cation Under Different pH and Anion Conditions / I. Ling, A.N. Sobolev, B.W. Skelton, C.L. Raston // Cryst. Eng. Comm. 2020. Vol. 22, no. 44. P. 7704–7715. DOI: 10.1039/D0CE01274B.
14. Acetyltriphenylphosphonium Nitrate / T. Diop, L. Diop, M. Kučeráková, M. Dušek // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2013. Vol. 69, no. 2. P. o303–o303. DOI: 10.1107/S1600536813002110.
15. Neumüller B., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiF}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. Vol. 634, no. 14. P. 2567–2571. DOI: 10.1002/zaac.200800357
16. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Goeta A.E. Triphenyl(benzoylmethyl)phosphonium Nitrate: a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Network // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2002. Vol. 58, no. 8. P. o807–o809. DOI: 10.1107/S1600536802011431.
17. Li S.-L., Mark T.C.W. Molecular Structures of Some Tertiary Phosphine Betaines in Their Crystalline Adducts // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 384, no. 2–3. P. 135–148. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09348-9.
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, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Попкова М.А., Шарутин В.В. Синтез и строение дицианоаурата цианометилтрифенилфосфония и дицианоаргентата бензилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110–119. DOI: 10.14529/chem210409
22. Синтез и строение дицианодииодоауратов тетра(*пара*-толил)сурьмы $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ и алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, О.С. Ельцов // Коорд. химия. 2020. Vol. 46, № 9. С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Синтез и строение органосульфонов органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, R = Ph, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41–51. DOI: 10.14529/chem220205.
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.
25. Lever A.B.P., Mantovani E., Ramaswamy B.S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal–Nitrate Interaction // Can. J. Chem. 1971. Vol. 49, no. 11. P. 1957–1964. DOI: 10.1139/v71-315.
26. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez // Dalton Trans. 2008. no. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, no.19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepher56@gmail.com.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 4 мая 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220307

METHOD FOR SYNTHESIS OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM NITRATES FROM ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM CHLORIDES AND NITRIC ACID

D.P. Shevchenko, *Shepher56@gmail.com*

V.V. Sharutin, *sharutin50@mail.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By the interaction of cyanomethyl- and acetyltriphenylphosphonium chlorides with nitric acid the $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) phosphorus complexes were obtained, respectively. The obtained compounds were characterized by the IR spectroscopy method. Crystal structure of compound **1** was determined by the X-ray diffraction (XRD) analysis. According to the XRD data, cyanomethyltriphenylphosphonium nitrate (**1**) $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}]$, $M = 364.33$; monoclinic crystal system, $P2_1/n$ space group; cell parameters: $a = 8.261(9)$ Å, $b = 23.05(2)$ Å, $c = 10.628(10)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.32(7)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1886(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho(\text{calc.}) = 1.283$ g/cm³; $\mu = 0.167$ mm⁻¹; $F(000) = 760.0$; $2\theta_{\text{max}} = 6.46\text{--}56.7^\circ$; $-11 \leq h \leq 11$, $-30 \leq k \leq 30$, $-14 \leq l \leq 14$; reflections collected 41975; independent reflections 4673 ($R_{\text{int}} = 0.0607$); GOOF = 1.021; R -factor 4.97 %] has an ionic structure and consists of cyanomethyltriphenylphosphonium cation (slightly distorted coordination of the phosphorus atom; the CPC angles vary in the range $107.17(10)\text{--}110.59(11)^\circ$; the P–C distances vary within $1.792(2)\text{--}1.820(2)$ Å) and nitrate anion (square trigonal geometry; the sum of the ONO angles equals 359.99°). The structural organization in crystal **1** is caused by the interionic C–H \cdots O–NO₂ hydrogen bonds ($2.25\text{--}2.57$ Å) of various strength and by the weak C–H \cdots NO₃ contacts (2.68 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** are deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2155177) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: tetraorganylphosphonium nitrates, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Richardson R.J., Makhaeva G.F. Organophosphorus Compounds. Encyclopedia of Toxicology: 3rd Ed., ed. by P. Wexler. San Diego, Academic Press Inc. 2014:714–719. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00173-1.
2. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. by M. Peruzzini, L. Gonsalvi. New York, Springer. 2011. 470 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3817-3.
3. 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. Organomet. Chem.* 1975;99(1):93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 3: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, ed. by F.R. Hartley. New York, John Wiley & Sons. 1994. 442 p. DOI: 10.1002/047003436X.
5. Zykova A.R. Synthesis and Structure of Aryl Phosphorus Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(4):5–50. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem200401.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Tkacheva A.R. Synthesis and Structure of Platinum Complexes with Organyltriphenylphosphonium Chlorides and DMSO. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018;88(7):1456–1461. DOI: 10.1134/S1070363218070174.

7. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L. 1,3,5-Tri(iodoethynyl)-2,4,6-trifluorobenzene: Halogen-Bonded Frameworks and NMR Spectroscopic Analysis. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2017;73(2):153–162. DOI: 10.1107/S2052520617000944.
8. Diop M.B., Diop L., Oliver A.G. Acetyltriphenylphosphonium 2,3,5-Triphenyltetrazolium Tetrachloridocuprate(II). *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2018;74(1):69–71. DOI: 10.1107/S205698901701800X
9. Macarie L., Simulescu V., Iliu G. Phosphonium-Based Ionic Liquids Used as Reagents or Catalysts. *Chemistry Select.* 2019;4(32):9285–9299. DOI: 10.1002/slct.201901712.
10. Liu S., Kumatabara Y., Shirakawa S. Chiral Quaternary Phosphonium Salts as Phase-Transfer Catalysts for Environmentally Benign Asymmetric Transformations. *Green Chem.* 2016;18(2):331–341. DOI: 10.1039/C5GC02692J.
11. Weil E.D., Levchik S.V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles. *J. Fire Sci.* 2008;26(3):243–281. DOI: 10.1177/0734904108089485.
12. Ling I., Skelton B.W., Sobolev A.N., Alias Y., Khor Z.C., Raston C.L. Effect of Anions on the Solid-State Interplay of Symmetric and Unsymmetric Phosphonium Cations. *New J. Chem.* 2020;44(25):10220–10228. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
13. Ling I., Sobolev A.N., Skelton B.W., Raston C.L. Understanding the Structural Properties of *p*-Xylylenebis(triphenylphosphonium) Cation Under Different pH and Anion Conditions. *CrystEngComm.* 2020;22(44):7704–7715. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
14. Diop T., Diop L., Kučeráková M., Dušek M. Acetyltriphenylphosphonium Nitrate. *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2013;69(2):o303–o303. DOI: 10.1107/S1600536813002110.
15. Neumüller B., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiF}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008;634(14):2567–2571. DOI: 10.1002/zaac.200800357.
16. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Goeta A.E. Triphenyl(benzoylmethyl)phosphonium Nitrate: a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Network. *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2002;58(8):o807–o809. DOI: 10.1107/S1600536802011431.
17. Li S.-L., Mark T.C.W. Molecular Structures of Some Tertiary Phosphine Betaines in Their Crystalline Adducts. *J. Mol. Struct.* 1996;384(2–3):135–148. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09348-9.
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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Popkova M.A., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Cyanomethyltriphenylphosphonium Dicyanoargentate and Benzyltriphenylphosphonium Dicyanoargentate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021;13(4):110–119. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem210409.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Tetra(*para*-tolyl)antimony Dicyanodiodoaurate $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ and Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodiodoaurates $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN . *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(9):631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Organosulfonates $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, R = Ph, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{-2}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(2):41–51. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem220205.
24. Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opređenje stroeniya organičeskikh soedinenij. Tablitsy spektralnykh dannyxh* [Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data]. Moscow, «Mir», 2006. 440 p.
25. Lever A.B.P., Mantovani E., Ramaswamy B.S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal–Nitrate Interaction. *Can. J. Chem.* 1971;49(11):1957–1964. DOI: 10.1139/v71-315

Химия элементоорганических соединений

26. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;(21):2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J

27. 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;113(19):5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 4 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко Д.П., Шарутин В.В. Способ синтеза нитратов органилтрифенилфосфония из хлоридов органилтрифенилфосфония и азотной кислоты // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62–70. DOI: 10.14529/chem220307

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Method for synthesis of organyltriphenylphosphonium nitrates from organyltriphenylphosphonium chlorides and nitric acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):62–70. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220307

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-} \cdot 2 \text{ DMSO}$
и $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]^-$

В.С. Сенчури, **В.С. Васильева**, **Е.М. Крынина**, **А.А. Старцева**
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дибромида палладия с бромидом аллил-, 2-гидроксibenзил- и цикло-гексилтрифенилфосфония (2:1 мольн.) с последующей перекристаллизацией продуктов реакций из ацетонитрила, диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида соответственно синтезированы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2]^+[\text{PdBr}_4]^{2-} \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**2**) и $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]^-$ (**3**). По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристаллов **1** $[\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{P}_2\text{Pd}]$, $M 1032,72$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,19(5)$, $b = 10,35(5)$, $c = 10,90(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 78,1(5)$ град., $\beta = 76,0(2)$ град., $\gamma = 75,6(2)$ град.; $V = 1067(9) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,28 \times 0,27 \times 0,17 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-10 \leq l \leq 10$; всего отражений 6954; независимых отражений 2198; $R_{\text{int}} 0,0631$; $GOOF 1,028$; $R_1 = 0,0648$, $wR_2 = 0,1525$; остаточная электронная плотность $1,54/-1,02 \text{ e/\AA}^3$, **2** $[\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{PdS}_2]$, $M 1321,08$; сингония ромбическая, группа симметрии $Pbca$; параметры ячейки: $a = 14,976(15)$, $b = 15,315(17)$, $c = 24,97(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град.; $V = 5727(10) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,27 \times 0,25 \times 0,11 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-17 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq 16$, $-28 \leq l \leq 28$; всего отражений 87312; независимых отражений 4238; $R_{\text{int}} 0,0826$; $GOOF 1,119$; $R_1 = 0,0475$, $wR_2 = 0,0981$; остаточная электронная плотность $0,80/-0,38 \text{ e/\AA}^3$ и **3** $[\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_3\text{OPPdS}]$, $M 797,73$; сингония ромбическая, группа симметрии $P2_12_12_1$; параметры ячейки: $a = 13,534(9)$, $b = 13,547(9)$, $c = 16,907(12) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град.; $V = 3100(4) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,55 \times 0,37 \times 0,33 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 33931; независимых отражений 3559; $R_{\text{int}} 0,0446$; $GOOF 1,117$; $R_1 = 0,0334$, $wR_2 = 0,0783$; остаточная электронная плотность $0,68/-0,64 \text{ e/\AA}^3$ атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС $(106,9(7)-111,9(9)^\circ$, $106,1(3)-111,2(3)^\circ$ и $104,7(4)-113,8(4)^\circ$, длины связей P–C составляют $1,795(15)-1,862(18) \text{ \AA}$, $1,767(7)-1,853(6) \text{ \AA}$, $1,799(10)-1,802(9) \text{ \AA}$ соответственно. В моноядерных плоскокватратных анионах $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ **1**, **2** *транс*- и *цис*-углы BrPdBr равны 180 и $88,3(4)^\circ$, $91,7(4)^\circ$ и $86,69(8)^\circ$, $93,31(8)^\circ$; в $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-\text{S})]^-$ комплекса **3** углы BrPdBr-*транс* $177,29(6)^\circ$, SPdBr-*транс* $177,54(9)^\circ$, BrPdBr-*цис* $(90,07(7), 90,15(7)^\circ)$, SPdBr-*цис* $(88,26(10), 91,43(11)^\circ)$. Длины связей Pd–Br в **1–3** составляют $2,442(11)$, $2,463(9) \text{ \AA}$, $2,4217(17)$, $2,4407(16) \text{ \AA}$ и $2,4243(19)-2,4471(18) \text{ \AA}$. Диэтилсульфоксидный лиганд в **3** координируется с атомом Pd посредством атома серы, длина связи Pd–S равна $2,263(3) \text{ \AA}$.

Структурная организация в кристаллах обусловлена межмолекулярными водородными связями H \cdots Br $2,93-3,00 \text{ \AA}$ (**1**), $2,85-2,97 \text{ \AA}$ (**2**), $2,85-2,91 \text{ \AA}$ (**3**), а также H \cdots O $2,47 \text{ \AA}$ в (**3**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1–3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1990748 (**1**), 1898992 (**2**), 1898989 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дибромид палладия, бромид органилтрифенилфосфония, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные соединения палладия находят широкое применение в качестве высокоэффективных катализаторов [1–11], как и ионные комплексы с анионом $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO}-\text{S})]^-$ [12–14]. Мно-

Неорганическая химия

гочисленные структурно охарактеризованные ионные галогенсодержащие комплексы палладия в основном представлены моноядерными $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ и $\text{PdHal}_3(\text{dmsO}-S)^-$, где $\text{Hal} = \text{Cl}$ [12–17], Br [18–21] и в меньшей степени биядерными $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$ $\text{Hal} = \text{Br}$ [19–21], I [22] анионами. Изучение влияния растворителей, таких как ацетонитрил, *N,N*-диметилформамид и диметилсульфоксид, на дизайн Pd,Br-содержащих анионов обсуждалось в работах [19–21].

В настоящей работе описаны особенности синтеза ионных фосфониевых комплексов, содержащих бромопалладат(II)-анионы различного строения и рассмотрено влияние растворителей, таких как ацетонитрил, диметил- и диэтилсульфоксид, на дизайн Pd,Br-содержащих анионов.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$ (1). В 2 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0,15 г бромид палладия (II) (0,56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0,43 г (1,12 ммоль) бромида аллилтрифенилфосфония в 20 мл горячей воды. Наблюдалось образование осадка коричневого цвета, который отфильтровывали, сушили и растворяли в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя получили 0,53 г (91 %) красно-коричневых кристаллов **1** с т. разл. 156 °С. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3049, 3015, 2974, 2889, 2859, 1584, 1481, 1435, 1314, 1184, 1161, 1111, 995, 924, 827, 750, 719, 691, 602, 540, 519, 503.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2]_2^+[\text{PdBr}_4]^{2-} \cdot 2 \text{ DMSO}$ (2) выполняли по методике, аналогичной для комплекса **1**, исходя из бромида палладия (II) 0,15 г (0,56 ммоль) и бромида 2-гидроксибензилтрифенилфосфония 0,50 г (1,12 ммоль) с последующей перекристаллизацией осадка из диметилсульфоксида. Соединение **2**: кристаллы коричневого цвета, т. разл. 166 °С, выход 0,63 г (85 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3327, 3057, 2993, 2955, 2878, 1587, 1503, 1483, 1456, 1437, 1279, 1113, 997, 864, 826, 775, 746, 718, 689, 519, 501, 492.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-S)]^-$ (3) выполняли по методике, аналогичной для комплекса **1**, исходя из бромида палладия (II) 0,15 г (0,56 ммоль) и бромида циклогексилтрифенилфосфония 0,48 г (1,12 ммоль) с последующей перекристаллизацией осадка из диэтилсульфоксида. Соединение **3**: кристаллы коричневого цвета, т. разл. 140 °С, выход 0,34 г (76 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3073, 3051, 3032, 2928, 2860, 1585, 1483, 1439, 1384, 1327, 1269, 1188, 1107, 1074, 995, 885, 851, 787, 764, 746, 723, 691, 544, 527, 517, 469.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1–3** проведен 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 [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [24] OLEX2 [25] Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–3**

Параметр	Соединение		
	1	2	3
Формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{P}_2\text{Pd}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{PdS}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_3\text{OPPdS}$
<i>M</i>	1032,72	1321,08	797,73
<i>T</i> , К	293	293	293
Сингония	триклинная	ромбическая	ромбическая
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>P2_12_12_1</i>
<i>a</i> , Å	10,19(5)	14,976(15)	13,534(9)
<i>b</i> , Å	10,35(5)	15,315(17)	13,547(9)
<i>c</i> , Å	10,90(5)	24,97(2)	16,907(12)

Окончание табл. 1

Параметр	Соединение		
	1	2	3
$\alpha, ^\circ$	78,1(5)	90	90
$\beta, ^\circ$	76,0(2)	90	90
$\gamma, ^\circ$	75,6(2)	90	90
$V, \text{Å}^3$	1067(9)	5727(10)	3100(4)
Z	1	4	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,607	1,532	1,709
$\mu, \text{мм}^{-1}$	4,282	3,285	4,604
$F(000)$	508,0	2640,0	1576,0
Размер кристалла, мм	0,28 × 0,27 × 0,17	0,27 × 0,25 × 0,11	0,55 × 0,37 × 0,33
Область сбора данных по θ , град.	3,898 – 50	5,564 – 47,946	6,02 – 43,136
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-10 \leq l \leq 10$	$-17 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq 16$, $-28 \leq l \leq 28$	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	6954	87312	33931
Независимых отражений	2198	4238	3559
R_{int}	0,0631	0,0826	0,0446
Переменных уточнения	223	311	319
GOOF	1,028	1,119	1,117
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0648$, $wR_2 = 0,1525$	$R_1 = 0,0475$, $wR_2 = 0,0981$	$R_1 = 0,0334$, $wR_2 = 0,0783$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0992$, $wR_2 = 0,1810$	$R_1 = 0,0807$, $wR_2 = 0,1110$	$R_1 = 0,0351$, $wR_2 = 0,0796$
Остаточная электрон- ная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	1.54/-1,02	0,80/-0,38	0,68/-0,64

Таблица 2

Длины связей и валентные углы для соединений 1–3

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град.
1			
Pd(1)–Br(1)	2,463(9)	Br(1)Pd(1)Br(1a)	180,0
Pd(1)–Br(2)	2,442(11)	Br(2)Pd(1)Br(2a)	180,00(9)
P(1)–C(1)	1,816(16)	Br(1)Pd(1)Br(2)	91,7(4)
P(1)–C(7)	1,826(19)	Br(1)Pd(1)Br(2a)	88,3(4)
P(1)–C(11)	1,795(15)	C(11)P(1)C(21)	106,9(7)
P(1)–C(21)	1,862(18)	C(7)P(1)C(21)	111,9(9)
Преобразование симметрии: а) 2–X, –Y, –Z			
2			
Pd(1)–Br(1)	2,4217(17)	Br(1)Pd(1)Br(1a)	180,00(3)
Pd(1)–Br(2)	2,4407(16)	Br(2)Pd(1)Br(2a)	180,0
P(1)–C(1)	1,790(4)	Br(1)Pd(1)Br(2)	93,31(8)
P(1)–C(11)	1,767(7)	Br(1)Pd(1)Br(2a)	86,69(8)
P(1)–C(21)	1,783(7)	C(11)P(1)C(21)	106,1(3)

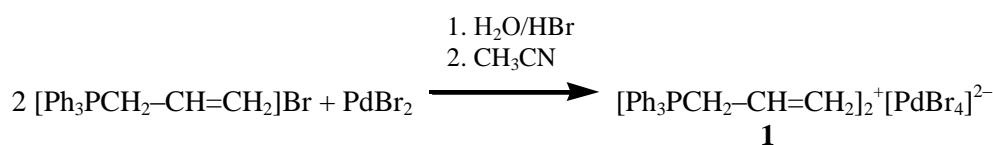
Связь	d, Å	Угол	ω, град.
P(1)–C(37)	1,853(6)	C(1)P(1)C(37)	111,2(3)
S(1)–O(2)	1,608(12)		
Преобразование симметрии: а) 1–X, 1–Y, –Z			
3			
Pd(1)–Br(1)	2,4243(19)	Br(1)Pd(1)Br(3)	177,29(6)
Pd(1)–Br(2)	2,4471(18)	S(1)Pd(1)Br(2)	177,54(9)
Pd(1)–Br(3)	2,4278(19)	Br(1)Pd(1)Br(2)	90,15(7)
Pd(1)–S(1)	2,263(3)	Br(2)Pd(1)Br(3)	90,07(7)
S(1)–O(1)	1,525(15)	S(1)Pd(1)Br(1)	91,43(11)
P(1)–C(1)	1,799(10)	S(1)Pd(1)Br(3)	88,26(10)
P(1)–C(11)	1,802(5)	C(11)P(1)C(31)	104,7(4)
P(1)–C(21)	1,802(9)	C(1)P(1)C(11)	113,8(4)
P(1)–C(31)	1,801(10)		

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1990748 для **1**, № 1898992 для **2** и № 1898989 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

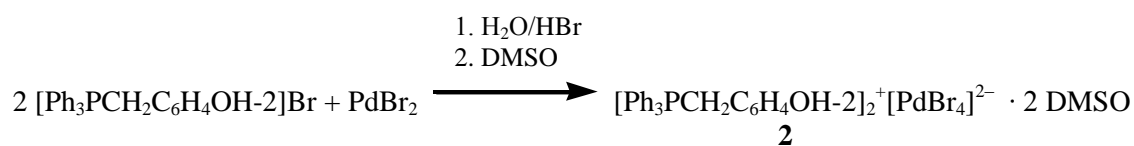
Обсуждение результатов

С целью изучения влияния растворителей на дизайн Pd,Br-содержащих анионов нами исследованы реакции дибромида палладия с бромидом аллил-, 2-гидроксибензил- и циклогексилтрифенилфосфония. Установлено, что при смешении водного раствора бромида органилтрифенилфосфония с раствором дибромида палладия в бромоводородной кислоте (2:1 мольн.) наблюдается образование осадка коричневого цвета, который после фильтрования промывали дистиллированной водой, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила, ДМСО или диэтилсульфоксида.

Установлено, что в случае бромида аллилтрифенилфосфония перекристаллизация из ацетонитрила с последующим испарением растворителя приводила к образованию красно-коричневых игольчатых кристаллов комплекса тетрабромопалладата аллилтрифенилфосфония (**1**):

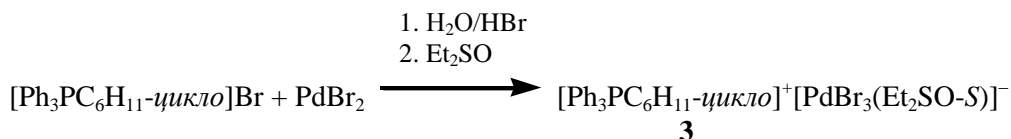


По аналогичной схеме протекает реакция между дибромидом палладия и бромидом 2-гидроксибензилтрифенилфосфония. В этом случае продуктом реакции после перекристаллизации из ДМСО являются коричневые кристаллы сольватного комплекса тетрабромопалладата 2-гидроксибензилтрифенилфосфония с диметилсульфоксидом (**2**):



Однако в случае тетрабромопалладата циклогексилтрифенилфосфония перекристаллизация из диэтилсульфоксида сопровождалась реакцией лигандного обмена бромид иона на молекулу

диэтилсульфоксида с образованием коричневых кристаллов комплекса трибромо(*S*-диэтилсульфоксидо)палладата *цикло*-гексилтрифенилфосфония (**3**):



Отметим, что соединение **3** является вторым примером структурно охарактеризованного фосфониевого комплекса с анионом $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO-S})]^-$ [26].

По данным РСА комплексов **1–3**, атомы фосфора органилтрифенилфосфониевых катионов имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 1–3). Валентные углы СРС (106,9(7)–111,9(9)° (**1**), 106,1(3)–111,2(3)° (**2**), 104,7(4)–113,8(4)° (**3**)) мало отличаются от теоретического значения, наибольшее отклонение наблюдается для катиона **3**. Расстояния Р–С (1,795(15)–1,862(18) Å (**1**), 1,767(7)–1,853(6) Å (**2**), 1,799(10)–1,802(9) Å (**3**)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода 1,88 Å [27]. Отметим, что в катионах комплексов **1** и **3** расстояния между атомами фосфора и углерода аллильного (1,826(19) Å) и *цикло*гексильного лигандов (1,801(10) Å) имеют промежуточное значение в сравнении с длинами связей Р–С_{Ph} (1,795(15)–1,862(18) для **1** и 1,799(10)–1,802(9) Å для **3**). В то же время в **2** связь Р–С_{гидроксibenз} (1,853(6) Å) длиннее связей Р–С_{Ph} (1,767(7)–1,790(4) Å).

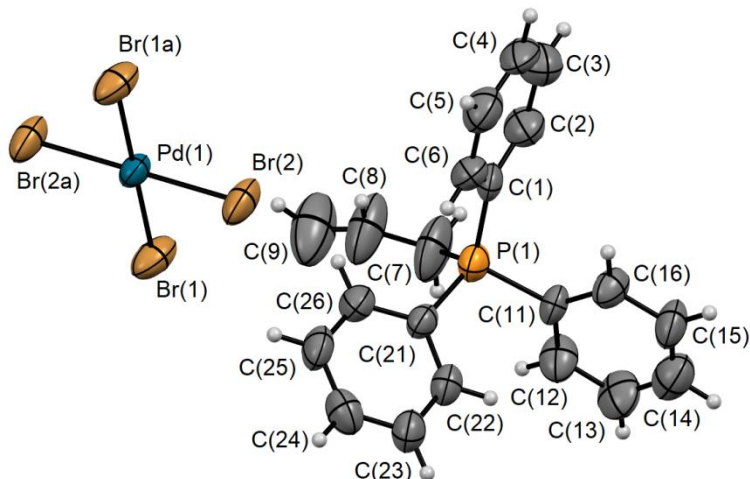


Рис. 1. Строение соединения 1

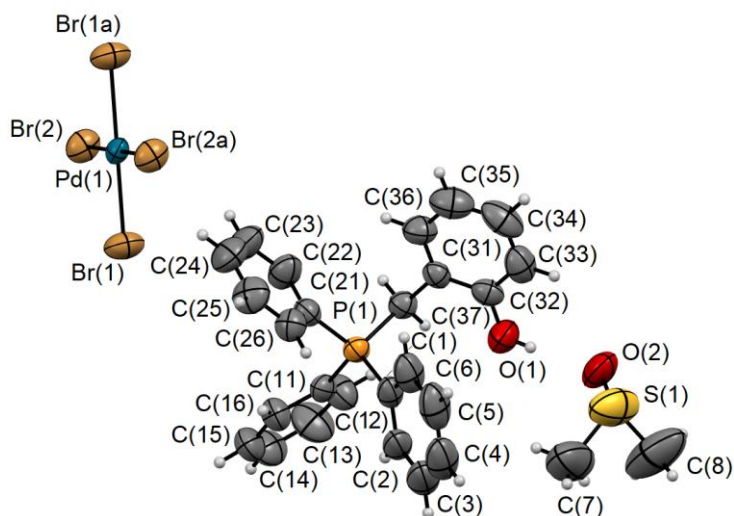


Рис. 2. Строение соединения 2

Неорганическая химия

Атомы палладия в centrosymmetric quadrato planar monoanionic [PdBr₄]²⁻ **1** and **2** are tetrahedrally coordinated, *trans*-angles 180°, *cis*-angles 88,3(4)°, 91,7(4)° (**1**), 86,69(8)°, 93,31(8)° (**2**). In **3** angles BrPdBr-*trans* 177,29(6)° and SPdBr-*trans* 177,54(9)° have close values, *cis*-angles BrPdBr (90,07(7)°, 90,15(7)°) and SPdBr (88,26(10)°, 91,43(11)°) differ insignificantly. Pd-Br bond lengths in anions **1** and **2** are 2,442(11), 2,463(9) Å and 2,4217(17), 2,4407(16) Å respectively. In **3** Pd-Br bond lengths change in the interval 2,4243(19)–2,4471(18) Å, the sulfonate ligand is coordinated to the palladium atom through the sulfur atom, the Pd-S (2,263(3) Å) is less than the sum of covalent radii of palladium and sulfur (2,44 Å) [27].

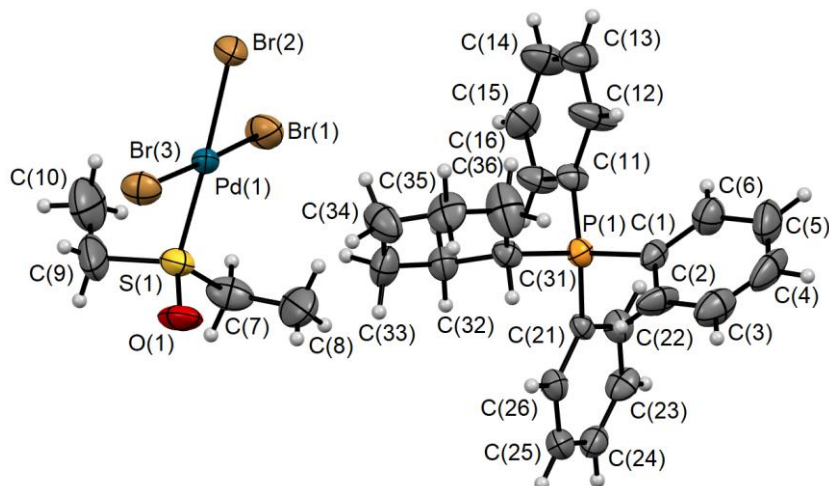


Рис. 3. Строение соединения **3**

Structural organization in crystals is conditioned by intermolecular hydrogen bonds H...Br 2,93–3,00 Å (**1**), 2,85–2,97 Å (**2**) and 2,85–2,91 Å (**3**), as well as H...O 2,47 Å in (**3**). In complex **2** the oxygen atom of the solvate molecule of dimethyl sulfoxide is bonded by a strong hydrogen bond O(2)...H(1) with the hydroxyl group of the 2-hydroxybenzyl ligand of the phosphonium cation, the length of which (1,87 Å) is 0,83 Å less than the sum of van der Waals radii of hydrogen and oxygen (2,7 Å) [28]. Another bond O(2)...H(16) (2,66 Å) with the *ortho*-hydrogen of the phenyl ligand of the adjacent cation, on the contrary, is close to the sum of van der Waals radii of the elements (рис. 4).

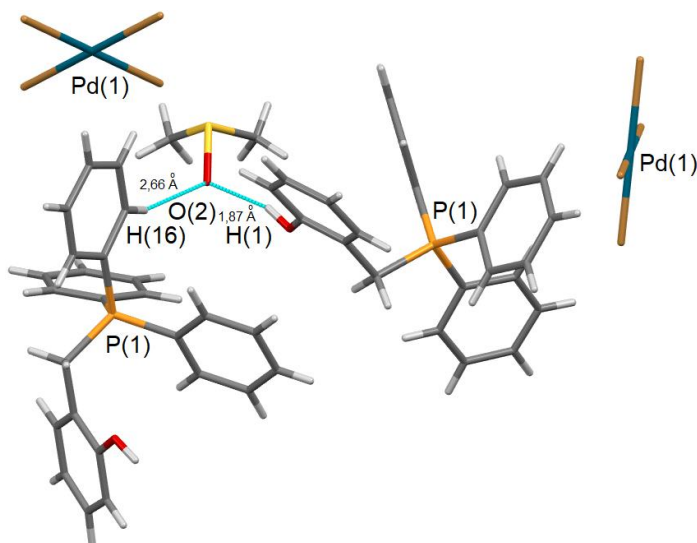


Рис. 4. Водородные связи H...O_{DMSO} в соединении **2**

Выводы

Таким образом, продуктами взаимодействия дибромид палладия с бромиды аллил-, 2-гидроксибензил- и цикло-гексилтрифенилфосфония являются комплексы с органилтрифенил-

фосфониевыми катионами и моноядерными палладийсодержащими анионами. Перекристаллизация комплексов **1** и **2** из, соответственно, ацетонитрила и диметилсульфоксида не приводит к изменению структуры аниона, в случае соединения **3** перекристаллизация из диэтилсульфоксида сопровождается реакцией лигандного обмена бромид-иона на диэтилсульфоксид с образованием аниона $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO}-S)]^-$.

Благодарности

Выражаем признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ соединений **1–3**.

Литература

1. Cycloneophylpalladium(IV) Complexes: Formation by Oxidative Addition and Selectivity of Their Reductive Elimination Reactions / A. Behnia, M.A. Fard, J.M. Blacquiere, R.J. Puddephatt // *Organometallics*. 2020. Vol. 39, no. 22. P. 4037–4050. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00615.
2. 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. Vol. 15, no. 37. P. 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.
3. Complex of *Tris*(*Z*-styryl)phosphine with PdCl_2 as a New Catalyst for the Sonogashira Reaction / B.A. Trofimov, S.F. Vasilevsky, N.K. Gusarova et al. // *Mendeleev Commun.* 2008. Vol. 18, no. 6. P. 318–319. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.11.010.
4. Structure and Catalytic Properties of (Acetylacetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)*bis*(tri(2-furyl)phosphine) Palladium(II) Tetrafluoroborate / M.V. Bykov, Z.D. Abramov, T.S. Orlov et al. // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62, no. 8. P. 1218–1228. DOI: 10.1134/S0022476621080072.
5. New Access to Tri(1-naphthyl)phosphine and its Catalytically Active Palladacycles and Luminescent Cu(I) Complex / A.V. Artem'ev, V.A. Kuimov, E.A. Matveeva et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. Vol. 86. P. 94–97. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.09.008.
6. Reaction of Elemental Phosphorus with α -Methylstyrenes: One-pot Synthesis of Secondary and Tertiary Phosphines, Prospective Bulky Ligands for Pd(II) Catalysts / A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova et al. // *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72, no. 4. P. 443–450. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.009.
7. Palladium (II) Complexes Containing 2-Phenylpyridine Derivatives: Synthesis, Molecular Structures, and Catalytic Activity for Suzuki–Miyaura Cross-coupling Reactions / A. Adamson, Y.P. Budiman, I. Mkhaid et al. // *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61. P. 466–475. DOI: 10.1134/S0022476620030130.
8. Bismuthanes as Hemilabile Donors in an O_2 -Activating Palladium(0) Complex / K. Materne, B. Braun-Cula, C. Herwig et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23. P. 11797–11801. DOI: 10.1002/chem.201703489.
9. Катионно-анионные комплексы Pd^{II} с катионом адамантилимидазолия: синтез, структурные исследования и MAO-ингибирующая активность / М.С. Денисов, М.В. Дмитриев, Д.В. Ерошенко и др. // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64, № 1. С. 38–50. DOI: 10.1134/S0044457X19010057.
10. Defluorinative Functionalization of Pd(II) Fluoroalkyl Complexes / M.M.W. Wolfe, J.P. Shanahan, J.W. Kampf, N.K. Szymczak // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, no. 43. P. 18698–18705. DOI: 10.1021/jacs.0c09505.
11. Consecutive Modular Ligation as an Access Route to Palladium Containing Polymers / C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer et al. // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4, no. 21. P. 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
12. 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 Co-ordination Polymers // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. P. 1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
13. 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. Vol. 28, no. 7. P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
14. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. Cross-Coupling Catalysis by an Anionic Palladium Complex // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, no. 4. P. 3004–3009. DOI: 10.1021/acscatal.6b03655.
15. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение комплекса палладия $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 28, № 20. С. 31–34.

16. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{PBU}]^+[\text{PdCl}_3(\text{DMSO-S})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_4]^- \cdot \text{DMFA}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, П.В. Андреев // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 6. С. 712–717. DOI: 10.7868/S0044457X18060089.

17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{P}]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^- \cdot \text{dmsO}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^-$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^-$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 5. С. 616–620.

18. Синтез и строение комплекса палладия $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 26–30.

19. Особенности взаимодействия тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидом тетраорганилфосфония в различных растворителях. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 41–49.

20. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, И.А. Ильченко // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 7. С. 430–437. DOI: 10.7868/S0132344X15070087.

21. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot \text{DMF}$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 1. С. 128–133.

22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 50–56.

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

24. 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.

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

26. Ярыгина Д.М., Баталов А.Е., Сенчурин В.С. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]_2^-$ / Д.М. Ярыгина, А.Е. Баталов, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 3. С. 51–58. DOI: 10.14529/chem180306.

27. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

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

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

Васильева Вера Сергеевна – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vasileva.vs97@mail.ru.

Крынина Елизавета Матвеевна – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: kryninalm@mail.ru.

Старцева Анна Андреевна – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: anka.startseva@gmail.com.

Поступила в редакцию 6 мая 2022 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES [Ph₃PCH₂-CH=CH₂]₂⁺[PdBr₄]₂²⁻, [Ph₃PCH₂C₆H₄OH-2]₂⁺[PdBr₄]₂²⁻ · 2 DMSO AND [Ph₃PC₆H₁₁-cyclo]⁺[PdBr₃(Et₂SO)]⁻

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

V.S. Vasil'eva, vasileva.vs97@mail.ru

E.M. Krynina, kryninalm@mail.ru

A.A. Starceva, anka.startseva@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of palladium dibromide with allyl-, 2-hydroxybenzyl-, and cyclohexyltriphenylphosphonium bromides (2:1 mol.), followed by recrystallization of the reaction products from acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and diethyl sulfoxide, respectively, has led to synthesis of complexes [Ph₃PCH₂-CH=CH₂]₂⁺[PdBr₄]₂²⁻ (**1**), [Ph₃PCH₂C₆H₄OH-2]₂⁺[PdBr₄]₂²⁻ · 2 DMSO (**2**), and [Ph₃PC₆H₁₁-cyclo]⁺[PdBr₃(Et₂SO-S)]⁻ (**3**). According to the X-ray analysis data obtained on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (Mo K_α-radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) at 293 K, for crystals **1** [C₄₂H₄₀Br₄P₂Pd, M 1032.72, triclinic syngony, symmetry group P-1; cell parameters: a = 10.19(5) Å, b = 10.35(5) Å, c = 10.90(5) Å, α = 78.1(5) degrees, β = 76.0(2) degrees, γ = 75.6(2) degrees; V = 1067(9) Å³; crystal size is 0.28×0.27×0.17 mm; index ranges are -10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10; total reflections 6954; independent reflections 2198; R_{int} 0.0631; GOOF 1.028; R₁ = 0.0648, wR₂ = 0.1525; residual electron density 1.54/-1.02 e/Å³], **2** [C₅₄H₅₆Br₄O₄P₂PdS₂, M 1321.08, orthorhombic syngony, symmetry group Pbc_a; cell parameters: a = 14.976(15) Å, b = 15.315(17) Å, c = 24.97(2) Å, α = β = γ = 90.00 degrees; V = 5727(10) Å³; crystal size is 0.27×0.25×0.11 mm; index ranges are -17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28; total reflections 87312; independent reflections 4238; R_{int} 0.0826; GOOF 1.119; R₁ = 0.0475, wR₂ = 0.0981; residual electron density 0.80/-0.38 e/Å³], and **3** [C₂₈H₃₆Br₃OPPdS, M 797.73, orthorhombic syngony, symmetry group P2₁2₁2₁; cell parameters: a = 13.534(9) Å, b = 13.547(9) Å, c = 16.907(12) Å, α = β = γ = 90.00 degrees; V = 3100(4) Å³; crystal size is 0.55×0.37×0.33 mm; index ranges are -13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17; total reflections 33931; independent reflections 3559; R_{int} 0.0446; GOOF 1.117; R₁ = 0.0334, wR₂ = 0.0783; residual electron density 0.68/-0.64 e/Å³] the phosphorus atoms in cations have slightly distorted tetrahedral coordination with the CPC bond angles 106.9(7)–111.9(9) degrees, 106.1(3)–111.2(3) degrees, and 104.7(4)–113.8(4) degrees; the P–C bond lengths are 1.795(15)–1.862(18) Å, 1.767(7)–1.853(6) Å, 1.799(10)–1.802(9) Å, respectively. In the [PdBr₄]₂²⁻ mononuclear square planar anions of **1**, **2**, the BrPdBr *trans*- and *cis*-angles are 180 degrees and 88.3(4) degrees, 91.7(4) degrees, and 86.69(8) degrees, 93.31 (8) degrees; in the [PdBr₃(Et₂SO-S)]⁻ anion of complex **3** the BrPdBr-*trans* and SPdBr-*trans* angles are 177.29(6) degrees and 177.54(9) degrees, as distinct from the BrPdBr-*cis* (90.07(7) degrees, 90.15 (7) degrees), SPdBr-*cis* (88.26(10) degrees, 91.43(11) degrees). The Pd–Br bond lengths in **1–3** are 2.442(11), 2.463(9) Å, 2.4217(17), 2.4407(16) Å, and 2.4243(19)–2.4471(18) Å. The diethyl sulfoxide ligand in **3** is coordinated to the Pd atom *via* the sulfur atom; the Pd–S bond length is 2.263(3) Å. Structural organization in the crystals is caused by interionic hydrogen bonds (H···Br 2.93–3.00 Å (**1**), 2.85–2.97 Å (**2**), 2.85–2.91 Å (**3**) and H···O 2.47 Å in (**3**)). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1–3** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1990748 (**1**), 1898992 (**2**), 1898989 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: palladium dibromide, organyltriphenylphosphonium bromide, acetonitrile, dimethylsulfoxide, diethylsulfoxide, synthesis, structure, X-ray analysis

References

1. Behnia A., Fard M.A., Blacquiere J.M., Puddephatt R.J. Cycloneophylpalladium(IV) Complexes: Formation by Oxidative Addition and Selectivity of Their Reductive Elimination Reactions. *Organometallics*. 2020;39(22):4037–4050. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00615.

2. 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;15(37): 9375–9386. DOI: 10.1002/chem.200900249.
3. Trofimov B.A., Vasilevsky S.F., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Baranov D.S., Mamatyuk V.I., Gatilov Yu.V. Complex of *Tris*(Z-styryl)phosphine with PdCl₂ as a New Catalyst for the Sonogashira Reaction. *Mendeleev Commun.* 2008;18(6): 318–319. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.11.010.
4. Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S., Pakhomova M.V., Borodina T.N., Smirnov V.I., Suslov D.S. Structure and Catalytic Properties of (Acetylacetonato-κ²O,O')bis(tri(2-furyl)phosphine) Palladium(II) Tetrafluoroborate. *J. Struct. Chem.* 2021;62(8):1218–1228. DOI: 10.1134/S0022476621080072.
5. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A. A New Access to Tri(1-naphthyl)phosphine and its Catalytically Active Palladacycles and Luminescent Cu(I) Complex. *Inorg. Chem. Commun.* 2017;86:94–97. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.09.008.
6. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Sukhov B.G., Sutyryna A.O., Matveeva E.A., Vasilevsky S.F., Govdi A.I., Gatilov Yu.V., Albanov A.I., Trofimov B.A. Reaction of Elemental Phosphorus with α-Methylstyrenes: One-pot Synthesis of Secondary and Tertiary Phosphines, Prospective Bulky Ligands for Pd(II) Catalysts. *Tetrahedron.* 2016;72(4):443–450. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.009.
7. Adamson A., Budiman Y.P., Mkhaldid I., Muhammad R., Arshad M.N., Alhaddad M.R., Asiri A.M. Palladium (II) Complexes Containing 2-Phenylpyridine Derivatives: Synthesis, Molecular Structures, and Catalytic Activity for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions. *J. Struct. Chem.* 2020;61: 466–475. DOI: 10.1134/S0022476620030130.
8. Materne K., Braun-Cula B., Herwig C., Frank N., Limberg C. Bismuthanes as Hemilabile Donors in an O₂-Activating Palladium(0) Complex. *Chem. Eur. J.* 2017;23:11797–11801. DOI: 10.1002/chem.201703489.
9. Denisov M.S., Dmitriev M.V., Eroshenko D.V., Slepukhin P.A., Shavkunov S.P., Glushkov V.A. Cationic–Anionic Pd(II) Complexes with Adamantylimidazolium Cation: Synthesis, Structural Study, and MAO-Inhibiting Activity. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019;64(1):56–67. DOI: 10.1134/S0036023619010054.
10. Wolfe M.M.W., Shanahan J.P., Kampf J.W., Szymczak N.K. Defluorinative Functionalization of Pd(II) Fluoroalkyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2020;142(43):18698–18705. DOI: 10.1021/jacs.0c09505
11. Lang C., Pahnke K., Kiefer C., Goldmann A.S., Roesky P.W., Barner-Kowollik C. Consecutive Modular Ligation as an Access Route to Palladium Containing Polymers. *Polym. Chem.* 2013;4(21): 5456–5462. DOI: 10.1039/C3PY00648D.
12. 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 Co-ordination Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998;1751–1756. DOI: 10.1039/A800602D.
13. 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;28(7):2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
14. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. Cross-Coupling Catalysis by an Anionic Palladium Complex *ACS Catal.* 2017;7(4):3004–3009. DOI: 10.1021/acscatal.6b03655.
15. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [Ph₄P]⁺₂[PdCl₄]²⁻. *Butlerov communications.* 2011;28 (20):31–34. (In Russ.).
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V. Palladium Complexes [Ph₃PC₆H₁₁-цикло]⁺[PdBr₃(DMSO-S)]⁻, [Ph₃PBu]⁺[PdCl₃(DMSO-S)]⁻ and [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃]²⁺[PdCl₄]⁻·DMFA: Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018;63(6):747–752. DOI: 10.1134/S0036023618060220.
17. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Palladium Complexes [[Ph₃PhCH₂P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻·dmsO, [Ph₄P]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻, and [Ph₄Sb(dmsO)]⁺[PdCl₃(dmsO)]⁻. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013;58 (5): 543–547. DOI: 10.1134/S0036023613050203.

18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Guschin A.V. Synthesis and Structure of Palladium Complexes $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$. *Butlerov Communications*. 2012;29(2):26–30. (In Russ.).
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Guschin A.V. Features of Interaction of Tetra-bromopalladiumhydrogen Acid with Tetraorganylphosphonium Bromides in Various Solvents. Synthesis and Structure of Palladium Complex: $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$. *Butlerov Communications*. 2012;30(6):41–49. (In Russ.).
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A. The Palladium Complexes $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, and $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$: Synthesis and Structures. *Rus. J. Coord. Chem.* 2015;41(7):462–469. DOI: 10.1134/S1070328415070088.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of the Palladium Complexes $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6]\cdot\text{DMF}$, and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]_2$. *Rus. J. Gen. Chem.* 2017;87(1):122–127. DOI: 10.1134/S1070363217010194.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Palladium Complexes $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$. *Butlerov Communications*. 2012;30(6):50–56. (In Russ.).
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. Jarygina D.M., Batalov A.E., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Palladium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]_2^-$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018;10(3):51–58. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem180306.
27. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
28. Batsanov S.S. The Atomic Radii of the Elements. *Rus. J. Inorg. Chem.* 1991;36(12):3015–3037. (In Russ.).

Received 6 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-2}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}\cdot 2\text{DMSO}$ и $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO-S})]^-$ / В.С. Сенчурин, В.С. Васильева, Е.М. Крынина, А.А. Старцева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 71–81. DOI: 10.14529/chem220308

FOR CITATION

Senchurin V.S., Vasil'eva V.S., Kryнина E.M., Starceva A.A. Synthesis and structure of palladium complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-2}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}\cdot 2\text{DMSO}$ and $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]^+[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):71–81. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220308

СИНТЕЗ НОВЫХ ЦВИТТЕРИОННЫХ БЕНЗОИЛ(5-(ГАЛОГЕНМЕТИЛ)-5-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРОТИАЗОЛО[2,3-*b*])[1,3,4]ТИАДИАЗОЛ-4-ИЙ-2-ИЛ) АМИДОВ

Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Синтез 5-(бензоиламино)-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазола (**2**) осуществлен при взаимодействии 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиона с металлилхлоридом в этаноле в присутствии этилата натрия и последующим ацилированием аминогруппы бензоилхлоридом. Впервые показано, что электрофильная циклизация тиадиазола (**2**) под действием иода и брома в дихлорметане протекает с образованием соответствующих производных 2-бензоиламино-5-галогенметил-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия. При дальнейшем выделении продуктов реакции из ацетоновых растворов происходит дегидрогалогенирование с образованием бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*])[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амидов, имеющих цвиттерионную природу. Строение полученных соединений исследовано методами ГХ-МС, ЯМР ^1H и ^{13}C . Кроме того, кристаллическая структура соединения **5a** также охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа. Из данных РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), следует, что соединение **5a** кристаллизуется в моноклинной кристаллической решетке. Элементарная ячейка состоит из четырех формульных единиц состава $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{IS}_2\text{O}$. Параметры ячейки цвиттериона **5a**: $a = 9,768(5)$, $b = 10,984(5)$, $c = 14,299(6) \text{ \AA}$; $\beta = 101,54(2) \text{ град.}$; $V = 1503,2(12) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура соединения **5a** сформирована за счет внутри- и межмолекулярных коротких контактов $\text{S1}\cdots\text{O1}$ (2,44 \AA), $\text{O1}\cdots\text{C4}$ (2,44 \AA), а также большого количества слабых водородных связей $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$, $\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$, $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2,35–2,97 \AA . Атом иода иодметилевого заместителя располагается над конденсированной гетероциклической системой, образуя единственный слабый внутримолекулярный контакт $\text{I1}\cdots\text{C1}$ (3,66 \AA) с мостиковым атомом углерода тиазоло-тиадиазолиевой системы. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **5a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2168623; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: 5-(бензоиламино)-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазол, 5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолий, бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*])[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амид, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Перспективы применения соединений ряда 1,3,4-тиазола сложно переоценить. Электрондефицитный 1,3,4-тиадиазоловый цикл на сегодняшний день показан перспективным электроакцептором для создания люминесцентных материалов [1]. Кроме того, известна и постоянно пополняется достаточно обширная подборка фармакологически активных структур, содержащих 1,3,4-тиадиазоловый фрагмент [2–6]. Следует отметить, что среди соединений 1,3,4-тиадиазолов бензоиламинопроизводные показали значительные результаты в противодействии развитию раковых клеток [3, 7] и антидепрессивную активность [8]. Отдельно стоит выделить конденсированные гетероциклические системы 1,3,4-тиадиазола, среди которых присутствуют тиазоло[3,2-*a*]пиримидины и имидазо[2,1-*b*][1,3,4]тиадиазолы, обладающие противоопухолевым действием [9, 10], а также 1,2,4-триазоло[3,4-*b*]-1,3,4-тиадиазолы с выраженной противораковой и противомикробной активностями [11, 12]. Авторы исследования [13] указывают на то, что внедрение цвиттерионных [1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидиния-2-тиолатов в нанопокртия ядро-оболочка

повышает степень защиты поверхностей медицинских инструментов от развития биопленок грибов рода *Candida*.

Данных о получении конденсированных систем 5,6-дигидро-2,3-б[1,3,4]тиадиазолия не так много в литературе, ранее галогенциклизацией соответствующих сульфанилалкенов были получены лишь некоторые производные данной системы [14]. Примечательно, что метод галогенциклизации является весьма удобным и перспективным в плане синтеза конденсированных гетероциклических систем [15–22].

Экспериментальная часть

Синтез 5-амино-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазола (2)

Растворяют 0,46 г Na (20 ммоль) в 20 мл EtOH, прибавляют 2,00 г (15 ммоль) 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (1) и 1,44 мл (15 ммоль) металлилхлорида. Раствор перемешивают в течение 14 ч, отфильтровывают от осадка, осадок промывают 10 мл EtOH. Растворитель отгоняют под вакуумом. Остаток растворяют в 2 мл HCl (36 %). Нейтрализуют концентрированным раствором щелочи до pH≈7, экстрагируют дихлорметаном (три порции по 20 мл). Объединенный экстракт промывают 10 мл раствора HCl (10 %), 10 мл воды и сушат над CaCl₂. Растворитель отгоняют. Соединение 2 выделяют в виде желтого прозрачного масла массой 1,52 г (54 %). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃, м. д., J/Гц): 4,94–4,92 (м, 1H, =CH₂); 4,90–4,88 (м, 1H, =CH₂); 3,70 (с, 2H, SCH₂); 1,86 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, DMSO-d₆, м. д.): 170,0; 149,4; 140,3; 114,8; 41,9; 20,5. MS EI: m/z (I, %): 187 [M]⁺ (99,5), 174 (9), 173 [M–CH₂]⁺ (8), 172 [M–CH₃]⁺ (100), 154 [M–SH]⁺ (9), 112 (42), 87 (5), 86 (6), 78 (9), 74 (8), 72 [SC₃H₅]⁺ (10), 70 (9), 69 (18), 68 (11), 60 (17), 59 [C₂H₃S]⁺ (3), 56 [SC₂]⁺ (2), 55 (24), 53 (15), 45 (9), 43 (28), 42 (19), 41 (11), 39 (25). Найдено: С 38,45; Н 4,80. С₆H₉N₃S₂. Вычислено: С 38,48; Н 4,84.

Синтез 5-бензиламино-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазол (3)

Смесь соединения 2 (0,7 г, 4 ммоль) эквимолярного количества бензоилхлорида 0,44 мл (4 ммоль) и 1,21 мл (4 ммоль) триэтиламина в 20 мл безводного диоксана перемешивают в течение 12 ч, отфильтровывают, промывают 5 мл диоксана. Растворитель отгоняют под вакуумом, остаток промывают 5 мл воды от примеси триэтиламмоний хлорида, просушивают и перекристаллизовывают из *i*-PrOH. Получают 0,83 г (77 %) соединения 3 в виде длинных белых игл с т. пл. 138–140 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆, м. д., J/Гц): 13,13 (уш. с., 1H, NH); 8,15–8,08 (м, 2H, H_{аром.}); 7,67 (т, ³J = 7,4 Гц, H_{аром.}); 7,57 (т, 2H, ³J = 7,7 Гц, H_{аром.}); 4,98–5,00 (м, 1H, =CH₂); 4,91–4,92 (м, 1H, =CH₂); 3,89 (с, 2H, SCH₂); 1,83 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, DMSO-d₆, м. д.): 165,1; 159,9; 158,4; 139,96; 133,0; 131,2; 130,3; 128,6; 128,5; 128,4; 115,2; 40,95; 20,6. Найдено: С, 53,54; Н, 4,48. С₁₃H₁₃N₃OS₂. Вычислено: С, 53,58; Н, 4,50.

Синтез бензоил(5-(иодметил)-5-метил-5,6-дигидро-2,3-б[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амида (5a)

К раствору 0,25 г (0,9 ммоль) соединения 3 в 1 мл CH₂Cl₂ прибавляют при перемешивании 0,46 г (1,8 ммоль) иода в виде 8,3 мл насыщенного раствора в CH₂Cl₂ (55,34 мг/мл). Выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 48 ч, растворитель испаряют, оставшееся черное масло растворяют в 15 мл ацетона, прибавляют избыток NaI и 5 мл Et₂O по каплям. Через 24 часа при –17 °С отфильтровывают образовавшийся осадок и перекристаллизовывают из EtOH. Получают 0,28 г (72 %) соединения 5a в виде прозрачных желтых кристаллов с т. пл. 182 °С. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 1533 (C=O), 1499, 1485, 1454, 1381, 1373, 1303, 1082, 882, 725, 705, 691. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆, м. д., J/Гц): 8,14 (д, 2H, ³J = 7,8 Гц, H_{аром.}); 7,73 (т, 1H, ³J = 7,3 Гц, H_{аром.}); 7,61 (т, 2H, ³J = 7,7 Гц, H_{аром.}); 4,09 (с, 2H, CH₂I); 3,95 (д, 2H, ²J = 11,3 Гц, 6-CH₂); 3,79 (д, 2H, ²J = 11,3 Гц, 6-CH₂); 1,90 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, DMSO-d₆, м. д.): 178,2; 172,1; 162,9; 136,7; 131,2; 128,3 (2C); 128,1 (2C); 71,6; 44,9; 23,8; 13,5. Найдено: С, 37,44; Н, 2,85. С₁₃H₁₂IN₃OS₂. Вычислено: С, 37,42; Н, 2,90.

Синтез бензоил(5-(бромметил)-5-метил-5,6-дигидро-2,3-б[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амида (5b)

К раствору 0,25 г (0,9 ммоль) соединения 3 в 10 мл CH₂Cl₂ по каплям при перемешивании и охлаждении до 0 °С прибавляют раствор 0,072 мл Br₂ в 3 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь выдерживают 48 ч при комнатной температуре, растворитель испаряют, маслообразный остаток рас-

творяют в ацетоне. Выпавший бесцветный осадок отфильтровывают и просушивают. Получают 0,27 г (79 %) соединения **5b** с т. пл. 240 °С. ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 2679, 1651 (C=O), 1548, 1499, 1454, 1451, 1425, 1371, 1323, 1003, 1271, 1227, 1086, 1074, 901, 716, 694, 685. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, DMCO-d_6 , м. д., $J/\text{Гц}$): 8,14 (д, 2H, $^3J = 7,0$ Гц, $\text{H}_{\text{аром.}}$); 7,73 (т, 1H, $^3J = 7,4$ Гц, $\text{H}_{\text{аром.}}$); 7,61 (т, 2H, $^3J = 7,7$ Гц, $\text{H}_{\text{аром.}}$); 4,20 (д.д, 2H, $^2J = 21,8$ Гц, $^4J = 11,9$ Гц, CH_2I); 4,07 (д. д, 2H, $^4J = 11,9$ Гц, $^4J = 10,0$ Гц, 6- CH_2); 1,87 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, DMCO-d_6 , м. д.): 172,3; 167,5; 164,3; 133,8; 130,4; 128,8 (2С); 128,7 (2С); 72,9; 44,4; 38,6; 23,6. Найдено: С, 42,02; Н, 3,19. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{OS}_2$. Вычислено: С, 42,17; Н, 3,27.

ИК-спектр соединений **5a,b** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) сняты на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU GCMS QP-2010 Ultra (пики с интенсивностью менее 5 % не учитывались).

Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР записаны на приборе Bruker Avance-500 (внутренний стандарт – TMS).

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **5a** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [24] OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики соединения **5a** – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **5a**

Параметр	Соединение 5a
Формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{IS}_2\text{O}$
M	417,28
T , К	293,15
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	P21/c
a , Å	9,768(5)
b , Å	10,984(5)
c , Å	14,299(6)
α , °	90,00
β , °	101,54(2)
γ , °	90,00
V , Å ³	1503,2(12)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,844
μ , мм ⁻¹	2,406
$F(000)$	816,0
Размер кристалла, мм	0,5 × 0,48 × 0,08
Область сбора данных по 2θ , град.	5,94 до 68,78
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	38748
Независимых отражений	6316 [$R_{\text{int}} = 0,0256$, $R_{\text{sigma}} = 0,0187$]
R_{int}	0,0256
Переменных уточнения	182

Окончание табл. 1

Параметр	Соединение 5a
GOOF	1,035
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0378$, $wR_2 = 0,0896$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0562$, $wR_2 = 0,0984$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,32/-2,00

Таблица 2

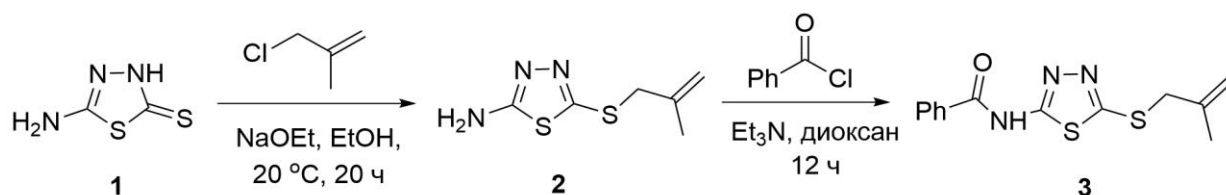
Длины связей и валентные углы в соединении 5a

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
I(1)–C(6)	2,141(3)	C(3)C(6)I(1)	116,08(16)
N(1)–C(3)	1,481(3)	N(1)C(3)C(6)	109,17(18)
O(1)–C(7)	1,253(3)	O(1)C(7)N(3)	124,34(19)
N(3)–C(7)	1,347(3)	N(3)C(7)C(11)	116,30(18)
N(3)–C(2)	1,331(2)	N(3)C(2)S(1)	128,85(14)
N(2)–N(1)	1,361(2)	N(2)N(1)C(3)	121,85(17)
S(1)–C(2)	1,810(2)	C(1)S(1)C(2)	87,14(10)
S(1)–C(1)	1,713(2)	S(1)C(1)S(2)	132,84(13)
S(2)–C(1)	1,715(2)	N(1)C(1)S(2)	115,70(15)
S(2)–C(4)	1,828(2)	C(1)S(2)C(4)	90,33(11)

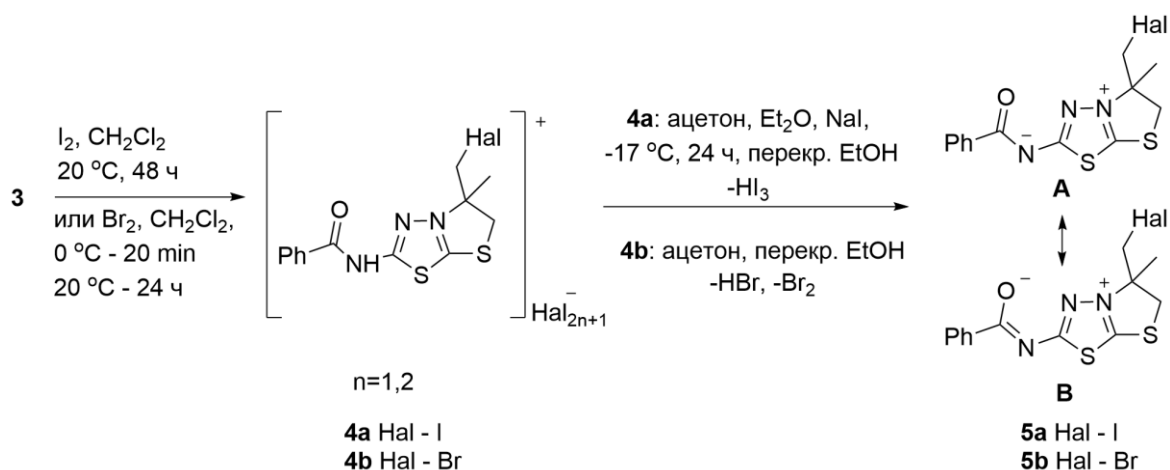
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2168623; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Ранние исследования электрофильной циклизации алкенилсульфанилпроизводных различных тиазоловых систем показывают аннелирование пяти- или шестичленных циклов в зависимости от строения алкенильного радикала и природы тиазолового гетероцикла [14, 20, 26]. Было продемонстрировано, что S-аллилпроизводные 1,3,4-тиадиазолов реагируют с иодом и бромом неселективно с образованием смеси солей 5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия и 6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния [14]. Также показано, что наличие аминогруппы в 5-амино-2-аллилсульфанил-1,3,4-тиадиазоле препятствует протеканию циклизации под действием иода и брома, существенно снижая выход смеси продуктов реакции. Замена аминогруппы на бензоиламиногруппу, способствует повышению выхода продуктов галогенизации [27]. В настоящей работе 5-(бензоиламино)-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазол (**3**) был получен последовательными алкилированием и ацилированием 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (**1**).



Металлилсульфанил-1,3,4-тиадиазол (**3**) был исследован в реакциях циклизации под действием иода и брома. В данном случае, в отличие галогенизации аллилсульфанилпроизводного, реакция протекает с преимущественным аннелированием тиазолового цикла и образованием иодида или бромида 2-бензоиламино-5-галогенметил-5-метил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (**4a,b**).



Примечательным является также, что реакция не останавливается на стадии получения солей **4a,b**. В результате дальнейшего отщепления HBr и HI₃ образуются цвиттерионные бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амиды (**5a,b**). В ИК-спектрах соединений **5a,b** наблюдаются характерные для вторичных амидов интенсивные полосы при 1304, 1533 см⁻¹ и при 1303, 1548, 1651 см⁻¹ соответственно [28].

Исследование соединения **5a** методом РСА показывает, что структура имеет практически плоское строение, из плоскости значительно выступают только метильная группа (торсионный угол C5–C3–C4–N1 составляет 117.5(2) Å) и иодметиленовый фрагмент (торсионный угол C6–C3–N1–C4 составляет 122.5(2) Å), амидная группировка за счет наличия короткого контакта S1…O1 (2.44 Å) лежит в плоскости тиадиазолового цикла, бензольное кольцо слегка развернуто относительно плоскости конденсированных циклов и амидной группировки, торсионный угол N3–C7–C11–C12 составляет всего 14.7(3)° (рис. 1).

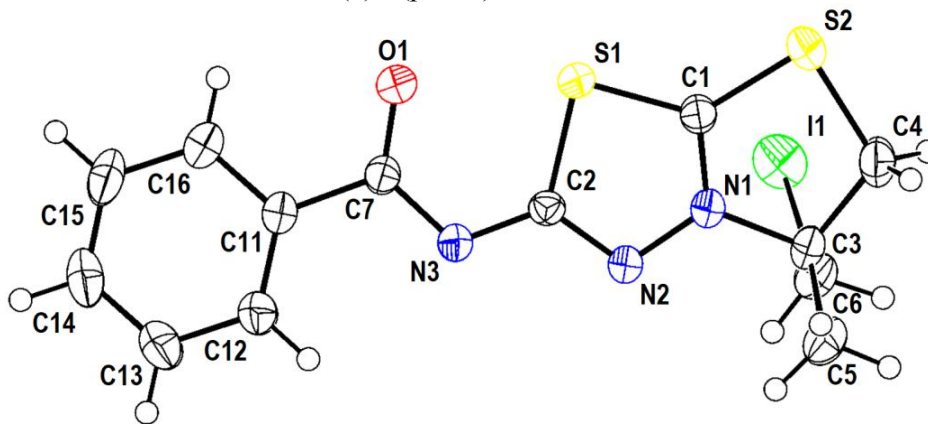


Рис. 1. Строение соединения **5a**

Соединение **5a** кристаллизуется в моноклинной кристаллической решетке, характеризующейся большим разнообразием внутри- и межмолекулярных коротких контактов S1…O1 (2,44 Å), O1…C4 (2,44 Å) и слабых водородных связей N…H–C, S…H–C, O…H–C, величины которых варьируются в пределах 2,35–2,97 Å (рис. 2). Плотность кристаллической решетки 1,844 г/см³, что существенно меньше, чем у похожих структур, кристаллизующихся в форме трийодидов [14, 20]. Следует отметить координацию атома иода иодметиленового заместителя над тиазоло-тиадиазоловой системой за счет короткого контакта I1…C1 (3,66 Å), чего не наблюдается для похожих структур, в случае наличия трийодид-аниона и отсутствия возможности для формирования цвиттерионной структуры [14]. Таким образом, атом иода, очевидно, оказывается недоступен для образования коротких контактов и галогенных связей с противоионом, что способствует отрыву молекулы HI₃ и образованию цвиттерионного соединения **5a**.

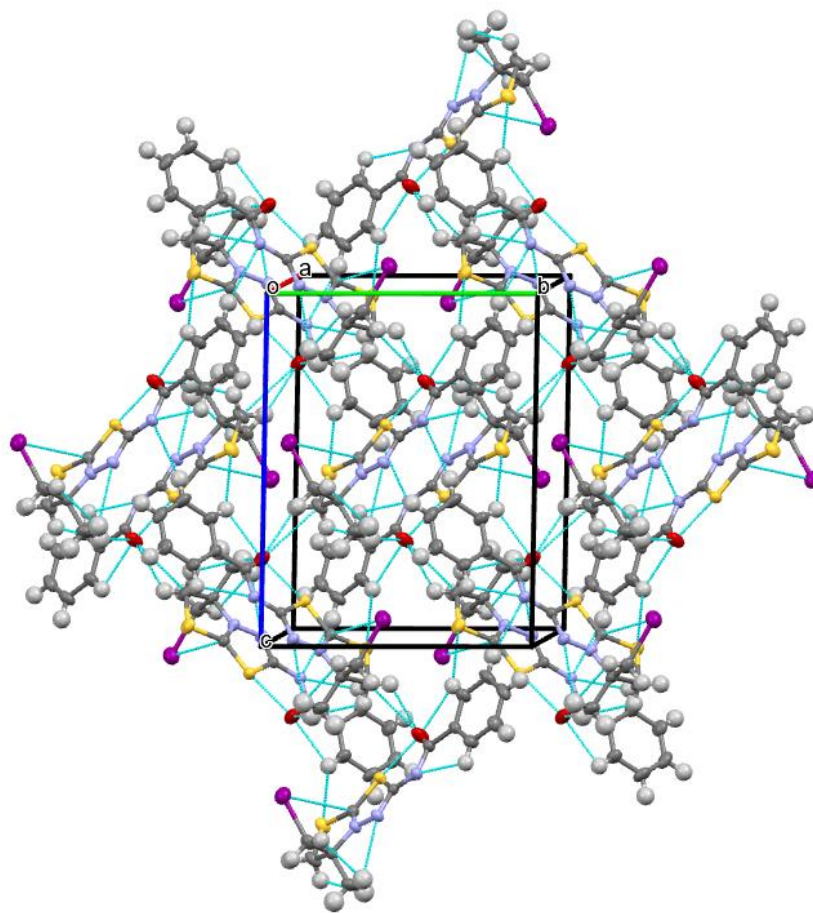


Рис. 2. Вид кристаллической решетки цвиттериона 5а вдоль оси а

Выводы

Впервые получены цвиттерионные бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидро-2,3-б[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амиды при взаимодействии 5-(бензоиламино)-2-(металлилсульфанил)-1,3,4-тиадиазола с иодом и бромом. Молекула бензоил(5-(иодметил)-5-метил-5,6-дигидро-2,3-б[1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил)амида имеет практически плоское строение за исключением выступающих из плоскости иодметиленового и метильного заместителей и кристаллизуется в моноклинной кристаллической решетке, формируемой внутри- и межмолекулярными контактами $S1 \cdots O1$, $O1 \cdots C4$ и водородными связями $N \cdots H-C$, $S \cdots H-C$, $O \cdots H-C$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, FENU-2020-0019

Литература

1. Synthesis of New, Highly Luminescent *Bis*(2,2'-bithiophen-5-yl) Substituted 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole and 1,2,4-Triazole / A.S. Kostyuchenko, V. L. Yurpalov, A. Kurowska et al. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2014. No. 10. P. 1596–1602. DOI: 10.3762/bjoc.10.165.
2. Biological Activities of Imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazole Derivatives: a Review / B.A. Bhongade, S. Talath, R.A. Gadad et al. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2016. Vol. 20. P. S463–S475. DOI: 10.1016/j.jscs.2013.01.010.
3. Synthesis, Characterization and Evaluation of Anticancer Activity of Some New Schiff Bases of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives / A. Naskar, T. Singha, T. Guria et al. // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015. Vol. 7, I3. P. 397–402.
4. Kalantarian S.J., Kefayati H., Montazeri N. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Novel *tris*-Thiadiazole Derivatives // *J. Heterocycl. Chem.* 2022. P. 1–7 DOI: 10.1002/jhet.4466.

5. Kaur P. 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives: a Review on Biological Activities // *Int. J. Un-ivers. Pharm. Bio Sci.* 2017. Vol. 3(6). P. 246–280.
6. 1,3,4-Thiadiazole: A Biologically Active Scaffold / H. Khalilullah, M.M. Khan, D. Mahmood et al. // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 8–15.
7. Janowska S., Paneth A., Wujec M. Cytotoxic Properties of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives – A Review, *Molecules*. 2020. Vol. 25. P. 4309–4349. DOI: 10.3390/molecules25184309.
8. Synthesis of 2-Amino-5-sulfanyl-1,3,4-thiadiazole Derivatives and Evaluation of Their Antide-pressant and Anxiolytic Activity / F. Clerici, D. Pocar, M. Guido et al. // *J. Med. Chem.* 2001. Vol. 44. P. 931–936. DOI: 10.1021/jm001027w.
9. Synthesis and Antitumor Activity of New Sulfonamide Derivatives of Thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidines / N.S. El-Sayed, E.R. El-Bendary, S.M. El-Ashry et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2011. Vol. 46. P. 3714–3720. DOI:10.1016/j.ejmech.2011.05.037.
10. Imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazoles with Antiproliferative Activity Against Primary and Gemcita-bine-resistant Pancreatic Cancer Cells / S. Cascioferro, G.L. Petri, B. Parrino et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2020. Vol. 189. P. 112088. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112088.
11. Synthesis and Biological Activities of 3,6-Disubstituted-1,2,4-triazolo-1,3,4- thiadiazole Deriva-tives / L. Lin, H. Liu, D. Wang et al. // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2018. Vol. 31. P. 481–489. DOI: 10.4314/bcse.v31i3.12.
12. Synthesis and Anticancer Activity of Novel 3,6-Disubstituted 1,2,4-Triazolo-[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole Derivatives / G. Charitos, D.T. Trafalis, P. Dalezis, et al. // *Arabian J. Chem.* 2019. Vol. 12. P. 4784–4794. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.09.015.
13. Anti-biofilm Fe₃O₄@C18-[1,3,4]thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-4-ium-2-thiolate Derivative Core-shell Nanocoatings / R. Olar, M. Badea, C. Maxim et al. // *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 4640–4654. DOI: 10.3390/ma13204640.
14. Tarasova N.M., Kim D.G., Slepukhin P.A. Halocyclization of S- and N-alkenyl Derivatives of 5-Methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. Vol. 51. P. 923–928. DOI: 10.1007/s10593-015-1797-z.
15. Aggarwal T., Kumar S., Verma A.K. Iodine-mediated Synthesis of Heterocycles via Electro-philic Cyclization of Alkynes / *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14. P. 7639–7653. DOI: 10.1039/C6OB01054G.
16. Ynamides Enabled 6-, 7-, and 8-Endo-dig Iodocyclization of Ethoxyethyl Ethers: Rapid Con-struction of Medium-sized Oxacycles at Room Temperature / T. Okitsu, A. Namura, S. Kondo et al. // *Org. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 879–884. DOI: 10.1039/D0QO00153H.
17. Halogen-Induced Controllable Cyclizations as Diverse Heterocycle Synthetic Strategy / H. Chi-na, R. Kumar, K. Kikushima et al. // *Molecules*. 2020. Vol. 25. P. 6007–6039. DOI: 10.3390/molecules25246007.
18. Halonium-Induced Polyene Cyclizations / A.C.A. D’Hollander, L. Peillon, T.D. Grayfer et al. // *Synthesis (Germany)*. 2019. Vol. 51. P. 1753–1769. DOI: 10.1055/s-0037-1612254.
19. Batchu H., Bhattacharyya S., Batra S. Iodine-Mediated Intramolecular Electrophilic Aromatic Cyclization in Allylamines: A General Route to Synthesis of Quinolines, Pyrazolo[4,3-*b*]pyridines, and Thieno[3,2-*b*]pyridines // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14. P. 6330–6333. DOI: 10.1021/ol303109m.
20. Kim D.G., Sudolova N.M., Slepukhin P.A. Investigation of the Halocyclization of S- and N-allyl Derivatives of 2-Benzothiazolethione / *Chem. Heterocycl. Comd.* 2011. Vol. 47. P. 631–635. DOI: 10.1007/s10593-011-0808-y.
21. Kut M.M., Onysko M.Yu. Synthesis of Functionalized Azolo(azino)quinazolines by Electro-philic Cyclization (Microreview) / *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. Vol. 57. P. 528–530. DOI: 10.1007/s10593-021-02937-z.
22. Halocyclization of Olefinic 1,3-Dicarbonyls and Olefinic Amides in Aqueous Media Open in Air at Room Temperature / T.-T. Cao, W.-K. Zhang, F.-H. Qin et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. Vol. 8. P. 16946–16951. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06586.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Display-ing Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

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

26. Noncovalent Bonds, Spectral and Thermal Properties of Substituted Thiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiazinium Triiodides / I. Yushina, N. Tarasova, D. Kim et al. // Crystals. 2019. Vol. 9. P. 506–519. DOI: 10.3390/cryst9100506.

27. Тарасова Н.М., Ким Д.Г., Шарутин В.В. Взаимодействие 5-замещенных 2-(аллилсульфанил)-1,3,4-тиадиазолов с галогенами / Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8, № 4. С. 5–10. DOI: 10.14529/chem160401.

28. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аф- фольтер. М.: Мир, 2006. 440 с.

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: tarasovanm@susu.ru.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: kimdg@susu.ru.

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

Поступила в редакцию 1 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220309

SYNTHESIS OF NEW ZWITTERIONIC BENZOYL(5-(HALOMETHYL)-5-METHYL-5,6-DIHYDROTHIAZOLO[2,3-*b*][1,3,4]THIADIAZOLE-4-IUM-2-YL) AMIDES

N.M. Tarasova, tarasovanm@susu.ru

D.G. Kim, kimdg@susu.ru

V.V. Sharutin, sharutinvv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Synthesis of 5-(benzoylamino)-2-(methallylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazole (**2**) was carried out by interaction of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thion with methallyl chloride in ethanol in the presence of sodium ethylate and subsequent acylation of the amino group with benzoyl chloride. It has been shown for the first time that electrophilic cyclization of thiadiazole (**2**) under action of iodine and bromine in dichloromethane proceeds to form the corresponding derivatives of 2-benzoylamino-5-halomethyl-5-methyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiadiazolium. Upon further isolation of the reaction products from acetone solutions, dehydrohalogenation occurs with the formation of zwitterionic benzoyl(5-(halomethyl)-5-methyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiadiazol-4-ium-2-yl)amides. The structure of the obtained compounds has been studied by GCMS, ¹H and ¹³C NMR methods. Furthermore, the crystal structure of compound **5a** has been characterized by X-ray diffraction analysis. From the X-ray data performed on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K it follows that compound **5a** crystallizes in a monoclinic crystal lattice. The unit cell consists of four C₁₃H₁₂N₃IS₂O units. Parameters of the zwitterion **5a** cell: $a = 9.768(5)$, $b = 10.984(5)$, $c = 14.299(6)$ Å; $\beta = 101.54(2)$ deg.; $V = 1503.2(12)$ Å³. The crystal structure of compound **5a** is formed due to intra- and intermolecular short contacts S1 \cdots O1 (2.44 Å), O1 \cdots C4 (2.44 Å), as well as a large number of weak hydrogen bonds N \cdots H-C, S \cdots H-C, O \cdots H-C in the range of 2.35–2.97 Å. The iodine atom of the iodomethylene substituent is located above

the condensed heterocyclic system, forming a single weak intramolecular contact $\text{H}\cdots\text{C1}$ (3.66 Å) with the bridging carbon atom of the thiazolo-thiadiazole system. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structure **5a** are deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2168623; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: 5-(benzoylamino)-2-(methallylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazole, 5,6-dihydrothiazolo[2,3-b][1,3,4]thiadiazolium, benzoyl(5-(halomethyl)-5-methyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3-b][1,3,4]thiadiazol-4-ium-2-yl)amide, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Kostyuchenko A.S., Yurpalov L.V., Kurowska A., Domagala W., Pron A., Fisyuk A.S. Synthesis of New, Highly Luminescent Bis(2,2'-bithiophen-5-yl) Substituted 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole and 1,2,4-Triazole. *Beilstein J. Org. Chem.* 2014;10:1596–602. DOI:10.3762/bjoc.10.165.
2. Bhongade B.A., Talath S., Gadad R.A., Gadad A.K. Biological Activities of Imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole Derivatives: A Review. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016;20:S463–S475. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610313000136>.
3. Naskar A., Singha T., Guria T., Singh J., Kumar A., Maity T.K. Synthesis, Characterization and Evaluation of Anticancer Activity of Some New Schiff Bases of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015;7:397–402.
4. Kalantarian S.J., Kefayati H., Montazeri N. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Novel Tris-thiadiazole Derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 2022: 1–7. <https://doi.org/10.1002/jhet.4466/>
5. Kaur P. 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives: a Review on Biological Activities. *Int. J. Univers. Pharm. Bio Sci.* 2017;3(6): 246–280.
6. Khalilullah H., Khan M.M., Mahmood D., Akhtar J., Elhassan G. 1,3,4-Thiadiazole: A Biologically Active Scaffold. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2014;6:8–15.
7. Janowska S., Paneth A., Wujec M. Cytotoxic Properties of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives – A Review. *Molecules.* 2020;25(18):4309–4349. DOI: 10.3390/molecules25184309.
8. Clerici F., Pocar D., Guido M., Loche A., Perlini V., Brufani M. Synthesis of 2-Amino-5-sulfanyl-1,3,4-thiadiazole Derivatives and Evaluation of Their Antidepressant and Anxiolytic Activity. *J. Med. Chem.* 2001;44(6): 931–936. DOI: 10.1021/jm001027w.
9. El-Sayed N.S., El-Bendary E.R., El-Ashry S.M., El-Kerdawy M.M. Synthesis and Antitumor Activity of New Sulfonamide Derivatives of Thiadiazolo[3,2-a]pyrimidines. *Eur. J. Med. Chem.* 2011;46(9):3714–3720. DOI:10.1016/j.ejmech.2011.05.037.
10. Cascioferro S., Petri G.L., Parrino B., Carbone D., Funel N., Bergonzini C., Mantini G., Dekker H., Geerke D., Peters G.J., Cirrincione G., Giovannetti E., Diana P. Imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazoles with Antiproliferative Activity Against Primary and Gemcitabine-resistant Pancreatic Cancer Cells. *Eur. J. Med. Chem.* 2020;189:112088. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112088.
11. Lin L., Liu H., Wang D., Hu Y., Wei X. Synthesis and Biological Activities of 3,6-Disubstituted-1,2,4-triazolo-1,3,4-thiadiazole Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2018;31:481–489.
12. Charitos G., Trafalis D.T., Dalezis P., Potamitis C., Sarli V., Zoumpoulakis P., Camoutsis C. Synthesis and Anticancer Activity of Novel 3,6-Disubstituted 1,2,4-Triazolo-[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole Derivatives. *Arabian J. Chem.* 2019;12(8):4784–4794. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.09.015.
13. Olar R., Badea M., Maxim C., Grumezescu A.M., Bleotu C., Măruțescu L., Chifiriuc M. Antibiofilm Fe₃O₄@C18-[1,3,4]thiadiazolo[3,2-a]pyrimidin-4-ium-2-thiolate Derivative Core-shell Nano-coatings. *Materials.* 2020;13(20):4640–4654. DOI: 10.3390/ma13204640.
14. Tarasova N.M., Kim D.G., Slepukhin P.A. Halocyclization of S- and N-Alkenyl Derivatives of 5-Methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015;51(10):923–928. DOI: 10.1007/s10593-015-1797-z.
15. Aggarwal T., Kumar S., Verma A.K. Iodine-mediated Synthesis of Heterocycles via Electrophilic Cyclization of Alkynes. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(32):7639–7653. DOI: 10.1039/C6OB01054G.
16. Okitsu T., Namura A., Kondo S., Tada S., Yanagida M., Wada A. Ynamides Enabled 6-, 7-, and 8-Endo-dig Iodocyclization of Ethoxyethyl Ethers: Rapid Construction of Medium-sized Oxacycles at Room Temperature. *Org. Chem. Front.* 2020;7(6):879–884. DOI: 10.1039/D0QO00153H.
17. China H., Kumar R., Kikushima K., Dohi T. Halogen-Induced Controllable Cyclizations as Diverse Hetero-cycle Synthetic Strategy. *Molecules.* 2020;25(24):6007–6039.

18. D'Hollander A.C.A., Peilleron L., Grayfer T.D., Cariou K. Halonium-Induced Polyene Cyclizations. *Synthesis (Germany)*. 2019;51:1753–1769.
19. Batchu H., Bhattacharyya S., Batra S. Iodine-Mediated Intramolecular Electrophilic Aromatic Cyclization in Allylamines: A General Route to Synthesis of Quinolines, Pyrazolo[4,3-*b*]pyridines, and Thieno[3,2-*b*]pyridines. *Org. Lett.* 2012;14(24):6330–6333. DOI: 10.1021/ol303109m.
20. Kim D.G., Sudolova N.M., Slepudin P.A. Investigation of the Halocyclization of S- and N-Allyl Derivatives of 2-Benzothiazolethione. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011;47(5):31–635. DOI: 10.1007/s10593-011-0808-y.
21. Kut M.M., Onysko M.Yu. Synthesis of Functionalized Azolo(azino)quinazolines by Electrophilic Cyclization (microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021;57(5):528–30. DOI: 10.1007/s10593-021-02937-z.
22. Cao T.T., Zhang W.K., Qin F.H., Kang Q.Q., Dong Y., Li Q., Kang C., Wei W. Halocyclization of Olefinic 1,3-Dicarbonyls and Olefinic Amides in Aqueous Media Open in Air at Room Temperature. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020;8(45):16946–16951. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06586.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. Yushina I.D., Tarasova N.M., Kim D.G., Sharutin V.V., Bartashevich E.V. Noncovalent Bonds, Spectral and Thermal Properties of Substituted Thiazolo[2,3-*b*][1,3]thiazinium Triiodides. *Crystals*. 2019;9(10):506–519.
27. Tarasova N.M., Kim D.G., Sharutin V.V. Interaction of 5-Substituted 2-(Allylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazoles with Halogens. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016;8(4):5–10. (In Russ.).
28. Perch E. *Opredelenie Stroeniya Organicheskikh Soedineniy* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p.

Received 1 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тарасова Н.М., Ким Д.Г., Шарутин В.В. Синтез новых цвиттерионных бензоил(5-(галогенметил)-5-метил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазол-4-ий-2-ил) амидов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 82–91. DOI: 10.14529/chem220309

FOR CITATION

Tarasova N.M., Kim D.G., Sharutin V.V. Synthesis of new zwitterionic benzoyl(5-(halomethyl)-5-methyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiadiazole-4-ium-2-yl) amides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):82–91. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220309

СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 8-R-ТРАНС-3-ЦИННАМИЛСУЛЬФАНИЛ-5H-[1,2,4]ТРИАЗИНО[5,6-b]ИНДОЛОВ И МЕТИЛ 4-(8-R-5H-[1,2,4]ТРИАЗИН[5,6-b]ИНДОЛ-3-СУЛЬФАНИЛ)БУТ-2-ЕНОАТОВ

А.В. Рыбакова, А.А. Старцева, Д.Г. Ким

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Конденсацией водного раствора изатина и 5-бромизатина с тиосемикарбазидом получены β -тиосемикарбазон изатина и β -тиосемикарбазон 5-бромизатина, соответственно. Последующей циклизацией полученных тиосемикарбазонов в растворе гидроксида натрия при нагревании осуществлен синтез 5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол-3-тиона (**1a**) и 8-бром-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол-3-тиона (**1b**). Соединения **1a** и **1b** были изучены нами в реакциях алкилирования *транс*-циннамилхлоридом и метиловым эфиром 4-бромкротеновой кислоты. При этом из соединения **1a** были синтезированы неизвестные ранее *транс*-3-циннамилсульфанил-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол (**2a**), метил 4-(8-бром-5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат (**3a**), из соединения **1b** – 8-бром-*транс*-3-циннамилсульфанил-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол (**2b**) и метил 4-(8-бром-5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат (**3b**). В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a** и **2b** протоны S-CH₂-группы образуют дублет в области 4,13 и 4,15 м. д. соответственно, в спектрах соединений **3a** и **3b** аналогичные протоны резонируют при 4,09 и 4,12 м. д. соответственно. Наличие электроноакцепторного атома брома в 8-м положении в структурах **2b** и **3b** приводит к незначительному смещению сигналов ароматических протонов индольного кольца и сигнала протона NH-группы в область более слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами протонов в спектре ЯМР ^1H соединений **2a**, **3a**, не содержащих атом брома в индольном фрагменте. Реакции гетероциклизации S-производных триазино[5,6-b]индол-3-тионов под действием иода и брома привели к аннелированию шестичленного триазинового цикла и образованию новых поликонденсированных систем в виде тригалогенидов 8-R-3-галоген-4-R¹-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-b]индолия. В структурах синтезированных нами тригалогенидов протоны группы SCH₂ находятся рядом с асимметрическим атомом углерода, являются диастереотопными и в спектрах ЯМР ^1H образуют дублеты дублетов в области 3,35–5,36 м. д.

Ключевые слова: 5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол-3-тион, 8-бром-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол-3-тион, *транс*-3-циннамилсульфанил-5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол, метил 4-(8-бром-5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат, 8-бром-*транс*-3-циннамилсульфанил-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол и метил 4-(8-бром-5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат, тригалогениды 8-R-3-галоген-4-R¹-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-b]индолия.

Введение

Известно, что многие соединения, построенные на 5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-тионном каркасе, являются фармакологически активными [1–3]. В частности в литературе описывается, что 5H-[1,2,4]триазин[5,6-b]индол-3-тион и его производные обладают широким спектром биологической активности, включая противовоспалительное, противомикробное, обезболивающее, гипотензивное, противоопухолевое, кардиотоническое, нейролептическое, ноотропное, туберкулостатическое, противовирусное, противомаларийное и противопаразитарное действия [3–10]. Некоторые производные 1,2,4-триазиноиндол-3-тиона активны по отношению к кишечным паразитам, а также вызывают нормализацию нейроэндокринных реакций в условиях стресса и гипертермии [11, 12]. Также они могут выступать в качестве модуляторов эстрогеновых рецепторов и ингибиторов циклинзависимых киназ [13–16]. В целом несимметрические триазины применяют

в синтезе различных красителей, полимеров, химических покрытий, фотографических материалов и полупродуктов синтеза пластмасс [17–22].

Изучение производных 1,2,4-триазин-3-тиона привело к открытию гиперактивности обонятельных систем крыс. Действие триазиновых гербицидов на животных приводит к дисфункции массы и температуры тела, спаривания и активности. В больших дозах данные вещества могут служить ядами для нежелательных грызунов [23–25].

При анализе активности триазинов было выявлено, что наибольшая активность соединения проявляется в роли ингибитора ферментов, при этом при добавлении алкильных фрагментов в структуру соединения данная биологическая активность уменьшается [25].

Таким образом, производные 1,2,4-триазин-3-тиона являются важнейшим классом органических соединений, применяемых в медицине [1–8], электрохимии [17], в качестве катализаторов [15] и хемосенсоров [18].

Одна из наиболее значимых областей исследования 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона – это изучение их реакций с различными бифункциональными электрофильными реагентами. Подобные превращения дают возможность получить новые аннелированные поликонденсированные гетероциклические системы [12, 15, 17–20].

В литературе [3–5] имеются данные о синтезе и свойствах некоторых *S*-алкенильных(алкильных) производных 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона (**1a**), но бромзамещённый 8-бром-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тион (**1b**) и его *S*-производные практически не описаны в литературе.

В настоящей работе осуществлен синтез 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона **1a** и 8-бром-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона **1b** и на их основе получены неизвестные ранее *S*-производные, для которых изучено дальнейшее взаимодействие с бромом и йодом.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H соединений записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

5*H*-[1,2,4]Триазино[5,6-*b*]индол-3-тион **1a** и 8-бром-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тион **1b** получены конденсацией 1*H*-индол-2,3-диона и его бромзамещённого производного с солянокислым тиосемикарбазидом по известной методике [3] с выходом 89 и 71 % соответственно.

Общая методика синтеза 8-*R*-транс-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолов (**2a**, **2b**)

К раствору 1,000 ммоль индолтриазина в 30 мл ДМСО добавляли концентрированный раствор 0,040 г (1 ммоль) NaOH в 0,120 мл воды и 0,140 мл (1 ммоль) транс-циннамилхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После чего для выделения продукта к реакционной смеси добавляли избыток воды (50 мл), отфильтровывали образующийся осадок и сушили.

Для синтеза транс-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола **2a** брали 0,202 г (1 ммоль) индолтриазина **1a**. Выход 0,192 г (69 %). T_{пл} 235 °C с разложением.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆) δ, м. д. /J, Гц: 4,12 (2H, д, J = 7,1, SCH₂); 6,41–6,47 (1H, м, -CH=CHPh); 6,71–6,75 (1H, м, -CH=CHPh); 7,17–7,40 (6H, м, H-8, C₆H₅); 7,54–7,56 (1H, м, H-6), 7,61–7,64 (1H, м, H-7); 8,27–8,29 (1H, м, H-9); 12,52 (1H, уш. с., NH).

Для синтеза 8-бром-транс-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола **2b** брали 0,281 г (1 ммоль) 8-броминдолтриазина **1b**. Жёлтый осадок перекристаллизовывали из смеси ДМСО:вода (1:2). Выход 0,185 г (58 %). T_{пл} 263–265 °C с разложением.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆) δ, м. д. /J, Гц: 4,15 (2H, д, J = 7,2, SCH₂); 6,42–6,46 (1H, м, -CH=CHPh); 6,75–6,79 (1H, м, -CH=CHPh); 7,23–7,45 (6H, м, H-8, C₆H₅); 7,55–7,58 (1H, м, H-6), 7,80–7,83 (1H, м, H-7); 8,47–8,49 (1H, м, H-9); 12,83 (1H, уш. с., NH).

Общая методика синтеза метил 4-(5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноатов (**3a**, **3b**)

К раствору 1,310 ммоль индолтриазина в 30 мл ДМСО добавляли концентрированный раствор 0,052 г (1,3 ммоль) NaOH в 0,120 мл воды и 0,154 мл (1,310 ммоль) метилового эфира 4-бромкотоновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После чего для

выделения продукта к реакционной смеси добавляли избыток воды (50 мл), отфильтровывали и сушили осадок.

Для синтеза метил 4-(5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата (**3a**) брали 0,265 г (1,3 ммоль) индолтриазина **1a**. Выход: 0,215 г (76 %). $T_{\text{пл}}$ 242–244 °С с разложением.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д. /*J*, Гц: 3,65 (3H, с, OCH₃); 4,12 (2H, д, *J* = 7,0, SCH₂); 6,20 (1H, д, *J* = 15,5, CH-COOMe); 7,05 (1H, м, -CH=); 7,45 (1H, м, Н-8); 7,58–7,60 (1H, м, Н-6), 7,68–7,70 (1H, м, Н-7); 8,30–8,32 (1H, м, Н-9); 12,69 (1H, уш. с., NH).

Для синтеза метил 4-(8-бром-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата (**3b**) брали 0,240 г (1,2 ммоль) 8-броминдолтриазина **1b**. Выход 0,214 (60 %). $T_{\text{пл}}$ 241–243 °С с разложением.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д. /*J*, Гц: 3,70 (3H, с, OCH₃); 4,12 (2H, д, *J* = 6,9, SCH₂); 5,73 (1H, д, *J* = 15,1, CH-COOMe); 7,03 (1H, м, -CH=); 7,54–7,57 (1H, м, Н-6), 7,83–7,85 (1H, м, Н-7); 8,46–8,48 (1H, м, Н-9); 12,85 (1H, уш. с., NH).

Триодид 3-иод-4-фенил-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3] [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия **4a**

К раствору 0,100 г (0,3 ммоль) *транс*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола в 40 мл хлороформа добавляли раствор 0,159 г (0,6 ммоль) йода в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли до образования темно-бурых кристаллов. Полученные кристаллы отфильтровывали и сушили. Выход 0,112 г (79 %). $T_{\text{пл}}$ 182–184 °С.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,35 (1H, д.д., $^2J = 14,5$; $^3J = 3,1$; SCH₂); 3,54 (1H, д.д., $^2J = 14,5$; $^3J = 2,2$; SCH₂); 5,74 (1H, м, CHI); 6,51 (1H, м., -CHPh); 7,32–7,43 (5H, м, C₆H₅); 7,54–7,58 (1H, м, Н-8); 7,73–7,75 (1H, м, Н-10); 7,88–7,92 (1H, м, Н-9); 8,20–8,23 (1H, Н-7).

Трибромид 3-бром-4-фенил-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-*b*]индолия **4b**

К раствору 0,180 г (0,5 ммоль) *транс*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавляли по каплям 0,058 мл (1 ммоль) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты при постоянном охлаждении льдом. Реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре, затем полностью испаряли растворитель. Остаток собирают, выход 0,089 г (65 %). $T_{\text{пл}}$ больше 250 °С.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,48 (1H, д. д., $^2J = 14,4$; $^3J = 2,6$; SCH₂); 3,68 (1H, д. д., $^2J = 14,4$; $^3J = 1,2$; SCH₂); 5,82 (1H, м, CHBr); 6,56 (1H, м, -CHPh); 7,36–7,43 (5H, м, C₆H₅); 7,54–7,56 (1H, м, Н-8); 7,78–7,80 (1H, м, Н-10); 7,88–7,92 (1H, м, Н-9); 8,20–8,22 (1H, м, Н-7).

Триодид 8-бром-3-иод-4-фенил-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3] [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (**4c**)

К раствору 0,218 г (0,5 ммоль) 8-бром-*транс*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола в 40 мл хлороформа добавляли раствор 0,171 г (1 ммоль) йода в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли до образования темно-бурых кристаллов. Полученные кристаллы отфильтровали и сушили. Выход 0,209 г (81%). $T_{\text{пл}}$ 198–201 °С.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,35 (1H, д. д., $^2J = 14,5$; $^3J = 2,0$; SCH₂); 3,60 (1H, д. д., $^2J = 14,5$; $^3J = 1,8$; SCH₂); 5,70 (1H, м, CHI); 6,50 (1H, м., -CHPh); 7,34–7,46 (5H, м, C₆H₅); 7,68–7,72 (1H, м, Н-10); 8,95–9,10 (1H, м, Н-9); 8,50–8,52 (1H, м, Н-7).

Трибромид 8,3-дибром-4-фенил-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3] [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (**4d**)

К раствору 0,062 г (0,15 ммоль) 8-бром-*транс*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавляли по каплям 0,016 мл (0,3 ммоль) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты при постоянном охлаждении льдом. Реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре, образовавшийся осадок отфильтровали и сушили. Выход 0,071 г (68 %). $T_{\text{пл}}$ больше 250 °С.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,44 (1H, д. д., $^2J = 14,6$; $^3J = 2,9$; SCH₂); 3,69 (1H, д. д., $^2J = 14,6$; $^3J = 2,6$; SCH₂); 5,80 (1H, м, CHI); 6,60 (1H, м., -CHPh); 7,35–7,56 (5H, м, C₆H₅); 7,70–7,75 (1H, м, Н-10); 8,05–8,07 (1H, м, Н-9); 8,52–8,54 (1H, м, Н-7).

Триодид 3-иод-4-метилкарбокситетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-*b*]индолия (5a)

К раствору 0,030 г (0,1 ммоль) метил 4-(5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата в 40 мл хлороформа добавляли раствор 0,040 г (0,2 ммоль) иода в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли на сутки. Затем из реакционной смеси испарили растворитель. Остаток - чёрный кристаллический порошок. Выход 0,115 г (52 %). $T_{пл}$ больше 250 °С.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,87 (3H, с, OCH₃); 4,28 (1H, д. д., $^2J = 11,9$; $^3J = 8,9$; SCH₂); 5,28 (1H, д. д., $^2J = 11,9$; $^3J = 8,0$; SCH₂); 5,59–5,64 (2H, м, CH, SCHCOOMe); 7,61 (1H, м, H-8); 7,73 (м, H-10); 7,90 (1H, м, H-9); 8,22 (1H, H-7).

Трибромид 3-бром-4-метилкарбокситетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-*b*]индолия (5b)

К раствору 0,100 г (0,3 ммоль) метил 4-(5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавляли по каплям 0,034 мл (0,6 ммоль) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты при постоянном охлаждении льдом. Реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем из реакционной смеси испарили растворитель. Остаток – жёлтый порошок. Выход 0,213 г (77 %). $T_{пл}$ 245–246 °С с разложением.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,73 (3H, с, OCH₃); 3,84 (1H, д. д., $^2J = 11,4$; $^3J = 8,9$; SCH₂); 4,20 (1H, д. д., $^2J = 11,4$; $^3J = 8,5$; SCH₂); 5,59–5,67 (2H, м, CHBr, SCHCOOMe); 7,61 (1H, м, H-8); 7,77 (м, H-10); 7,92 (1H, м, H-9); 8,27 (1H, H-7).

Триодид 8-бром-3-иод-4-метилкарбокситетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-*b*]индолия (5c)

К раствору 0,045 г (0,1 ммоль) метил 4-(8-бром-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата в 40 мл хлороформа добавляли раствор 0,045 г (0,2 ммоль) иода в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли на сутки. Затем из реакционной смеси испарили растворитель. Остаток – чёрный кристаллический порошок. Выход 0,202 г (58 %).

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,83 (3H, с, OCH₃); 4,30 (1H, д. д., $^2J = 11,6$; $^3J = 9,4$; SCH₂); 5,27 (1H, д. д., $^2J = 11,6$; $^3J = 9,0$; SCH₂); 5,60–5,64 (2H, м, CH, SCHCOOMe); 7,70–7,73 (1H, м, H-10); 8,04–8,07 (1H, м, H-9); 8,50–8,52 (1H, м, H-7).

Трибромид 3,8-дибром-4-метилкарбокситетрагидро[1,3]тиазин[3',2':2,3][1,2,4]триазин[5,6-*b*]индолия (5d)

К раствору 0,115 г (0,3 ммоль) метил 4-(8-бром-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноата в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавляли по каплям 0,08 мл (0,6 ммоль) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты при постоянном охлаждении льдом. Реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем из реакционной смеси испарили растворитель. Остаток – коричневый порошок. Выход 0,231 г (80 %).

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ , м. д.: 3,73 (3H, с, OCH₃); 4,20 (1H, д. д., $^2J = 11,3$; $^3J = 8,6$; SCH₂); 5,36 (1H, д. д., $^2J = 11,3$; $^3J = 8,2$; SCH₂); 5,60–5,64 (2H, м, CH, SCHCOOMe); 7,70–7,73 (1H, м, H-10); 8,04–8,07 (1H, м, H-9); 8,48–8,50 (1H, м, H-7).

Обсуждение результатов

С целью получения новых гетероциклических систем, содержащих индолтриазиниевый фрагмент, нами впервые было осуществлено взаимодействие 5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-тиона **1a** и 8-бром-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона **1b** с *trans*-циннамилхлоридом в системе ДМСО-Н₂O-NaOH и метиловым эфиром 4-бромкотоновой кислоты в системе ДМФА-Н₂O-NaOH при перемешивании при комнатной температуре в течение суток (схема 1).

По указанной методике выход *trans*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола (**2a**) и 8-бром-*trans*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индола (**2b**) составляет 69 и 58 % соответственно.

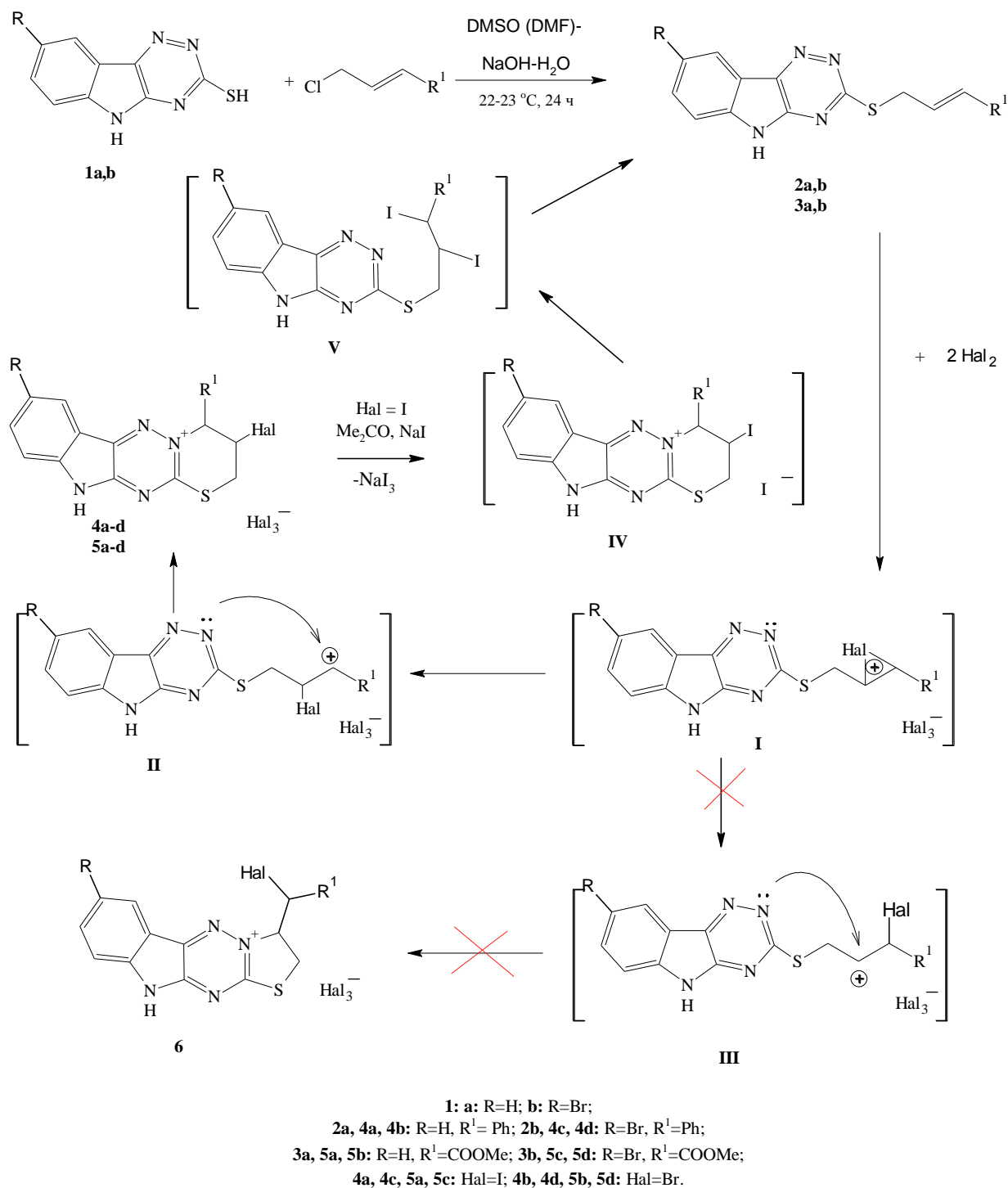


Схема 1. Взаимодействие соединений 1a,b с *транс*-циннамилхлоридом и метиловым эфиром 4-бромкротеновой кислоты и последующая гетероциклизация соединений 2a,b и 3a,b под действием галогенов

Метил 4-(8-бром-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат (**3a**) и метил 4-(8-бром-5*H*-[1,2,4]триазин[5,6-*b*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноат (**3b**) также были получены нами с достаточно высокими выходами (76 и 60 % соответственно).

Впервые синтезированные соединения **2a,b** и **3a,b** были исследованы нами методом ЯМР ¹H. Отметим, что в спектрах ЯМР ¹H структур **2a** и **2b** протоны S-CH₂-группы образуют дублет в области 4,13 и 4,15 м. д. соответственно, в то время как S-CH₂ протоны в спектрах ЯМР ¹H соединений **3a** и **3b** резонируют при 4,09 и 4,12 м. д. соответственно. Также можно наблюдать неболь-

шое смещение сигналов ароматических протонов индольного кольца и сигнала протона NH-группы в область более слабого поля при наличии электроноакцепторного атома брома в 8-м положении для структур **2b** и **3b** по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах структур **2a, 3a**, не содержащих атом брома в индольном фрагменте.

В различных источниках [14, 17] имеется противоречивая информация о гетероциклизации триазинов, так как возможно образование как пяти-, так и шестичленного цикла или протекание реакции как по атому азота N-2, так и по атому азота N-4. В то же время нами ранее на основе рентгеноструктурного анализа было установлено, что внутримолекулярная гетероциклизация 5-фенил-транс-3-циннамилсульфанил[1,2,4]триазина под действием галогенов протекает с аннелированием шестичленного цикла по атому N-2 [12]. Таким образом, мы предполагаем, что электрофильная внутримолекулярная гетероциклизация соединений **2a, b** и **3a, b** под действием двукратного избытка брома в ледяной уксусной кислоте при охлаждении льдом или йода в хлороформе при комнатной температуре протекает аналогично с аннелированием шестичленного триазинового цикла с образованием тригалогенидов 3-галоген-4- R^1 -8- R -2,3,4,11-тетрагидро[1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (**4, 5**) (см. схему 1). При этом выходы продуктов **4a-d** и **5a-d** достаточно высоки и колеблются в интервале от 52 до 81 %.

По-видимому, из-за стерических препятствий протекание реакции через образование галогениевого иона **I** не выгодно, и гетероциклизация осуществляется по карбокатионному механизму через ион **II**. Атака атомом азота на положительно заряженный углерод в карбокатионе **III** также будет стерически затрудненной, поэтому соединение **6** не образуется.

В спектрах ЯМР 1H соединений **4a-d** и **5a-d** протоны группы SCH_2 являются диастереотопными, так как находятся рядом с асимметрическим атомом углерода и образуют два дублета дублетов. Мультиплетность сигналов обусловлена спин-спиновым взаимодействием каждого из SCH_2 протонов между собой (2J) и с соседним протоном группы $CNHal$ (3J).

В литературе известно, что триоидиды органических катионов могут быть переведены в соответствующие моноиодиды при действии на них иодида натрия [26] или сульфата натрия [14] в ацетоне. Однако в нашем случае триоидиды **4a, 4c** и **5a, 5c** при действии на них NaI в ацетоне переходят в исходные сульфиды **2a, 2b** и **3a, 3c** соответственно, что было установлено нами на основе данных ЯМР 1H – спектроскопии. По-видимому, моноиодиды **IV** являются неустойчивыми и разлагаются до продуктов присоединения **V**, которые в свою очередь могут легко распадаться до исходных соединений.

Заключение

Таким образом, алкилированием 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона и 8-бром-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тиона в системе NaOH-DMCO(ДФА)-H₂O нами синтезированы неизвестные ранее S-производные [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тионов. Установлено, что галогенициклизация полученных соединений **2a, b** и **3a, b** под действием йода и брома осуществляется с аннелированием шестичленного цикла с участием атома азота N-2 и образованием тригалогенидов **4a-d** и **5a-d**. Доказано, что полученные триоидиды **4a, 4c, 5a, 5c** могут быть обратно переведены в соответствующие исходные S-алкенильные производные под действием NaI в ацетоне.

Литература

1. Ligand-Based Virtual Screening Identifies a Family of Selective Cannabinoid Receptor 2 Agonists / M. Gianella-Borradori, I. Christou, C.J.R. Bataille et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2015. Vol. 23, iss. 1. P. 241–26. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.11.002.
2. Microwave Irradiation for Accelerating each Step for the Synthesis of 1,2,4-Triazino[5,6-*b*]indole-3-thiols and their Derivatives from Isatin and 5-Chloroisatin / E.S.H. El Ashry, E.S. Ramadan, H.M. Hamid, M. Nagar // Synlett. 2004. Iss. 4. P. 723–725. DOI: 10.1055/s-2004-815437.
3. Ким Д.Г., Журавлёва А.В. Синтез [1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолиевых систем // Химия гетероциклических соединений. 2009. Т. 45, № 10. С. 1590-1592.
4. Gomha S., Abdel-Aziz H. Synthesis of New Functionalized Derivatives of Indolo[2,3-*e*][1,2,4]triazolo[4,5-*b*]-1,2,4-triazine / J. of the Serb. Chem. Soc. 2016. Vol. 78, no. 8. P. 1119–1125. DOI: 10.2298/jsc120914013g.

5. Производные тиомочевины и тиосемикарбазида. строение, превращения и фармакологическая активность. 10. Синтез, фармакологические и фармакокинетические свойства нового антигипоксанта и антисурдитанта томпаслина / А.Б. Томчин, Л.В. Пастушенков, А.Л. Пастушенков и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42, № 5. С. 14–19.
6. Triazino Indole–Quinoline Hybrid: A Novel Approach to Antileishmanial Agents / R. Sharma, A.K. Pandey, R. Shivahare et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2014. Vol. 24, no. 1. P. 298–301. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.11.018.
7. Novel Multitarget Directed Triazinoindole Derivatives as Anti-Alzheimer Agents / D.V. Patel, N.R. Patel, A.M. Kanhed et al. // ACS Chemical Neuroscience. 2019. Vol. 10, no. 8. P. 3635–3661. DOI: 10.1021/acscchemneuro.9b00226.
8. Синтез гетарилсульфанил- и гетарилоксифуросанов нуклеофильным замещением нитрогруппы в нитрофуросанах под действием гетероциклических тиолов и спиртов / Л.Л. Ферштат, М.А. Епишина, А.С. Куликов и др. // Химия гетероциклических соединений. 2015. Т. 51, № 2. С. 176–186.
9. Li H., Zhou H., Krieger S. Triazine-Based Tool Box for Developing Peptidic PET Imaging Probes: Syntheses, Microfluidic Radiolabeling, and Structureactivity Evaluation // Bioconjug. Chem. 2014. Vol. 25. P. 761–772. DOI: 10.1021/bc500034n.
10. Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N. Triazines, Tetrazines, and Fused Ring Polyaza Systems // Progress in Heterocyclic Chemistry. 2011. Vol. 23. P. 403–425. DOI: 10.1016/B978-0-08-096805-6.00014-0.
11. Neunhoffer H. 1,2,4-Triazines and Their Benzo Derivatives // Compr. Heterocycl. Chem. II. 1996. P. 507–573. DOI: 10.1016/b978-008096518-5.00127-1.
12. Halo-heterocyclization of *Trans*-5-phenyl-3-cinnamylsulfanyl[1,2,4]triazine into [1,3]Thiazino[3,2-*b*][1,2,4]triazine-9-ium Systems / D.G. Kim, A.V. Rybakova, V.V. Sharutin, E.I. Danilina, O.V. Sazhayeva // Mendeleev Communications. 2019. Vol. 73, no. 29. P. 59–60. DOI: 10.14529/chem210107.
13. Effect of Newly Synthesized 1,2,4-Triazino[5,6-*b*]indole-3-thione Derivatives on Olfactory Bulbectomy Induced Depression in Rats / U.M. Aswar, P.P. Kalshetti, S.M. Shelke et al. // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. 2012. Vol. 2, no. 12. P. 992–998. DOI: 10.1016/S2221-1691(13)60012-X.
14. Региоселективная циклизация 3-аллил(пропаргил)сульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолов / Р.И. Васькевич, А.И. Васькевич, А.В. Туров и др. // Химия гетероциклических соединений. 2011. Т. 47, № 8. С. 1258–1263.
15. 1,2,4-Triazole-based Palladium Pincer Complexes. A New Type of Catalyst for the Heck Reaction / E. Díez-Barra, J. Guerra, V. Hornillos et al. // Organometallics. 2003. Vol. 22, № 22. P. 4610–4612. DOI: 10.1021/om0340600.
16. Synthesis of Some Nitrogen Heterocycles under Microwave Irradiation in Solventless System. / H.A. Oskooie, M.M. Heravi, N. Nami, A. Nazari // Heterocyclic Communications. 2005. Vol. 11, no. 1. P. 101–104. DOI: 10.1515/hc.2005.11.1.101.
17. Синтез производных 5*H*-тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина и замещенных 3-(2-ацилвинилтио)-1,2,4-триазин-5-онов из 6-метил-3-тиоксо-1,2,4-триазин-5-она, 1-ацил-2-бромацетиленов и ацетиленовых кетонов. Рентгеноструктурный анализ 3-бензол-6-метил-5*H*-тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазин-5-она / В.Н. Елохина, А.С. Нахманович, Т.Н. Комарова и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 1996. Т. 45, № 12. С. 2971–2975.
18. Heteropoly Acid Catalyzed Selective Cyclization of 6-Alkyl-3-propargylmercapto-1,2,4-triazin-5(2*H*)-one / F. Hakim, M.M. Tabatabaee, M. Nheravi et al. // E-Journal of Chemistry. 2011. Vol. 8, № 2. P. 798–802. DOI: 10.1155/2011/103913.
19. Hassan S. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of Some New Pyrazoline and Pyrazole Derivatives // Molecules. 2013. Vol. 18. P. 2683–2711. DOI: 10.3390/molecules18032683.
20. Synthesis of Novel Triazinoindole-Based Thiourea Hybrid: A Study on α -Glucosidase Inhibitors and Their Molecular Docking. / M. Taha, F.J. Alshamrani, F. Rahim et al. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 3819–3843. DOI: 10.3390/molecules24213819.
21. Saad H.A., Moustafa A.H. Synthesis and Anticancer Activity of Some New Sglycosyl and S-Alkyl 1,2,4-Triazinone Derivatives Agents. // Molecules. 2011. Vol. 16, no. 7. P. 5682–5700. DOI: 10.3390/molecules16075682.
22. Synthesis, Chemical Reactivity and Fungicidal Activity of Pyrido[1,2-*b*][1,2,4]triazine Derivatives. / M.A. Ibrahim, R.M. Abdel-Rahman, A.M. Abdel-Halim et al. // J. Braz. Chem. Soc. 2009. Vol. 20, no. 7. P. 1275–1286. DOI: 10.1590/s0103-50532009000700012.

23. Cyclocondensation Reaction of Heterocyclic Carbonyl Compounds, Part XIII: Synthesis and Cytotoxic Activity of Some 3,7-Diaryl-5-(3,4,5-Trime-thoxyphenyl)pyrazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazines / T. Gucký, I. Frysová, J. Slouka et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. Vol. 44, no. 2. P. 891–900. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.05.026.

24. Rezaei D., Fazlollahi M. Synthesis, Solvatochromism and Crystal Structure of 5-Methoxy-5,6-diphenyl-4,5-dihydro-2*H* – 1,2,4-Triazine-3-thione // Chemistry Central Journal. 2015. Vol. 7, no. 1. ID 130. DOI: 10.1186/1752-153X-7-130.

25. Condensed 1,2,4-Triazines: I. Fused to Heterocycles with Three-, Four-, and Five-Membered Rings / E.S.H. El Ashry, N. Rashed, M. Taha, E. Ramadan // Advances In Heterocyclic Chemistry. 1994. Vol. 59. P. 39–177. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60007-0.

26. Heterocyclization of 3-Propargylsulfanyl-5-phenyl-1,2,4-triazine: Tandem Reactions with Bromine Leading to New Derivatives of 7-Phenyl[1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazinium / A.V. Rybakova, D.G. Kim et al. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya. 2020. Vol. 63, no. 6. P. 19–24. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6102.

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru.

Старцева Анна Андреевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: anka.startseva@gmail.com.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: kimdg@susu.ru.

Поступила в редакцию 25 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220310

SYNTHESIS AND HETEROCYCLIZATION OF 8-*R*-*TRANS*-3-CINNAMYLSULFANYL-5*H*-[1,2,4]TRIAZINO[5,6-*b*]INDOLES AND METHYL 4-(8-*R*-5*H*-[1,2,4]TRIAZINE[5,6-*b*]INDOLE-3-SULFANYL)BUT-2-ENOATES

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru

A.A. Startseva, anka.startseva@gmail.com

D.G. Kim, kimdg@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Isatin β -thiosemicarbazone and 5-bromoisatin β -thiosemicarbazone were obtained by condensation of aqueous solutions of thiosemicarbazide with isatin and 5-bromoisatin, respectively. Then 5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole-3-thione (**1a**) and 8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole-3-thione (**1b**) were synthesized by subsequent cyclization of obtained thiosemicarbazones in heated sodium hydroxide solution. Compounds **1a** and **1b** were studied in alkylation by *trans*-cinnamyl chloride and methyl ester of 4-bromocrotonic acid. At that, previously unknown *trans*-3-cinnamylsulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole (**2a**) and methyl 4-(8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole-3-sulfanyl)but-2-enoate (**3a**) were synthesized from compound **1a**, 8-bromo-*trans*-3-cinnamylsulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole (**2b**) and methyl 4-(8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole-3-sulfanyl)but-2-enoate (**3b**) were synthesized from compound **1b**. The protons of the S-CH₂ group form a doublet band in the region of 4.13 and 4.15 p.p.m. in the ¹H NMR spectra of compounds **2a** and **2b**, respectively. Similar protons in the ¹H NMR spectra of compounds **3a** and **3b** resonate at 4.09 and 4.12 p.p.m., respectively. The presence of the bromine atom, which is an electron acceptor, at locant 8 in structures **2b** and **3b** leads to a slight shift of the signals of aromatic protons of the indole ring, as well as the signal of the NH group

proton, to a weaker field in comparison to similar proton signals in the ^1H NMR spectra of compounds **2a** and **3a** that do not contain bromine atoms in the indole fragment. Heterocyclization of S-derivatives of triazino[5,6-*b*]indole-3-thiones by iodine and bromine leads to annelation of the six-membered thiazine cycle and formation of new polycondensation systems in the form of 8-*R*-3-halo-4-*R*¹-2,3,4,11-tetrahydro[1,3]thiazino[3',2':2,3][1,2,4]triazine[5,6-*b*]indolium trihalides. The protons of the SCH₂ group in structures of the synthesized trihalides are located next to the asymmetric carbon atom, they are diastereotopic and form doublets of doublets in the region of 3.35-5.36 p.p.m. in the ^1H NMR spectra.

Keywords: 5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole-3-thione, 8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole-3-thione, *trans*-3-cinnamylsulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole, methyl 4-(8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole-3-sulfanyl)but-2-enoate, 8-bromo-*trans*-3-cinnamylsulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole and methyl 4-(8-bromo-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole-3-sulfanyl)but-2-enoate, 8-*R*-3-halo-4-*R*¹-2,3,4,11-tetrahydro[1,3]thiazino[3',2':2,3][1,2,4]triazine[5,6-*b*]indolium trihalides.

References

1. Gianella-Borradori M., Christou I., Bataille C.J.R., Cross R.L., Wynne G.M., Greaves D.R., Russell A.J. Ligand-Based Virtual Screening Identifies a Family of Selective Cannabinoid Receptor 2 Agonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2015;23(1):241–26. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.11.002.
2. El Ashry E.S.H., Ramadan E.S., Hamid H.M., Hagar M. Microwave Irradiation for Accelerating each Step for the Synthesis of 1,2,4-Triazino[5,6-*b*]indole-3-thiols and their Derivatives from Isatin and 5-Chloroisatin. *Synlett*. 2004;(4):723–725. DOI: 10.1055/s-2004-815437.
3. Kim D.G., Zhuravlyova A.V. New Synthesis of the [1,3]Thiazolo-[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole System. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2009;45(10):1281–1282. DOI: 10.1007/s10593-010-0421-5.
4. Gomha S., Abdel-Aziz H. Synthesis of New Functionalized Derivatives of Indolo[2,3-*E*][1,2,4]triazolo-[4,5-*B*]-1,2,4-triazine. *J. Serb. Chem. Soc.* 2016;78(8):1119–1125. DOI: 10.2298/jsc120914013g.
5. Tomchin A.B., Pastushenkov L.V., Pastushenkov A.L., Lin'kov V.I., Belicheva É.G., Ivanov V.E. Thiourea and Thiosemicarbazide Derivatives Structure, Reactions, and Pharmacological Activity. Synthesis and Pharmacological and Pharmacokinetic Properties of the New Antihypoxic and Antisuridant Agent Tompasline. *Pharm. Chem. J.* 2008;42(5):245 – 254. DOI: 10.1007/bf02464663.
6. Sharma R., Pandey A.K., Shivahare R., Srivastava K., Gupta, S., Chauhan P.M.S. Triazino Indole–Quinoline Hybrid: A Novel Approach to Antileishmanial Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2014;24(1):298–301. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.11.018.
7. Patel D.V., Patel N.R., Kanhed A.M., Patel S.P., Sinha A., Kansara D.D., Mecwan A.R., Patel S.B., Upadhyay P.N., Patel K.B., Shah D.B., Prajapati N.K., Murumkar P.R., Patel K.V., Yadav M.R. Novel Multitarget Directed Triazinoindole Derivatives as Anti-Alzheimer Agents. *ACS Chemical Neuroscience*. 2019;10(8):3635–3661. DOI: 10.1021/acchemneuro.9b00226.
8. Fershtat L. L., Epishina M. A., Kulikov A. S., Struchkova M. I., Makhova N. N. Synthesis of Hetarylsulfanyl- and Hetaryloxyfuroxans by Nucleophilic Substitution of Nitro Group in Nitrofuroxans with Heterocyclic Thiol and Hydroxy Derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2015;51(2):176–186. DOI: 10.1007/s10593-015-1678-5.
9. Li H., Zhou H., Krieger S. Triazine-Based Tool Box for Developing Peptidic PET Imaging Probes: Syntheses, Microfluidic Radiolabeling, and Structure-activity Evaluation. *Bioconjug. Chem.* 2014;25:761–772. DOI: 10.1021/bc500034n.
10. Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N. Triazines, Tetrazines, and Fused Ring Polycyclic Systems. *Progress in Heterocyclic Chemistry*. 2011;23:403–425. DOI: 10.1016/B978-0-08-096805-6.00014-0.
11. Neunhoffer H. 1,2,4-Triazines and Their Benzo Derivatives. *Compr. Heterocycl. Chem. II*. 1996:507–573. DOI: 10.1016/b978-008096518-5.00127-1.
12. Kim D.G., Rybakova A.V., Sharutin V.V., Danilina E.I., Sazhayeva O.V. Halo-heterocyclization of *Trans*-5-phenyl-3-cinnamylsulfanyl[1,2,4]triazine into [1,3]thiazino[3,2-*b*][1,2,4]triazine-9-ium Systems. *Mendeleev Communications*. 2019;73(29):59–60. DOI: 10.14529/chem210107.
13. Aswar U.M., Kalshetti P.P., Shelke S.M., Bhosale Sh.H., Bodhankar S.L. Effect of Newly Synthesized 1,2,4-Triazino[5,6-*b*]indole-3-thione Derivatives on Olfactory Bulbectomy Induced Depres-

sion in Rats. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2012;2(12):92–998. DOI: 10.1016/S2221-1691(13)60012-X.

14. Vas'kevich R. I., Vas'kevich A. I., Turov A. V., Staninets V. I., Vovk M.V. Regioselectivity of Cyclization of 3-Allyl(propargyl)sulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011;47(8):1037–1042. DOI:10.1007/s10593-011-0871-4.

15. Díez-Barra E., Guerra J., Homillos V., Merino S., Tejada J. 1,2,4-Triazole-based Palladium Pincer Complexes. A New Type of Catalyst for the Heck Reaction. *Organometallics*. 2003;22(22):4610–4612. DOI: 10.1021/om0340600.

16. Oskooie H.A., Heravi M.M., Nami N., Nazari A. Synthesis of Some Nitrogen Heterocycles under Microwave Irradiation in Solventless System. *Heterocyclic Communications*. 2005;11(1):101–104. DOI: 10.1515/hc.2005.11.1.101.

17. Elokina V.N., Nakhmanovich A.S., Komarova T.N., Karnaukhova R.V., Bannikova O.B., Lopyrev V.A., Struchkov Y.T., Shishkin O.V., Potekhin K.A. The Synthesis of 5*H*-Thiazolo[2,3-*c*][1,2,4]triazine Derivatives and Substituted 3-(2-Acylvinylthio)-1,2,4-triazin-5-ones from 6-Methyl-3-thioxo-1,2,4-triazin-5-one, 1-Acyl-2-bromoacetylenes, and Acetylenic Ketones. X-Ray Study of 3-Benzoyl-6-methyl-5*H*-thiazolo[2,3-*c*][1,2,4]triazin-5-one. *Russian Chemical Bulletin*. 1996;45(12):2823–2826. DOI: 10.1007/bf01430652.

18. Hakim F., Tabatabaee M.M., Hheravi M., Roshani M., Bamoharam F. Heteropoly Acid Catalyzed Selective Cyclization of 6-Alkyl-3-propargylmercapto-1,2,4-triazin-5(2*H*)-one. *E-Journal of Chemistry*. 2011;8(2):798–802. DOI: 10.1155/2011/103913.

19. Hassan S. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of Some New Pyrazoline and Pyrazole Derivatives. *Molecules*. 2013;18:2683–2711. DOI: 10.3390/molecules18032683.

20. Taha M., Alshamrani F.J., Rahim F., Hayat Sh., Hayat U., Zaman Kh., Imran S., Khan Kh.M., Naz F. Synthesis of Novel Triazinoindole-Based Thiourea Hybrid: A Study on α -Glucosidase Inhibitors and Their Molecular Docking. *Molecules*. 2019;24:3819–3843. DOI: 10.3390/molecules24213819.

21. Saad H.A., Moustafa A.H. Synthesis and Anticancer Activity of Some New Sglycosyl and S-Alkyl 1,2,4-Triazinone Derivatives Agents. *Molecules*. 2011;16:5682–5700. DOI: 10.3390/molecules16075682.

22. Ibrahim M.A., Abdel-Rahman R.M., Abdel-Halim A.M., Ibrahim S.S., Allimony H.A. Synthesis, Chemical Reactivity and Fungicidal Activity of Pyrido[1,2-*b*][1,2,4]triazine Derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* 2009;20:1275–1286. DOI:10.1590/s0103-50532009000700012.

23. Gucký T., Frysova I., Slouka J., Hajdúch M., Dzubák P. Cyclocondensation Reaction of Heterocyclic Carbonyl Compounds, Part XIII: Synthesis and Cytotoxic Activity of Some 3,7-Diaryl-5-(3,4,5-Trime-thoxyphenyl)pyrazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazines. *Eur. J. Med. Chem.* 2009;44(2):891–900. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.05.026.

24. Rezaei D., Fazlollahi M. Synthesis, Solvatochromism and Crystal Structure of 5-Methoxy-5,6-diphenyl-4,5-dihydro-2*H* – 1,2,4-Triazine-3-thione. *Chemistry Central Journal*. 2015;7(1):130. DOI: 10.1186/1752-153X-7-130.

25. Ashry E.S.H.El, Rashed N., Taha M., Ramadan E. Condensed 1,2,4-Triazines: I. Fused to Heterocycles with Three-, Four-, and Five-Membered Rings. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1994;59:39–177. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60007-0.

26. Rybakova A.V., Kim D.G., Danilina E.I., Sazhayeva O.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I. Heterocyclization of 3-Propargylsulfanyl-5-phenyl-1,2,4-triazine: Tandem Reactions with Bromine Leading to New Derivatives of 7-Phenyl[1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazinium. *Russian journal of chemistry and chemical technology*. 2020;63(6):19–24. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6102.

Received 25 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рыбакова А.В., Старцева А.А., Ким Д.Г. Синтез и гетероциклизация 8-*г*-транс-3-циннамилсульфанил-5*н*-[1,2,4]триазино[5,6-*б*]индолов и метил 4-(8-*г*-5*н*-[1,2,4]триазин[5,6-*б*]индол-3-сульфанил)бут-2-еноатов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 92–101. DOI: 10.14529/chem220310

FOR CITATION

Rybakova A.V., Startseva A.A., Kim D.G. Synthesis and heterocyclization of 8-*R*-*trans*-3-cinnamylsulfanyl-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indoles and methyl 4-(8-*R*-5*H*-[1,2,4]triazine[5,6-*b*]indole-3-sulfanyl)but-2-enoates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):92–101. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220310

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ МАРГАНЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В.В. Семенов

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

Водная суспензия марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата под действием оснований (кислого углекислого натрия, гидроокиси лития и аммиака) растворяется при $\text{pH} = 8$, превращаясь в хорошо растворимые известные соединения тетраацетатоманганаты натрия, лития и аммония. Аналогичным образом протекает взаимодействие марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) с 2-аминоэтанолом, также создающим слабо щелочную среду. В кислой среде при $\text{pH} = 1$ тетраацетатоманганаты натрия, лития, аммония и 2-аминийэтанола превращаются в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат). Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат при подкислении серной кислотой превращается в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат).

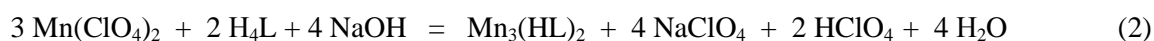
Ключевые слова: марганец(II), натрий, литий, аммоний, 2-аминоэтанол, этилендиаминтетрауксусная кислота, этилендиаминтетраацетатоманганаты.

Введение

В реакциях соединений марганца(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) H_4L в зависимости от условий получают соединения, различающиеся по своему химическому составу и растворимости в водной среде. Так, карбонат марганца(II) взаимодействует с ЭДТА в молярном соотношении 3:2 с образованием [1] малорастворимого в водной фазе кристаллического марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата).



Данное соединение образуется также [2] в реакции перхлората марганца(II) с тетранатриевой солью ЭДТА.



Из водного раствора оно выпадает в осадок в виде декагидрата $\text{Mn}_3(\text{HL})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Приведенные уравнения свидетельствуют о том, что образующиеся в процессе реакции растворы имеют кислую реакцию. Кислотные свойства имеет и получающееся соединение, в молекуле которого остаются две свободные группы $-\text{COOH}$. Его структура изучена в работах [1–3]. Молекула комплекса (рис. 1) содержит в своем составе три катиона $\text{Mn}(\text{II})$ и два фрагмента трижды депротонированной ЭДТА. Две хелатированные группировки MnHL связаны друг с другом через катион нехелатированного $\text{Mn}(\text{II})$, окруженного 4 молекулами воды: $\text{MnHL}-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{HLMn}$. Остальные 2 молекулы H_2O входят в состав хелатных группировок и 4 находятся за пределами элементарной ячейки.

Проведение реакции в нейтральной среде приводит к образованию хорошо растворимых комплексов состава $\text{Na}_2[\text{MnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Li}_2[\text{MnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] и $(\text{NH}_4)_2[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6].



Первое из этих соединений [4] было высажено из водного раствора добавлением этилового спирта. Для второго [5] и третьего [6] выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 2).

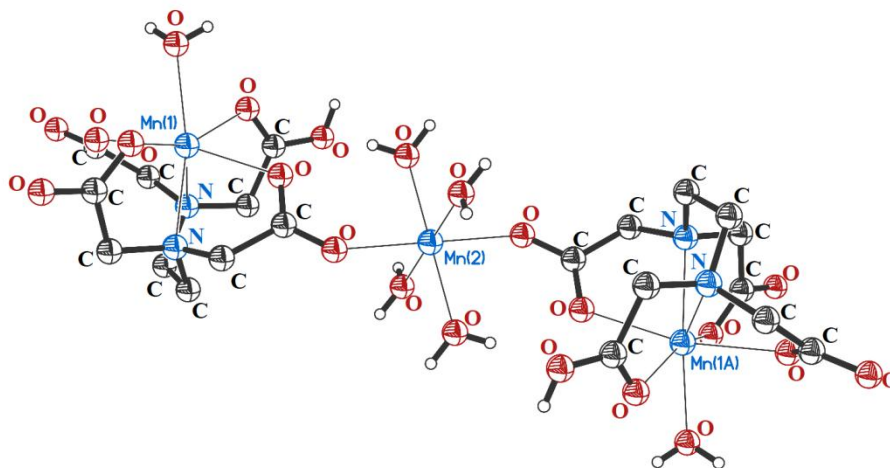


Рис. 1. Молекулярная структура $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода CH_2 -групп, а также сольватные некоординированные молекулы воды не изображены для ясности. Атомы с индексом *A* построены с помощью оператора симметрии 1-*x*, -*y*, -*z* [12, CCDC MNEDTA11]

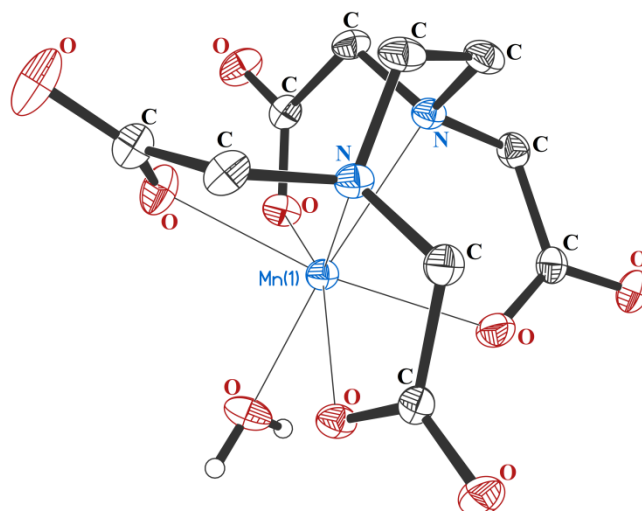


Рис. 2. Молекулярная структура дианионной части диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата $(NH_4)_2MnL \cdot 4H_2O$. Атомы водорода CH_2 -групп, аммонийные катионы NH_4^+ , а также сольватные некоординированные молекулы воды не изображены для ясности [6, CCDC]

В работе [7] авторы получили большую серию соединений формулы $M_2L \cdot nH_2O$ ($M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) из оксидов MO , карбонатов MCO_3 , основных карбонатов $MCO_3 \cdot M(OH)_2$ двухвалентных металлов и ЭДТА. В работе была отмечена плохая растворимость соединений. Для марганца она составила $0,13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

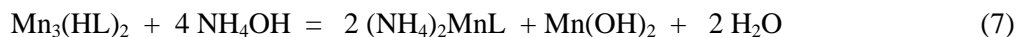


Обсуждение результатов

В настоящей работе мы сообщаем о взаимопревращениях вышеупомянутых соединений под действием кислот и оснований. Необходимые сведения были почерпнуты в результате поиска хорошо растворимых координационных соединений марганца(II), имеющих перспективы использования в качестве микрокомпонентных добавок в минеральные удобрения.

Водная суспензия марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ ($pH = 2$), синтезированного из карбоната марганца и ЭДТА, под действием оснований (кислого углекислого натрия, гидроокиси лития и аммиака) растворялась при $pH = 8$,

превращаясь в хорошо растворимые известные соединения тетраацетатоманганаты натрия $\text{Na}_2[\text{MnL}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4], лития $\text{Li}_2[\text{MnL}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] и аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6].

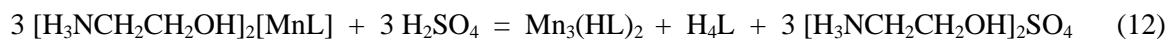
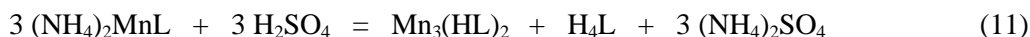
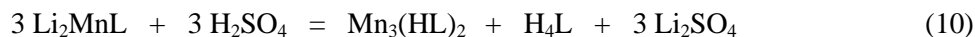
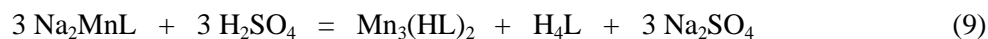


После фильтрования, упаривания фильтратов и сушки остатков соединения были идентифицированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Выходы составили 67–83 %.

Аналогичным образом протекает взаимодействие марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) с 2-аминоэтанолом, также создающим слабо щелочную среду, как NaHCO_3 , LiOH и NH_4OH .

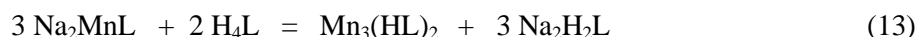


Водные растворы выделенных таким образом соединений имели нейтральную реакцию ($\text{pH} = 7$), были устойчивы при длительном хранении. Через полгода образования осадков не наблюдалось. Подкисление серной кислотой до значения $\text{pH} = 1$ приводило к помутнению раствора вследствие выделения осадка $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$.



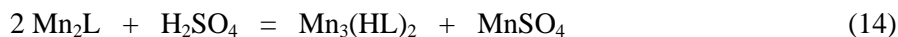
Выпавшие осадки состояли из целевого соединения $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$ и ЭДТА. Последняя очень плохо растворялась даже в горячей воде, в то время как $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$ достаточно хорошо. Осадки заливали водой, нагревали до кипения и фильтровали горячими. Повторение этой процедуры приводило к получению чистых образцов кристаллического марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата $\text{Mn}_3(\text{HL})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Выходы составили 43–49 %.

Реакции (9)–(12) протекают в строгом соответствии со стехиометрией. При необходимости получения чистого образца $\text{Mn}_3(\text{HL})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вместо минеральных кислот H_2SO_4 , HCl , HNO_3 следует использовать ЭДТА.



Образующаяся динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты хорошо растворяется в воде и может быть легко удалена фильтрованием реакционной смеси. Однако из-за плохой растворимости ЭДТА реакция 13 протекает с заметной скоростью только при нагревании, в то время как реакции (9)–(12) быстро протекают при 25 °С.

Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат $\text{Mn}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученный из основного карбоната марганца и ЭДТА, при подкислении серной кислотой превращался в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат).



Высокая растворимость сульфата марганца позволяет легко отделить плохо растворимый этилендиаминтетраацетат тримарганца фильтрованием водного раствора.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400–400 cm^{-1}) и фторированном (4000–1400 cm^{-1}) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре Polaris Q с хроматографом Trace GC Ultra. Рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов марганец(II)

бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ и диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата $(NH_4)_2MnL \cdot 2H_2O$ проведены на дифрактометре *Bruker D8 Quest* (MoK α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, $T = 100,0(2) \text{ K}$, $2\theta = 55,78^\circ$).

В работе использовали динатриевую соль ЭДТА (Трилон-Б) квалификации «ч» ГОСТ 10652-73, АО «Химреактив», Н. Новгород; основной карбонат марганца с содержанием Mn(II) 45 мас. %, ЗАО «Унихим», ГОСТ 7205-77; 2-аминоэтанол квалификации «ч» производства ООО «Синтез ОКА», г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; марганец(II) сернокислый 5-водный, квалификации «ч», ГОСТ 435-77, АО «Химреактив», Н. Новгород; ЭДТА получали обработкой динатриевой соли соляной кислотой.

Приобретенный нами коммерчески доступный препарат основного карбоната марганца, по данным рентгеновского фазового анализа (РФА), содержал следующие компоненты: манганит $MnO(OH)$ 39 %, родохрозит $MnCO_3$ 45 %, биксбиит Mn_2O_3 16 %. Он представлял собой мелкодисперсный черный порошок, не растворимый в воде и в органических растворителях с содержанием марганца 45 %. ЭДТА также обладает малой растворимостью в водной среде. В связи с этим реакции ОКМ с ЭДТА производили смешиванием и растиранием двух твердых составляющих в фарфоровой ступке с последующим присыпанием полученного коричнево-черного порошка к дистиллированной воде при перемешивании и последующем нагревании. Известно [8], что соли марганца(III) неустойчивы и в кислых растворах восстанавливаются до солей марганца(II). Таким образом, проведение реакции с ЭДТА в кислой среде следовало ожидать образования только производных марганца(II).

Марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$. Смешивали и растирали в ступке совместно 1,42 г ($1,14 \cdot 10^{-2}$ г-ат. Mn) основного карбоната марганца и 6,60 г ($2,27 \cdot 10^{-2}$ моль) ЭДТА. Полученный коричневый порошок присыпали при перемешивании к 100 мл дистиллированной воды. Колбу подогрели снизу электроплиткой. Через 1 ч коричневая суспензия растворилась. Реакционная смесь представляла собой светло-розовую жидкость с небольшим количеством белого осадка. Осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе. Получили 2,05 г непрореагировавшей ЭДТА. Фильтрат упарили, получили 4,50 г крупных кристаллов розового цвета (см. рис. 1). После повторной перекристаллизации из горячей воды получили 3,02 г ($3,27 \cdot 10^{-3}$ моль, 83 %) марганец(II) *бис*(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$, РСА (см. рис. 1). Найдено, %: С 26,19; Н 5,05; N 5,93. $C_{20}H_{46}N_4O_{26}Mn_3$. Вычислено, %: С 26,00; Н 5,02; N 6,07. ИК-спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 3482, 3259, 1694 пл, 1608, 1584, 1414, 1399, 1346, 1313, 1292, 1256, 1245, 1110, 1030, 928, 961, 929, 905, 851, 780, 720, 696, 646, 535. Масс-спектр, m/e: 67, 79, 81 (100%), 95, 97, 121, 149, 178, 185, 213, 227, 236, 255, 294, 299, 301, 353, 368.

Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат $Mn_2L \cdot 3H_2O$. Смешивали и растирали в ступке совместно 2,80 г ($2,24 \cdot 10^{-2}$ г-ат. Mn) основного карбоната марганца и 3,30 г ($1,14 \cdot 10^{-2}$ моль) ЭДТА. Полученный коричневый порошок присыпали при перемешивании к 100 мл дистиллированной воды. Коричневую суспензию нагревали при перемешивании 7 ч, фильтровали, осадок промывали водой, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110 °С. Получили 0,98 г непрореагировавшего основного карбоната марганца. По данным РФА осадок состоял из аморфной и кристаллической составляющих. В кристаллической части идентифицированы оксид марганца Mn_2O_3 и манганит $MnO(OH)$. Фильтрат упарили, остаток сушили в шкафу при 110 °С. Получили 4,00 г ($5,38 \cdot 10^{-3}$ моль, 72 %) марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганата) тригидрата $Mn_2L \cdot 3H_2O$ в виде желтого порошка. Найдено, %: С 26,17; Н 4,65; N 6,73. $C_{10}H_{18}N_2O_{11}Mn_2$. Вычислено, %: С 26,56; Н 4,01; N 6,19. ИК-спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 3381, 3241, 1587, 1405, 1328, 1256, 1107, 1030, 1006, 976, 929, 857, 723, 649, 586, 458.

Преращение марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганата) тригидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат. Навеску 2,20 г $Mn_2L \cdot 3H_2O$ растворили в 20 мл H_2O , перемешивали, добавляли по каплям 8 н раствор серной кислоты. От 10 капель раствор помутнел. Осадок фильтровали, промывали водой, растворяли при нагревании в 40 мл H_2O . Выпавшие по охлаждению кристаллы сушили на воздухе. Получили 1,10 г марганец(II) *бис*(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$.

Преращение марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата в динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат. К суспензии 4,06 г ($4,40 \cdot 10^{-3}$ моль) $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ в 100 мл H_2O прибавляли по каплям раствор 2,22 г ($2,64 \cdot 10^{-2}$ моль) $NaHCO_3$

в 30 мл H_2O . После приливания 25 мл раствора pH реакционной смеси изменился от 2 до 7. Смесь фильтровали, упаривали, остаток сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 4,40 г ($1,02 \cdot 10^{-2}$ моль, 78 %) $Na_2MnL \cdot 2H_2O$ в виде белого с розовым оттенком порошка. Найдено, %: С 28,45; Н 3,68; N 6,72. $C_{10}H_{16}N_2O_{10}MnNa_2$. Вычислено, %: С 28,25; Н 3,79; N 6,59. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3470, 3437, 3291, 1656 пл, 1611, 1584, 1444, 1411, 1325, 1253, 1242, 1116, 1027, 1006, 988, 976, 961, 926, 860, 717, 643, 601, 571, 559, 532, 506.

Динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат. Смешивали и растирали в ступке совместно 2,00 г ($1,32 \cdot 10^{-2}$ моль) $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ и 3,84 г ($1,32 \cdot 10^{-2}$ моль) ЭДТА. Полученный белый порошок присыпали при перемешивании к 120 мл дистиллированной воды, колбу подогревали снизу электроплиткой. Через 30 мин розовая суспензия растворилась. К прозрачному раствору добавляли по каплям раствор 2,22 г ($2,64 \cdot 10^{-2}$ моль) $NaHCO_3$ в 30 мл H_2O до достижения pH = 7. Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 4,80 г ($1,13 \cdot 10^{-2}$ моль, 85 %) динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата) $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$ в виде мелкодисперсного микрокристаллического порошка. Найдено, %: С 28,43; Н 3,78; N 6,82. $C_{10}H_{16}N_2O_{10}MnNa_2$. Вычислено, %: С 28,25; Н 3,79; N 6,59. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3467, 3297, 1602, 1590, 1411, 1334, 1283, 1245, 1110, 1027, 1000, 985, 961, 926, 857, 720, 646, 574, 532, 488, 452.

Дилитий (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат $Li_2[MnL] \cdot 3H_2O$ получали аналогично из $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ ЭДТА и LiOH. Выход 86%. Найдено, %: С 28,80; Н 4,46; N 7,00. $C_{10}H_{18}N_2O_{11}MnLi_2$. Вычислено, %: С 29,21; Н 4,41; N 6,81. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3437, 3276, 1599, 1408, 1328, 1253, 1110, 1033, 1006, 982, 929, 860, 720, 649, 586, 538, 515.

Дикалий (этилендиаминтетраацетатоманганат) гидрат $K_2[MnL] \cdot H_2O$ получали аналогично из $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ ЭДТА и $KHCO_3$. Пластинчатые кристаллы, выход 59 %. Найдено, %: С 27,14; Н 3,37; N 6,59. $C_{10}H_{14}N_2O_9MnK_2$. Вычислено, %: С 27,4; Н 3,21; N 6,38. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3434, 3369, 1593, 1396, 1343, 1325, 1262, 1182, 1107, 1048, 1027, 1003, 982, 961, 923, 848, 711, 634, 589, 524, 491.

Диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат $(NH_4)_2[MnL] \cdot 2H_2O$ получали аналогично из $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ ЭДТА и NH_4OH . Крупные кубические кристаллы для PCA (см. рис. 2) получены упариванием раствора от 120 до 10 мл, выход 60 %. Найдено, %: С 28,11; Н 5,40; N 13,40. $C_{10}H_{24}N_4O_{10}Mn$. Вычислено, %: С, 28,92; Н, 5,83; N, 13,49. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3539, 3440, 3267, 3190, 3062, 1677, 1626, 1581, 1476, 1411, 1340, 1289, 1262, 1182, 1107, 1033, 1006, 976, 929, 854, 720, 643, 616, 580, 521, 497.

Преобразование динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат под действием серной кислоты. К раствору 2,70 г ($6,35 \cdot 10^{-3}$ моль) $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$ в 30 мл H_2O (pH = 6) прибавили при перемешивании 1 мл 8 н раствора H_2SO_4 . Кислотность раствора увеличилась до pH = 1, выпал белый осадок. Смесь нагревали до кипения, фильтровали горячей, охлаждали. Получили 0,35 г осадка ЭДТА на фильтре, из фильтрата по охлаждению выпали кристаллы $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$, 1,70 г, 87 %. После повторной перекристаллизации получили 1,50 г чистого декагидрата бис(этилендиаминтетраацетата) тримарганца.

Аналогично получали $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ при подкислении растворов дилитий-, дикалий и диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганатов).

Преобразование динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат под действием ЭДТА. Смешивали и растирали в ступке 1,40 г ($3,29 \cdot 10^{-3}$ моль) $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$ и 0,64 г ($2,20 \cdot 10^{-3}$ моль) ЭДТА, приливали 20 мл H_2O . Через 5 ч перемешивания при $25\text{ }^\circ\text{C}$ реакционная смесь оставалась мутной. Добавили к ней еще 25 мл H_2O , нагрели до $80\text{ }^\circ\text{C}$, фильтровали горячей. По охлаждению наблюдали выпадение осадка. Колбу охлаждали до $10\text{ }^\circ\text{C}$, через 12 ч смесь размешивали, фильтровали, осадок промывали на фильтре небольшим количеством воды, сушили на воздухе. Получили 0,50 г ($5,41 \cdot 10^{-4}$ моль, 49 %) $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$.

Бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат. К суспензии $1,30\text{ г}$ ($1,41 \cdot 10^{-3}$ моль) $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ в 20 мл H_2O прибавляли по каплям при перемешивании 0,34 г 2-аминоэтанола в 2 мл H_2O . Через 2 ч суспензия растворилась, pH смеси изменился от 2 до 8. Прозрачный бесцветный раствор упаривали, остаток сушили на фторопластовом поддоне при $110\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 1,38 г ($2,74 \cdot 10^{-3}$ моль, 63 %) бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата $[H_3NCH_2CH_2OH]^+[MnL]^{2-} \cdot 2H_2O$ в виде прозрачной прочной, стекловидной массы, размяг-

чающейся при нагревании. Найдено, %: С 33,59; Н 6,27; N 11,25. $C_{14}H_{32}N_4O_{12}Mn$. Вычислено, %: С 33,40; Н 6,41; N 11,13. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3600–2300 ш, 1581, 1400, 1328, 1280, 1253, 1155, 1125, 1107, 1069, 1021, 1009, 979, 961, 926, 857, 717, 646, 583, 526.

Преращение бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрат. К раствору 0,40 г ($7,95 \cdot 10^{-4}$ моль) $[H_3NCH_2CH_2OH]^+_2[MnL]^{2-} \cdot 2H_2O$ в 15 мл H_2O прибавляли по каплям при перемешивании 8 н H_2SO_4 . От 4 капель рН раствора изменился от 7 до 2, реакционная смесь помутнела, выпал осадок. Колбу охлаждали до $5^\circ C$, через 12 ч смесь размешивали, фильтровали, осадок сушили на воздухе. Получили 0,20 г ($2,16 \cdot 10^{-4}$ моль, 81%) $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$, после повторной кристаллизации 0,12 г.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, рег. № АААА-А16-116122110053-1). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены по теме № 0035-2019-0026, № госрегистрации 01201458049.

Литература

1. Stereochemistry of Ethylenediaminetetraacetato Complexes. I. The Structure of Crystalline $Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$ and the Configuration of the Seven-Coordinate $Mn(OH_2)Y^{-2}$ Ion / S. Richards, B. Pedersen, J.V. Silverton, J.L. Hoard // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, no. 1. P. 27–33. DOI: 10.1021/ic50011a006.
2. Carboxylate-rich Hybrid Ligands in Mn(II) Complexes as Precursors for Water Oxidation Reactions / Gan C.R.R., Liu Z., Bai S-Q. et al. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, no. 4. P. 1821–1828. DOI: 10.1039/C3DT51666K.
3. Crystal Structures of Acid Ethylenediaminetetraacetates $[Cd(H_2Edta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ and $[Mn(H_2O)_4][Mn(HEdta)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ / I.N. Polyakova, A.L. Poznyak, V.S. Sergienko, L.V. Stopolyanskaya // *Crystallogr. Rep.* 2001. Vol. 6, no. 1. P. 40–45. DOI: 10.1134/1.1343124.
4. Sawyer D.T., Paulsen P. Properties and Infrared Spectra of Ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes. II. Chelates of Divalent Ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, no. 4. P. 816–820.
5. Ананьева Н.Н., Полюнова Т.И., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура пентагидрата литиевой соли этилендиаминтетраацетата марганца(II) // *Журн. структ. химии.* 1974. Т. 15, № 2. С. 263–267.
6. Crystal Structures of Seven-coordinate $(NH_4)_2[Mn^{II}(edta)(H_2O)] \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2[Mn^{II}(cydta)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ and $K_2[MN^{II}(hdtpa)] \cdot 3,5H_2O$ Complexes / Wang X.F., Gao J., Wang J. et al. // *J. Struct. Chem.* 2008. Vol. 49, no. 4. 724–731. DOI: 10.1007/s10947-008-0101-9.
7. Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. Основные закономерности образования биядерных этилендиаминтетраацетатов M_2Edta ряда переходных металлов // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16, № 6. С. 823–828.
8. Неницеску К. *Общая химия.* М.: Мир, 1968. С. 654.

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

Поступила в редакцию 11 апреля 2022 г.

TRANSFORMATIONS OF MANGANESE ETHYLENEDIAMINE TETRAACETATES UNDER ACTION OF ACIDS AND BASES

V.V. Semenov, vvsemenov@iomc.ras.ru

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

An aqueous suspension of manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate) decahydrate under action of bases (sodium hydrogen carbonate, lithium hydroxide, and ammonia) dissolves at pH = 8, turning into well-known freely soluble compounds of sodium, lithium, and ammonium tetraacetate manganates. The interaction of manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate) with 2-aminoethanol, which also creates a weakly alkaline medium, proceeds in a similar way. In acidic medium at pH = 1 sodium, lithium, ammonium, and 2-aminium ethanol tetraacetate manganates are converted into manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate). Manganese(II) (ethylenediaminetetraacetate manganate) trihydrate, when acidified with sulfuric acid, turns into manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate).

Keywords: manganese(II), sodium, lithium, ammonium, 2-aminoethanol, ethylenediaminetetraacetic acid, ethylenediaminetetraacetate manganates.

References

1. Richards S., Pedersen B., Silverton J.V., Hoard J.L. Stereochemistry of Ethylenediaminetetraacetate Complexes. I. The Structure of Crystalline $Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$ and the Configuration of the Seven-Coordinate $Mn(OH_2)Y^{-2}$ Ion. *Inorg. Chem.* 1964;3(1):27–33. DOI: 10.1021/ic50011a006.
2. Gan C.R.R., Liu Z., Bai S-Q., Ong K.S., Hor T.S.A. Carboxylate-rich Hybrid Ligands in Mn(II) Complexes as Precursors for Water Oxidation Reactions. *Dalton Trans.* 2014;43(4):1821–1828. DOI: 10.1039/C3DT51666K.
3. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S., Stopolyanskaya L.V. Crystal Structures of Acid Ethylenediaminetetraacetates. *Crystallogr. Rep.* 2001;46(1):40–45. DOI: 10.1134/1.1343124.
4. Sawyer D.T., Paulsen P. Properties and Infrared Spectra of Ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes. II. Chelates of Divalent Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 1959;81(4):816–820.
5. Anan'eva N.N., Polynova T.N., Poray-Koshits M.A. Crystal Structure of the Pentahydrate of the Lithium Salt of Manganese(II) Ethylenediaminetetraacetate. *J. Struct. Chem.* 1974;15(2):263–267. (In Russ.)
6. Wang X.F., Gao J., Wang J., Zhang Zh., Wang Y.F., Chen L.J., Sun W., Zhang X.D. *J. Struct. Chem.* 2008;49(4):724–731. DOI: 10.1007/s10947-008-0101-9.
7. Leontieva M.V., Dyatlova N.M. The Main Regularities of the Formation of Binuclear Ethylenediaminetetraacetates M_2Edta of a Number of Transition Metals. *Rus. J. Coord. Chem.* 1990;16(6):823–828. (In Russ.)
8. Nenitescu C.D. *Chimie generala*. Bucuresti. Editia a doua Editura tehnica, 1963.

Received 11 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Семенов В.В. Превращения этилендиаминтетраацетатов марганца под действием кислот и оснований // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 102–108. DOI: 10.14529/chem220311

FOR CITATION

Semenov V.V. Transformations of manganese ethylenediamine tetraacetates under action of acids and bases. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):102–108. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220311

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

О.В. Зайцева¹, Е.А. Трофимов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте,
г. Златоуст, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

К настоящему времени накоплено значительное число экспериментальных данных о результатах синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа и изучении их структуры и свойств, которые позволяют сделать вывод о перспективности исследований в этом направлении. При этом дальнейшее его развитие требует работы по созданию теоретических основ синтеза таких фаз. Важной частью теоретических работ такого рода должно стать термодинамическое описание изученных твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа, опирающееся на анализ экспериментальных данных. Задачей настоящей работы являлось определение того, какие подходы могут быть использованы для термодинамического описания высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) со структурой гексаферритов М-типа, а также формирование базы термодинамических функций, описывающих индивидуальные вещества, участвующие в формировании высокоэнтропийной оксидной фазы такого рода. Проведенный в ходе работы анализ экспериментальных данных о процессе и результатах синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволил предложить использовать двухподрешеточную модель фазы, в которой первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов $B_{12}O_{19}$. В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. Компонентами твердого раствора предложено считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида $AB_{12}O_{19}$, где А – Ва, Sr, Pb, Са; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. Для всех этих веществ предложены значения стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий, температурных зависимостей изобарной теплоемкости. Эти значения отчасти заимствованы из различных источников, а по большей части являются результатом оценки различными полуэмпирическими методами. Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Ключевые слова: термодинамическое описание, высокоэнтропийные оксидные фазы, гексаферриты М-типа, параметры модели.

Введение

Высокоэнтропийная керамика или энтропийно-стабилизированные оксиды, высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) – новый класс высокоэнтропийных материалов, некоторые свойства представителей которого могут превосходить свойства традиционной керамики. Исследования, направленные на создание и изучение высокоэнтропийной керамики, начались в 2015 году [1] и в настоящее время продолжают активно развиваться. Внимание исследователей первоначально привлекали простые оксидные системы, образованные двухвалентными металлами [2] или трёхвалентными металлами (например, редкоземельными, как в работах [3, 4]). Несколько позже появились работы, посвящённые исследованию высокоэнтропийных систем с более сложной кри-

сталлической структурой. В частности, авторами работ [5–8] были получены высокоэнтропийные оксиды со структурой шпинели. В работах [9, 10] авторы сообщают о синтезе высокоэнтропийных оксидов со структурой флюорита. Авторами работ [11–13] были получены высокоэнтропийные оксиды со структурой перовскита.

Рядом исследователей опубликованы работы о получении и исследовании высокоэнтропийных боридов [14, 15], карбидов [16–19] и силицидов [20, 21].

Несмотря на то, что исследования в этой области начались относительно недавно, к настоящему времени появился ряд обзоров, посвященных созданию и исследованию высокоэнтропийной керамики, к числу которых относятся [22–24].

В ходе наших работ в последние годы были синтезированы и изучены новые высокоэнтропийные оксидные фазы со структурой гексаферритов М-типа [25–28]. Экспериментально доказана возможность получения ВЭО со структурой гексаферритов М-типа различного состава, а также изучены структура и свойства полученных образцов. К настоящему времени накоплено значительное число экспериментальных данных, которые позволяют сделать вывод о перспективности данного направления исследований. При этом, дальнейшее его развитие требует работы по созданию теоретических основ синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Важной частью теоретических работ такого рода должно стать термодинамическое описание изученных твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа, опирающееся на анализ литературных и собственных экспериментальных данных (прежде всего о температурных и концентрационных границах стабильности твёрдых растворов в исследуемых системах и об их составе). Результаты этой работы позволят приступить к полноценному термодинамическому моделированию процесса твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа.

Задачей настоящей работы являлось определение того, какие подходы могут быть использованы для термодинамического описания ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, а также формирование базы термодинамических функций, описывающих индивидуальные вещества, участвующие в формировании высокоэнтропийной оксидной фазы такого рода.

1. Описание модели

Высокоэнтропийные оксидные фазы со структурой гексаферритов М-типа представляют собой однофазные неупорядоченные твердые растворы с общей химической формулой $AB_{12}O_{19}$. При этом в рамках подрешеток, образованных элементами групп А или В, концентрации этих элементов должны быть эквимолярны или близки к эквимолярным, а общее число элементов хотя бы в одной из подрешёток должно быть равно пяти или больше пяти.

Термодинамическое описание фазы переменного состава (к которым относятся и интересующие нас фазы) должно включать в себя набор следующих параметров: стандартную энтальпию образования, стандартную энтропию, температурную зависимость изобарной теплоемкости для каждого из веществ, участвующих в образовании твердого раствора. Также необходимы параметры модели, описывающей отклонения твердого раствора от законов идеальных растворов. Однако перед тем, как по экспериментальным данным определять значения параметров модели, необходимо подобрать саму эту модель. В связи со всем вышесказанным на первом этапе работы стояла задача определить, какую модель целесообразно в данном случае использовать и какие вещества следует считать компонентами образующегося раствора.

Анализ всей совокупности имеющихся в настоящий момент экспериментальных данных о ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволяет сделать вывод о том, что компонентами твердого раствора следует считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида $AB_{12}O_{19}$, где А – Ва, Sr, Pb, Са; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. В ходе проведенных нами ранее работ было показано, что все перечисленные элементы могут входить в состав интересующих нас фаз в значительных количествах и таким образом являться одним из основных компонентов высокоэнтропийной фазы.

Для термодинамического описания оксидных фаз традиционным является использование подрешёточной модели. К термодинамическим моделям растворов, применимость которых для описания интересующих нас твёрдых фаз изучена в ходе работы, относились различные варианты подрешёточной модели, совмещённые с различными подходами для описания отклонения от

идеальности в рамках одной подрешётки (полиномиальная модель, модель Редлиха–Кистера, полиномы Лежандра).

Результаты кристаллографического изучения гексаферритов М-типа показывают, что их структура характеризуется наличием пяти кристаллографических узлов разного типа, доступных для атомов железа: одним узлом тетраэдрического типа, одним – тригонально-бипирамидного и тремя – октаэдрически скоординированного положения. Последние три октаэдрически окруженных места различаются в их взаимосвязи с дополнительными многогранниками, окружающими атомы железа. Следовательно, корректное описание этой части исследуемых фаз могло потребовать использования большого числа подрешёток. Это существенно усложнило бы модель, затруднило бы определение значения модельных параметров (из-за ограниченного объема имеющихся экспериментальных данных) и при этом вряд ли существенно повлияло бы на точность результатов моделирования. Поэтому в нашей работе в качестве модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель. Первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов $B_{12}O_{19}$. В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера.

Для определения параметров модели в качестве исходных данных использованы результаты, опубликованные в литературе, а также полученные в рамках наших работ собственные экспериментальные данные о температурных и концентрационных границах стабильности исследуемых твёрдых растворов.

2. Термодинамические функции компонентов

В табл. 1–3 представлены предлагаемые значения термодинамических функций для индивидуальных существующих и гипотетических веществ (двойных оксидов) – компонентов твердого раствора. Представление о термодинамических функциях гипотетических веществ необходимо для создания модели раствора, даже если эти вещества в реальности не существуют в индивидуальном виде, а являются только компонентами фазы переменного состава.

Некоторые данные по стандартным теплотам образования, стандартным энтропиям и теплоемкостям индивидуальных веществ взяты из литературы, а также из базы данных, разработанной Thermfact and GTT-Technologies. Однако для преобладающего числа интересующих нас веществ в источниках отсутствуют полные наборы данных или чаще всего отсутствуют какие бы то ни было данные, даже для тех веществ, существование которых доказано экспериментально. Поэтому для оценки значений необходимых параметров в работе использованы полуэмпирические методы, описанные в справочнике [29].

В частности, значения энтальпии образования для $SrFe_{12}O_{19}$, $PbFe_{12}O_{19}$, $CaFe_{12}O_{19}$, $BaAl_{12}O_{19}$, $VaGa_{12}O_{19}$, $PbGa_{12}O_{19}$, $PbGa_{12}O_{19}$, $CaGa_{12}O_{19}$ рассчитывались по методу, изложенному в работе [30], применимого для веществ, которые можно представить в виде сложного оксида. Согласно данному методу, стехиометрический состав соединения можно представить в виде формулы $bB \cdot dD$, где B – основной оксид, а D – кислотный оксид. В стандартных условиях тепловой эффект реакции $bB + dD = bB \cdot dD$ равен

$$\Delta H_R^0 = -b\Delta H_{f,298}^0(B) - d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD),$$

тогда стандартная теплота образования исследуемого соединения будет равна

$$\Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD) = b\Delta H_{f,298}^0(B) + d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_R^0.$$

Таким образом, тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_R^0 = -4,19d(K - A)^n,$$

где d – число молекул кислотного оксида, K – параметр катиона в основном оксиде, A – параметр аниона соединения, n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения.

Значения параметров K и A принимались по справочнику [29, табл. 11].

Согласно авторам [29], данный метод дает точность $\pm 3\%$.

Далее рассчитывались значения стандартной энтальпии образования для двойных оксидов: $VaIn_{12}O_{19}$, $SrIn_{12}O_{19}$, $PbIn_{12}O_{19}$, $CaIn_{12}O_{19}$ – по методу Беркенгейма [29], в основе которого лежит правило Менделеева (правило полусумм). В соответствии с этим правилом численное значение физико-химического свойства соединения равно среднему арифметическому от величин, относящихся к соединениям, соседним с данным в подгруппе или ряду периодической системы. Со-

Физическая химия

поставляемые соединения могут иметь либо общий катион, либо анион. Точность метода по данным авторов [29] составляет $\pm 7,5\%$.

Значения стандартной энтальпии образования остальных двойных оксидов рассчитывались в соответствии с правилом термодинамической логарифмики [29]. Согласно А.Ф. Капустинскому существует линейная зависимость между $\Delta H_{f,298}^0 / W$, где W – валентность элемента, и логарифмом порядкового номера элемента в периодической системе Z :

$$\Delta H_{f,298}^0 / W = a \ln Z + b,$$

где a и b – эмпирические постоянные.

Для того, чтобы найти значение теплоты образования исследуемого соединения строился график $\Delta H_{f,298}^0 / W - \ln Z$ для нескольких однотипных соединений. Далее методом наименьших квадратов рассчитывались значения постоянных a и b .

Таблица 1
Стандартные энтальпии образования компонентов высокоэнтропийной фазы (ΔH_{298}^0), Дж/моль

	Ba	Pb	Sr	Ca
$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	-5698000,0*	-5402698	-5876015	-5866517
$\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	-10821152	-10421027,516952**	-10755475***	-10704185,7712**
$\text{In}_{12}\text{O}_{19}$	-3560098	-6102061	-3627625	-6701517
$\text{Ga}_{12}\text{O}_{19}$	-7190625	-6761544	-7191550***	-7402851
$\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$	-13280363	-12722167	-13236619	-13207367
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	-6018268	-5537175	-6001199	-6096164
$\text{Mn}_{12}\text{O}_{19}$	-7365169	-6855101	-7338076	-7323940
$\text{Ni}_{12}\text{O}_{19}$	-6326887	-5859486	-6314555	-6313820
$\text{Zr}_{12}\text{O}_{19}$	-13353665	-13020549	-13387790	-13429232
$\text{Zn}_{12}\text{O}_{19}$	-6912367	-6470942	-6909022	-6916445
$\text{Cu}_{12}\text{O}_{19}$	-6624676	-6170486	-6616914	-6620329
$\text{Cr}_{12}\text{O}_{19}$	-9018750	-8593313	-8986339	-9167376

* Данные из работы [31].

** Данные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020).

*** Данные из работы [32].

Таблица 2
Стандартные энтропии компонентов высокоэнтропийной фазы (S_{298}^0), Дж/(моль·К)

	Ba	Pb	Sr	Ca
$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	528,6*	532,82	518,55	505,99
$\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	392,60	303,37607419696**	388,0**	388,910109448**
$\text{In}_{12}\text{O}_{19}$	604,23	601,31	588,21	574,49
$\text{Ga}_{12}\text{O}_{19}$	504,29	501,37	488,27	474,55
$\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$	464,13	461,21	448,11	434,39
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	381,15	378,23	365,12	351,41
$\text{Mn}_{12}\text{O}_{19}$	664,44	661,52	648,42	634,70
$\text{Ni}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Zr}_{12}\text{O}_{19}$	503,32	500,40	487,30	473,58
$\text{Zn}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Cu}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Cr}_{12}\text{O}_{19}$	503,22	500,30	487,20	473,48

* Данные из работы [31].

** Данные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020).

Для нахождения значений стандартной энтропии двойных оксидов в большинстве случаев применялся аддитивный подход, фактически основанный на суммировании приращения энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Такого рода методы – метод Латимера и метод Келли – описаны в справочнике [29]. Для оценки энтропии $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ использован метод Келли (для чего применялись имеющиеся инкременты из справочника [29], инкремент для Pb^{2+} взят равным энтропии PbO из базы FToxid – FACT oxide

compounds (2020), а инкременты $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ рассчитаны из инкрементов для ионов A^{2+} и имеющих справочных данных для веществ со структурой магнетоплюмбита). Однако для большинства интересующих нас веществ метод Келли использовать невозможно из-за отсутствия данных об инкрементах для ионов вида $\text{B}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$. Поэтому мы использовали вариант аддитивного метода, согласно которому в качестве инкрементов для ионов A^{2+} использованы справочные значения S^0_{298} для оксидов вида AO , заимствованные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020), а в качестве инкрементов для ионов $\text{B}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ использованы умноженные на 6 значения энтропии для оксидов вида B_2O_3 (отчасти заимствованных из базы данных, а отчасти являющихся результатом полуэмпирической оценки). Сумму инкрементов следует умножить на поправочный коэффициент, найденный в ходе анализа расхождений между результатами, полученными по данной методике, и имеющимися справочными значениями для веществ с подобной структурой ($k = 0,87$).

Так, например, значение энтропии для $\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}$ вычислялось по формуле:

$$S^0_{298}(\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}) = S^0_{298}(\text{SrO}) + 6 \cdot S^0_{298}(\text{Mn}_2\text{O}_3);$$

$$S^0_{298}(\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}) = 53,58 + 6 \cdot 115,78 = 748,25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Аналогичным образом вычислялись значения стандартной энтропии остальных двойных оксидов.

Данные о теплоемкости для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были заимствованы из работы [33]; данные для $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ – из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020). Зависимости для большинства других веществ были получены методом Неймана – Коппа (аддитивным методом) с использованием данных о теплоемкостях простых оксидов, заимствованных из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020). В тех случаях, когда данные для необходимого простого оксида отсутствовали, значения теплоемкостей для таких оксидов оценивались по методикам, приведенным в справочнике [29]. В табл. 3 представлены только зависимости теплоемкостей, которые были получены таким образом.

Таблица 3

Температурные зависимости изобарных теплоемкостей
для ряда компонентов высокоэнтропийной фазы (C_p)

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
	$\text{BaNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6250,92728363377 + 5,79436515192625 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 6334,72446164949 + 4,68185232858209 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5}$
	$\text{SrNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6239,06883739102 + 5,79232930334416 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 6322,86601540674 + 4,67981648 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
	$\text{PbNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6239,14786139102 + 5,79844423934416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 4608,6711668873/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 6322,94503940674 + 4,685931416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 6340,30445540674 + 4,67367648 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
	$\text{CaNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6250,30000795902 + 5,78618930334416 \cdot T + 63697158,01752/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} + 4676,8219036153/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
308,000–2115,150	$C_p = 6334,09718597474 + 4,67367648 \cdot T + 63697158,01752/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
	$\text{BaZr}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–1200,000	$C_p = -3081,58047262446 + 1,42157770630142 \cdot T + 54513661,0639395/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1429043,64113581/T + 128346,385446046/T^{0,5} - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
1200,000–2951,000	$C_p = -14132,571490714 + 1,32486080604308 \cdot T + 3916884518,05687/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23127634,3504822/T + 1039490,03477583/T^{0,5} - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1200,000	$C_p = -3093,43891886721 + 1,41954185771932 \cdot T + 53977310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1425281,68785781/T + 128346,385446046/T^{0,5}$
1200,000–2951,000	$C_p = -14144,4299369568 + 1,32282495746099 \cdot T + 3916348167,10847/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23123872,3972042/T + 1039490,03477583/T^{0,5}$
PbZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1159,000	$C_p = -3093,35989486721 + 1,42565679371932 \cdot T + 54357310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 + 128280,632183158/T^{0,5} - 1425281,68785781/T$
1159,000–1200,000	$C_p = -3076,00047886721 + 1,41340185771932 \cdot T + 54357310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1425281,68785781/T + 128346,385446046/T^{0,5}$
1200,000–2000,000	$C_p = -14126,9914969568 + 1,31668495746099 \cdot T + 3916728167,10847/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23123872,3972042/T + 1039490,03477583/T^{0,5}$
CaZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1200,000	$C_p = -3082,20774829921 + 1,41340185771932 \cdot T + 53210164,1330586/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 + 128212,48144643/T^{0,5} + 102978787,864/T^3 - 1425281,68785781/T$
1200,000–2845,160	$C_p = -14133,1987663888 + 1,31668495746099 \cdot T + 3915581021,12599/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 + 1039356,13077621/T^{0,5} + 102978787,864/T^3 - 23123872,3972042/T$
BaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 658,585523633773 + 1,10482294392625 \cdot T + 4574654,94840092/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 5641,4868180473/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 742,382701649488 - 0,00768987941790829 \cdot T + 4574654,94840092/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 646,727077391023 + 1,10278709534416 \cdot T + 4038304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 5641,4868180473/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 730,524255406738 - 0,00972572800000002 \cdot T + 4038304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5}$
PbZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 646,806101391023 + 1,10890203134416 \cdot T + 4418304/T^2 - 1290766271,912/T^3 - 5707,2400809353/T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 730,603279406738 - 0,00361079200000002 \cdot T + 4418304/T^2 - 1290766271,912/T^3 - 1164,322176936/T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 747,962695406738 - 0,015865728 \cdot T + 4418304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5}$
CaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 657,958247959023 + 1,09664709534416 \cdot T + 3271158,01752/T^2 - 5775,3908176633/T^{0,5} - 1142241468,392/T^3$
308,000–2115,150	$C_p = 741,755425974738 - 0,015865728 \cdot T + 3271158,01752/T^2 - 1232,472913664/T^{0,5} - 1142241468,392/T^3$
BaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 662,825826558618 + 1,11240449630351 \cdot T - 4561000,10798516/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
308,000–2000,000	$C_p = 746,623004574333 - 0,000108327040652639 \cdot T - 4561000,10798516/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 650,967380315868 + 1,11036864772141 \cdot T - 5097351,05638608/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5}$

Окончание табл. 3

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
308,000–2000,000	$C_p = 734,764558331583 - 0,00214417562274438 * T - 5097351,05638608 / T^2$
	PbCu₁₂O₁₉ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 651,046404315868 + 1,11648358372141 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 4608,6711668873 / T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 734,843582331583 + 0,00397076037725563 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 65,753262888 / T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 752,202998331583 - 0,00828417562274437 * T - 4717351,05638608 / T^2$
	CaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 662,198550883868 + 1,10422864772141 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 4676,8219036153 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
308,000–2000,000	$C_p = 745,995728899583 - 0,00828417562274437 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$

Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, вместе с заимствованными из различных источников данными о термодинамических характеристиках индивидуальных простых оксидов и карбонатов, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Вывод

Проведенный в ходе работы анализ экспериментальных данных о процессе и результатах синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволил предложить достаточно простую и термодинамически корректную модель фаз такого рода. Предложено использовать двухподрешеточную модель фазы, в которой первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов В₁₂O₁₉. В рамках каждой из подрешеток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. Компонентами твердого раствора предложено считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида АВ₁₂O₁₉, где А – Ва, Sr, Pb, Ca; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. Для всех этих веществ предложены значения стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий, температурных зависимостей изобарной теплоемкости. Предложенные значения отчасти заимствованы из различных источников, а по большей части являются результатом оценки различными полуэмпирическими методами. Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90113.

Литература/References

1. Rost Ch.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;6:8485. DOI: 10.1038/ncomms9485.
2. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoe N. Controlled Jahn-Teller Distortion in (MgCoNiCuZn)O-Based High Entropy Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017:693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.

3. 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 Trans.* 2017:12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
4. 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;5:102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433.
5. Dąbrowa J., Stygar M., Miśka 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.* 2018:32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.
6. Nguyen T.X., Patra J., Chang J.-K., Ting J.-M. High Entropy Spinel Oxide Nanoparticles for Superior Lithiation–Delithiation Performance. *Journal of Materials Chemistry A.* 2020;8:18963–18973. DOI: 10.1039/D0TA04844E.
7. Sun Z., Zhao Y., Sun C., Ni Q., Wang C., Jin H. High Entropy Spinel-Structure Oxide for Electrochemical Application. *Chemical Engineering Journal.* 2022;431(4):133448. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133448.
8. Liang B., Ai Y., Wang Y., Liu C., Ouyang S., Liu M. Spinel-Type (FeCoCrMnZn)₃O₄ High-Entropy Oxide: Facile Preparation and Supercapacitor Performance. *Materials.* 2020;13(24): 5798. DOI: 10.3390/ma13245798.
9. Gild J., Samiee M., Braun J.L., Harrington T., Vega H., Hopkins P.E., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Fluorite Oxides. *Journal of the European Ceramic Society.* 2018;38:3578–3584. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010.
10. Wright A.J., Wang Q., Hu Ch., Yeh Y.-T., Chen R., Luo J. Single-Phase Duodenary High-Entropy Fluorite/Pyrochlore Oxides with an Order-Disorder Transition. *Acta Materialia.* 2021;211:116858. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116858.
11. 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;142:116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
12. Liu Z., Xu S., Li T., Xie B., Guo K., Lu J. Microstructure and Ferroelectric Properties of High-Entropy Perovskite Oxides with A-Site Disorder. *Ceramics International.* 2021;47(23):33039–33046. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.204.
13. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Gudkova S.A., Pashkeev I.Yu., Punda A.Yu., Gavrilyak M., Zaitseva O.V., Taskaev S.V., Podgornov F.V., Darwish M.A., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Vinnik D.A. Polysubstituted High-Entropy [LaNd](Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O₃ Perovskites: Correlation of the Electrical and Magnetic Properties. *Nanomaterials.* 2021;11(4):1014. DOI: 10.3390/nano11041014.
14. Guo R., Li Z., Li L., Liu Y., Zheng R., Ma C. Microstructures and Oxidation Mechanisms of (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ High-Entropy Ceramic. *Journal of the European Ceramic Society.* 2022;42(5):2127–2134. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.036.
15. Yuan J.-H., Guo W.-M., Liu Y., Sun S.-K., Duan X.-M., Jia D.-C., Lin H.-T. Hardness and Toughness Improvement of SiC-Based Ceramics with the Addition of (Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂. *Journal of the American Ceramic Society.* 2022;105(3):1629–1634. DOI: 10.1111/jace.18209.
16. Zhang P.-X., Ye L., Chen F.-H., Han W.-J., Wu Y.-H., Zhao T. Stability, Mechanical, and Thermodynamic Behaviors of (TiZrHfTaM)C (M = Nb, Mo, W, V, Cr) High-Entropy Carbide Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022;903:163868. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163868.
17. Kavak S., Bayrak K.G., Bellek M., Mertdinç S., Muhaffel F., Gökçe H., Ayas E., Derin B., Öveçoğlu M.L., Ağaogulları D. Synthesis and Characterization of (HfMoTiWZr)C High Entropy Carbide Ceramics. *Ceramics International.* 2022;48(6):7695–7705. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.317.
18. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. Synthesis of Single-Phase High-Entropy Carbide Powders. *Scripta Materialia.* 2019;162:90–93. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.10.049.
19. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.-F., Nastasi M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C High-Entropy Ceramics with Low Thermal Conductivity. *Journal of the American Ceramic Society.* 2018;101(10):4486–4491. DOI: 10.1111/jace.15779.

20. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. A High-Entropy Silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$. *Journal of Materiomics*. 2019;5(3):337–343. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.03.002.
21. Liu L., Zhang L., Liu D. Complete Elimination of Pest Oxidation by High Entropy Refractory Metallic Silicide $(\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{Si}_2$. *Scripta Materialia*. 2020;189:25–29. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.07.059.
22. Li C.-H., Lin H.-W., Tiffany Chen H.-Y., Chen H.-Y. High-Entropy Ceramics. *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*, ed. by J. Brechtel, P.K. Liaw. Springer. 2021:355–411. DOI:10.1007/978-3-030-77641-1_8.
23. Xiang H., Xing Y., Dai F.-Z., Wang H., Su L., Miao L., Zhang G., Wang Y., Qi X., Yao L., Wang H., Zhao B., Li J., Zhou Y. High-Entropy Ceramics: Present Status, Challenges, and a Look Forward. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;10(3):385–441. DOI: 10.1007/s40145-021-0477-y.
24. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-Entropy Ceramics. *Nature Reviews Materials*. 2020;5(4):295–309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8.
25. Zaitseva O.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A. The Poly-Substituted M-Type Hexaferrite Crystals Growth. *Materials Science Forum*. 2019;946:186–191. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.186.
26. Zaitseva O.V., Zhivulin V.E., Chernukha A.S. Preparation of Poly-Substituted Crystals with M-Type Hexaferrite Structure Using Melts of the $\text{BaO-PbO-SrO-CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. *Solid State Phenomena*. 2020;299:275–280. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.275.
27. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V. et al. High-Entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*. 2019;45(10):12942–12948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221.
28. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Starikov A.Y., Gudkova S.A., Punda A.Y., Zhrebtsov D.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. New High-Entropy Oxide Phases with the Magnetoplumbite Structure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1014(1):012062. DOI: 10.1088/1757-899X/1014/1/012062.
29. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. М.: Металлургия, 1985. 136 с. [Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii: spravochnik* [Thermodynamic Calculations in Metallurgy: the handbook]. Moscow: Metallurgiya. 1985. 136 p.]
30. Schwitzgebel K., Lowell P.S., Parson T.B., Sladek K.J. Estimation of Heats of Formation of Binary Oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1971;16(4):419–423. DOI: 10.1021/je60051a025.
31. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Sen B.K., Venugopal V. Heat Capacities of Some Ternary Oxides in the System Ba–Fe–O Using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2):279–284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026.
32. Zinkevich M. Calorimetric Study and Thermodynamic Assessment of the $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ System. *International Journal of Materials Research*. 2017;98(7):574–579. DOI: 10.3139/146.101513.
33. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И. Термодинамическая оценка образования ферритов бария. Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье». Харьков: ХГПУ, 1998. Т. 6, № 3. С. 35–40. [Shabanova G.N., Bykanov S.N., Gurenko I.V., Tkacheva Z.I. [Thermodynamic Evaluation of the Formation of Barium Ferrites]. *Sb. nauchn. tr. HGPU «Informacionnye tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, obrazovanie, zdorov'e»*, Kharkov: HGPU. 1998;6(3): 35–40. (in Russ.)]

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

Поступила в редакцию 29 марта 2022 г.

THERMODYNAMIC MODEL FOR DESCRIBING HIGH-ENTROPY OXIDE PHASES WITH THE M-TYPE HEXAFERRITE STRUCTURE

O.V. Zaitseva¹, zaitcevaov@susu.ru,

E.A. Trofimov², trofimovea@susu.ru

¹ South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

To date, a significant amount of experimental data on the results of the synthesis of high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrites structure has been accumulated and their structure and properties have been studied, which allow us to conclude that research in this direction is promising. At the same time, its further development requires work on the creation of theoretical foundations for synthesis of such phases. An important part of theoretical work of this kind should be the thermodynamic description of the studied solid solutions based on M-type hexaferrites, resting on the analysis of experimental data. The aim of this work is to determine what approaches can be used for the thermodynamic description of high-entropy oxides (HEO) with the M-type hexaferrites structure, as well as to form a base of thermodynamic functions describing individual substances involved in the formation of a high-entropy oxide phase of this kind. The analysis of experimental data involving the process and the synthesis results for HEO with the M-type hexaferrites structure, carried out in the course of the study, has made it possible to suggest the use of a two-sublattice phase model, in which the first sublattice is formed by the A type atoms, and the second sublattice by the B₁₂O₁₉ complexes of atoms. Within each of the sublattices, the deviation from ideality is described by the Redlich–Kister polynomials. It is suggested to consider real or hypothetical substances with the AB₁₂O₁₉ formula as components of a solid solution, where A is Ba, Sr, Pb, Ca; and B is Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. For all these substances, the values of the standard enthalpies of formation, standard entropies, and temperature dependences of the isobaric heat capacity have been found. These values are partly borrowed from various sources, though for the most part they are the results of evaluation by various semi-empirical methods. The developed model and values of thermodynamic functions characterizing the individual components of the HEO with the M-type hexaferrite structure made it possible to form a user database within the “FactSage (version 8.0)” software package, which opens up wide opportunities for further work on improving the model, optimizing the model parameters and thermodynamic modeling of the solid-phase synthesis of HEO with the M-type hexaferrites structure.

Keywords: thermodynamic description, high-entropy oxide phases, M-type hexaferrites, model parameters.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-33-90113.

Received 29 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Зайцева О.В., Трофимов Е.А. Термодинамическая модель для описания высокоэнтروпийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 109–118. DOI: 10.14529/chem220312

FOR CITATION

Zaitseva O.V., Trofimov E.A. Thermodynamic model for describing high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrite structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):109–118. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220312

МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ВИРТУАЛЬНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ЭЛАСТИЧНОГО И ПЛАСТИЧНОГО КРИСТАЛЛОВ ДИГАЛОГЕНФЕНОЛОВ

Р.В. Решетникова, Ю.В. Матвейчук, Е.В. Барташевич

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

С целью проверки устойчивости результатов моделирования растягивающих деформаций молекулярных кристаллов проведен тест на виртуальное растяжение пластичного 3,4-дихлорфенола, эластичного 4-бром-3-хлорфенола. Моделирование всех рассматриваемых кристаллических структур было проведено методами теории функционала плотности с учетом периодических граничных условий и локализованных базисных наборов. Подтверждено, что предложенный нами ранее виртуальный тест на растяжение молекулярных кристаллов позволяет объяснять и предсказывать их механические свойства по характерному поведению изменений энергии кристаллической ячейки и ее объема в зависимости от растягивающих деформаций. В данной работе растягивающие деформации кристаллической ячейки 3,4-дихлорфенола проводили с разным шагом в 1 и в 3 % от величин параметров ячейки. Это позволило нам установить, что тренды изменения кристаллической структуры и рассматриваемых свойств мало зависят от величины шага растяжения в изученных пределах. Были обнаружены лишь небольшие отличия в энергии кристаллической ячейки на 15 % растяжения, которые позже нивелировались. Для изученных структур кристаллов выявлено, что четыре водородные связи O-H...O прочнее удерживают сформировавшиеся синтоны из четырех молекул, чем межстопочные взаимодействия Cl...Cl или Br...Br, которые способны к переключению или разрыву в процессе деформации. При этом оказалось, что взаимодействие галогенов I типа как для эластичного, так и для пластичного кристалла теряется в ходе растяжения, при этом вместо одного ван-дерваальсового взаимодействия формируются две галогенные связи Cl...Br и Cl...Cl, соответственно. В зависимости от растягивающих деформаций на начальном этапе растяжений обнаруживаются сходные изменения в поведении структуры, энергии кристаллической ячейки и ее объема как для пластичного 3,4-дихлорфенола, так и для эластичного 4-бром-3-хлорфенола. Тем не менее пластичный 3,4-дихлорфенол отличается более медленными изменениями в структуре и коротким периодом замедления роста энергии кристаллической ячейки с появлением межстопочных зазоров. Для эластичного кристалла этот период значительно более протяженный и сопровождается осцилляциями в изменении энергии. Таким образом, замена атома Cl на Br в 4-м положении фенольного цикла приводит к тому, что при определенном проценте растягивающих деформаций формируются достаточно большие полости, что способствует существенным изменениям в структуре без значительных затрат энергии.

Ключевые слова: виртуальный тест на растяжение, молекулярные кристаллы, квантово-химические расчеты с периодическими граничными условиями, механические свойства, водородные связи, галогенные связи.

Введение

Квантово-механическое моделирование с учетом периодических граничных условий, основанное на теории функционала плотности (DFT) [1, 2], представляет собой эффективное средство для предсказания и характеристики свойств кристаллических структур как в атомистическом масштабе, так и на уровне свойств электронной плотности. Детальное химическое и физическое понимание, обеспечиваемое первопринципным теоретическим моделированием, достигается с помощью квантово-химических расчетов структуры и свойств кристаллов, которые уже можно относить к материалам. Вычислительный подход является стандартным инструментом для экспериментальной проверки, интерпретации и прогнозирования во многих областях исследований [3, 4]. В настоящее время существует потребность в новых методах прогнозирования механических свойств синтезируемых кристаллических материалов для фармацевтической промышленности. К этому располагает как накопленный практический опыт, так и подходы, основанные на

варьировании заместителей в биологически активных соединениях для получения новых более эффективных и менее токсичных лекарств. Однако это может повлиять на механические свойства кристаллических материалов, что важно учитывать при разработке технологических этапов таблетирования и измельчения [5].

Имеющиеся компьютерные исследования в основном полагаются на изучение влияния свойств добавок путем моделирования методом Монте-Карло [6–8]. Часть исследований посвящена исследованию физических свойств и фазовых переходов методами классической молекулярной динамики [9], при анализе работ, посвященных деформациям в кристаллах, можно заметить, что большинство работ посвящено исследованию деформаций под нагрузкой [10–12], в то время как работ по растягивающим деформациям крайне мало [13]. Мотивацией нашего исследования является заполнение пробела в области знания о том, что происходит с кристаллами на уровне укладки отдельных молекул и химических связей, и как при этом изменяются их свойства. Полученные результаты позволят в будущем создавать материалы с заранее заданными свойствами, что имеет большое значение для их применения в медицине и технике.

Существенной особенностью кристаллических тел является их структурная анизотропия, которая приводит к зависимости ряда свойств от направления в кристалле. Кроме того, известно, что многие свойства кристаллов определяются их структурной организацией, которая, в свою очередь, может включать дефекты. Поэтому большой интерес представляют знания о деформации кристаллов и отклик структуры на механические воздействия, а именно, изучение нековалентных взаимодействий и эффектов, вызываемых растягивающими деформациями, что позволит прогнозировать влияние структурных дефектов в кристаллах на свойства состоящих из них материалов. Определенный интерес вызывает поведение галогенных связей [14, 15] и их сравнение с водородными связями в контексте структурной химии. Это важно для развития инженерии и проектировании материалов [16], поскольку совместное присутствие, конкурентное и синергетическое поведение водородных и галогенных связей оказывает сильное влияние на свойство кристалла, подвергающийся деформации.

В нашей работе нам было важно понять, каким образом ведут себя хрупкие, пластичные и эластичные кристаллы при растягивающих деформациях и возможно ли прогнозирование этих свойств с помощью теста на растягивающие деформации. Также мы ставили задачу сравнить поведение водородных и галогенных связей при растягивающих деформациях.

Методы расчетов

Моделирование всех рассматриваемых кристаллических структур было проведено методом Кона-Шэма (DFT) с периодическими граничными условиями при использовании пакета программ CRYSTAL17 (v.1.0.2) [17, 18]. Начальные данные (пространственная группа симметрии, параметры элементарной ячейки и координаты атомов) взяты из Кембриджской кристаллографической базы данных [19]. Для расчётов был использован скорректированный метод Хартри – Фока HF-3с [20]. Этот метод включает в себя базисный набор MINIX [21] и три полуклассические поправки: дисперсионная поправка Гримме D3 [22], атомное попарное приближение коррекции противовеса gCP [23, 24] и ближняя поправка базиса SRB. Для каждой структуры предварительно проводилась полная оптимизация параметров ячейки и координат атомов (опция FULLOPT) с сохранением пространственной группы, то есть поиск минимума на поверхности потенциальной энергии с полной релаксацией кристаллической структуры. При этом использовались следующие параметры сходимости: по энергии в SCF-цикле 10^{-10} ат. ед., по градиенту 10^{-5} ат. ед. и по смещению $3 \cdot 10^{-5}$ ат. ед.

Виртуальный тест растяжения кристаллических структур дигалогенфенолов проводился согласно алгоритму, предложенному в работе [13]. Для фиксации определённой деформации кристалла по осям **a**, **b** и **c**, по-отдельности для каждой из них, применялись опции CRYDEF и FIXDEF программы CRYSTAL17, с сохранением пространственной группы и всех операторов симметрии. Эти опции позволяют проводить оптимизацию координат атомов и параметров кристаллической ячейки, когда один из этих параметров сохраняется постоянным во время оптимизации. Чтобы смоделировать постоянную деформацию растяжения, мы взяли предварительно полностью оптимизированную, равновесную в заданных условиях расчёта, кристаллическую структуру, увеличили один из параметров ячейки на 3 % и зафиксировали его при оптимизации

новой, растянутой структуры. После того, как остальные параметры ячейки и координаты атомов были вновь оптимизированы, величина этого параметра увеличивалась ещё на 3 % относительно начального значения (в равновесной структуре), фиксировалась, и далее проводилась новая оптимизация. Такую пошаговую оптимизацию с растяжением кристалла по одной из осей мы повторяли десять раз, до 30 % удлинения кристалла по выбранной оси.

В аналогичных условиях был проведён повторный тест растяжения с уменьшенным до 1 % шагом увеличения каждого параметра ячейки. Это было сделано для выяснения, зависят ли тренды изменения структуры и её рассматриваемых свойств от величины шага, то есть от «плавности» или «равномерности» последовательного увеличения растягивающей деформации. Следует отметить, что в силу симметрии для кристаллических структур 3,4-дихлорфенола и 4-бром-3-хлорфенола, кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе, растяжение проводилось одновременно по осям **a** и **b**. Фактически, кристалл растягивался изотропно в любом направлении, параллельном плоскости **ab**. Далее, после выполнения расчётов, были построены зависимости изменения объёма и полной энергии кристаллографической ячейки относительно величин исходной оптимизированной структуры от процента увеличения каждого параметра ячейки и проанализированы изменения конфигурации связей и структурных особенностей полученных кристаллических форм.

Результаты и обсуждение

Нами были проанализированы результаты моделирования структуры и растягивающих деформаций пластичного 3,4-дихлорфенола (I $4_1/a$), эластичного 4-бром-3-хлорфенола (I $4_1/a$) (рис. 1). Эти кристаллы ранее были исследованы экспериментально в работе [25] на предмет сопоставления их механических свойств с особенностями межмолекулярных взаимодействий.

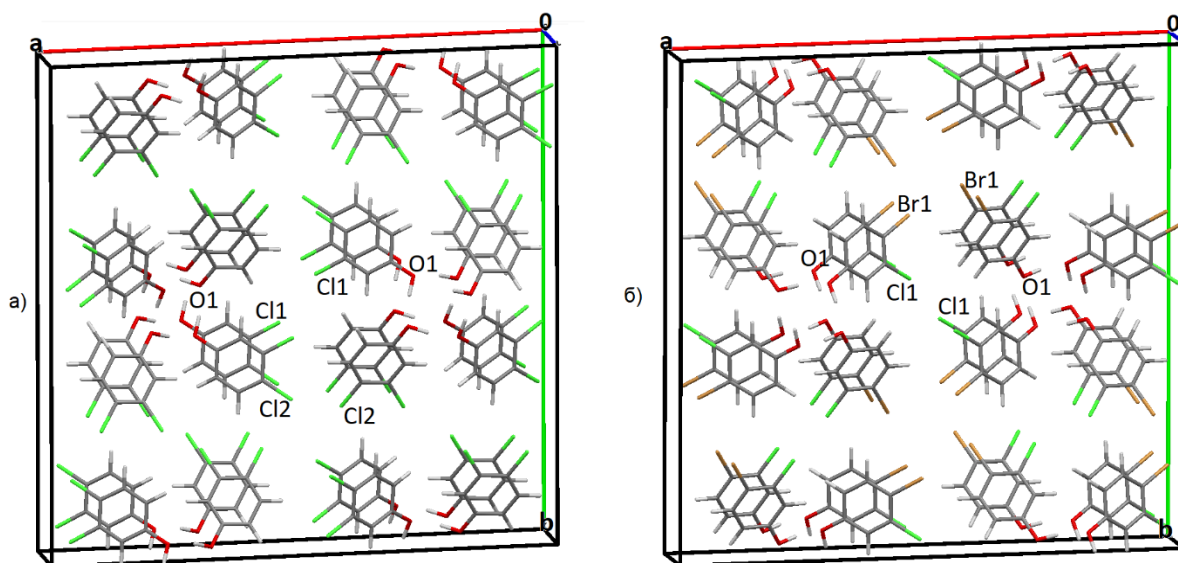


Рис. 1. Расположение молекул, входящих в состав кристаллов:
а – 3,4-дихлорфенола, б – 4-бром-3-хлорфенола

В кристалле сформированы стопки из синтонов, сформированных четверками молекул, связанных в слое водородными связями O1...H4, между кислородом гидроксильной группы одной молекулы и водородом соседней молекулы. Следует сказать, что эти водородные связи повторяются вдоль оси **c**, и четыре связи образуют виток спирали в стопке высотой в 3,691 Å. При одновременном растяжении по кристаллографическим осям **a** и **b** одна из молекул приподнимается и встраивается между молекулами соседнего слоя. При этой деформации синтоны не разрушаются, но молекулы в стопках немного поворачиваются относительно друг друга.

Интересна смена типа нековалентного взаимодействия галоген-галоген: с типа I – ван-дер-ваальсового взаимодействия, при котором σ -дырка одного хлора ориентирована с небольшим

смещением на σ -дырку другого хлора, на тип II – галогенную связь, при которой σ -дырка ориентируется на неподеленную пару электронов (рис. 2). При 15 % растяжении имеется взаимодействие $Cl1...Cl1$ с длиной 3,553 Å, соответствующее типу I, которое при растяжении уменьшает свою длину, хотя связь $Cl1...Cl1$ все ещё остается I типа. При 18% растяжении происходит «переключение» взаимодействий, при котором вместо одного контакта $Cl1...Cl1$ возникают две галогенные связи $Cl1...Cl2$, причем они становятся более длинными, чем предшествующее взаимодействие типа I.

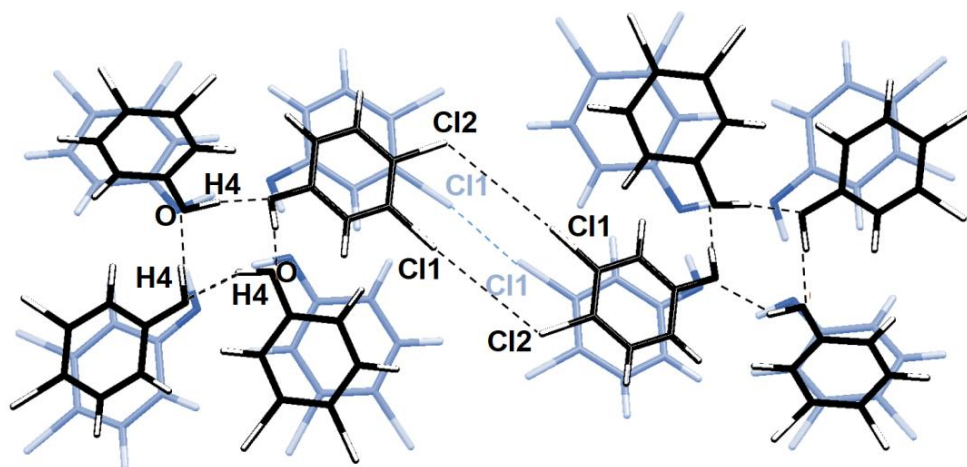


Рис. 2. «Переключение» в кристалле 3,4-дихлорфенола нековалентной связи $Cl1...Cl1$ с типа I (ван-дер-ваальсового взаимодействия) на тип II (галогенную связь)

При растяжении по оси c происходит заметное укорочение контакта $Cl1...Cl1$ с 3,257 Å в равновесной форме до 3,236 Å при 18 % растяжении с дальнейшим ростом до 3,250 Å при максимальном растяжении. При этом расстояние между соседними слоями, которое можно оценить по расстоянию между атомами $Cl1$ и $H2$, равному 3,045 Å в равновесной структуре, уменьшается при 30 % растяжении – указанное расстояние составляет 2,972 Å. Это свидетельствует о сближении молекул по оси c за счет их разворота в одной из стопок. Расстояние между атомами $Cl2$ и $H2$, наоборот, растет: с 3,139 до 3,216 Å соответственно. Таким образом, при растяжении по оси c изменение межслоевых расстояний проявляется заметно, но при этом не появляется никаких полостей или трещин.

При рассмотрении графиков на рис. 3а–б видно, что изменение энергии ячейки ΔE перестает резко расти и выходит на небольшое плато, начиная с 15 % растяжения по осям a и b . Это наблюдение можно объяснить, во-первых, «переключением» типа нековалентной связи $Cl1...Cl1$, описанным выше, во-вторых, появлением зазоров в двух ортогональных направлениях. При рассмотрении графика растяжения кристалла по оси c (рис. 3в–г), выхода на плато не наблюдается.

Из сравнения графиков на рис. 3а–г, демонстрирующих зависимости объема и изменения полной энергии кристаллографической ячейки 3,4-дихлорфенола от процента удлинения каждого параметра ячейки, следует, что выбор шага не повлиял на поведение кристаллической структуры при ее растяжении. Изменения энергии и объема ячейки происходят симбатно в обоих режимах растяжения. При растяжении с шагом в 1 и 3 % относительно исходной структуры не появляется значимых различий как в достигнутом объеме кристаллографической ячейки, так и в увеличении энергии ячейки. При сравнении нековалентных взаимодействий и межатомных расстояний, получаемых на одинаковом проценте растяжения, можно заметить, что самая большая разница наблюдается для взаимодействия $Cl1...Cl1$ на 12 % растяжения, и составляет всего 0,022 Å. В этой области мы видим не только изменение энергии, но и небольшие различия в относительных ориентациях молекул. При дальнейших шагах растяжения такое расхождение нивелируется. Следует также отметить, что в режиме растяжения с малым шагом в 1 % изменение энергии ячейки при одинаковых растяжениях оказывается немного меньше, чем при растяжении с большим шагом в 3 %, что видно на рис. 4.

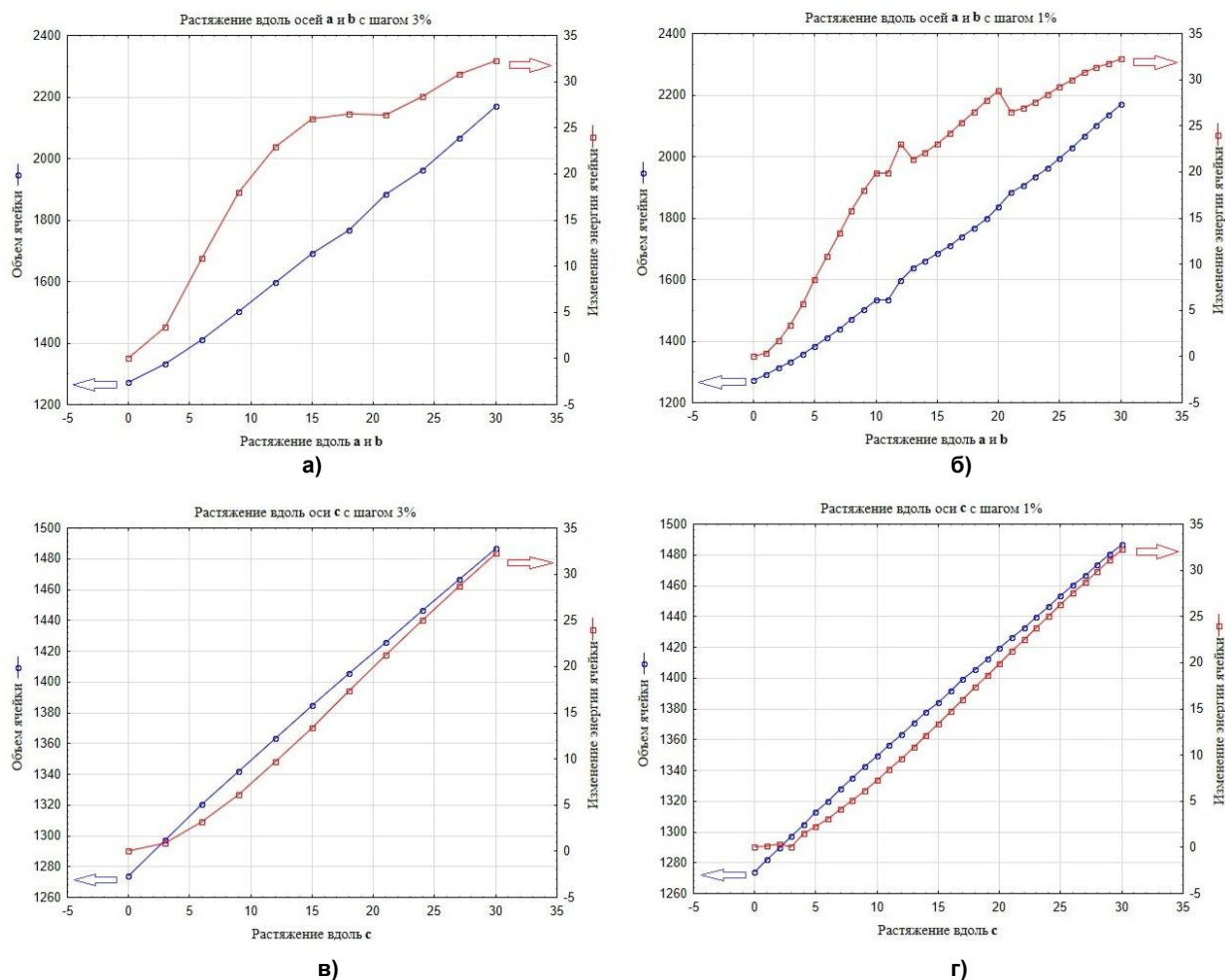


Рис. 3. Зависимости объёма и изменения полной энергии кристаллической ячейки относительно исходной оптимизированной структуры от процента удлинения каждого параметра ячейки для 3,4-дихлорфенола: а – при растяжении вдоль осей а и в с шагом в 3 %; б – при растяжении вдоль осей а и в с шагом в 1 %; в – при растяжении вдоль оси с с шагом в 3 %; г – при растяжении вдоль оси с с шагом в 1 %

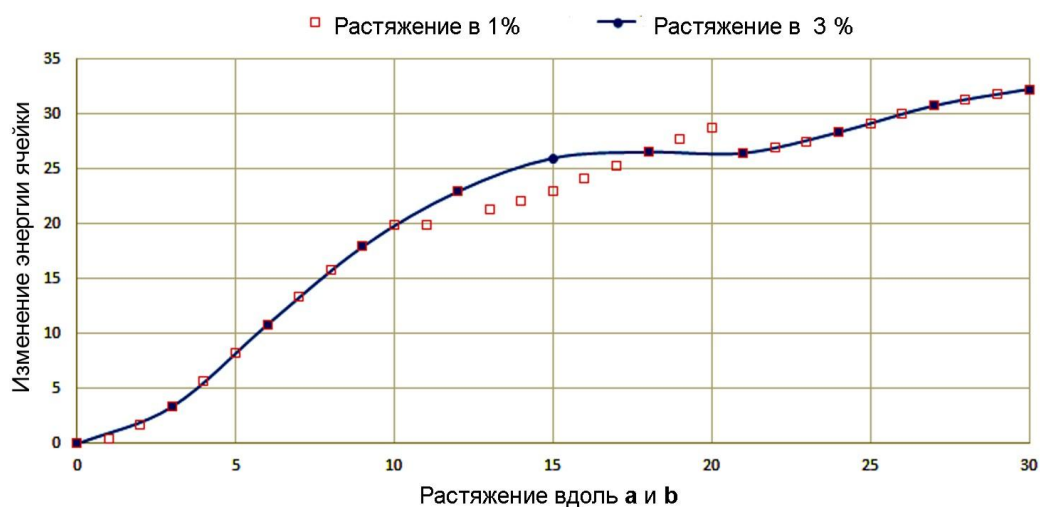


Рис. 4. Разница в изменении энергии кристаллической ячейки при виртуальном растяжении с разным шагом 1 и 3 % кристалла 3,4-дихлорфенола

Эластичный кристалл 4-бром-3-хлорфенола имеет сходную структуру кристаллических мотивов, состоящих из синтонов, сформированных четырьмя ближайшими молекулами, связанными водородными связями (рис. 5). Эти четверки водородно-связанных молекул имеют тенденцию формировать стопки вдоль оси *c*, которые сохраняются при растягивающих деформациях. При одновременном растяжении вдоль осей *a* и *b* с шагом 3 %, при 12 % удлинении появляются кластеры, состоящие из отделяющихся друг от друга стопок. Этот процесс сопровождается началом формирования полостей, возникающих при удлинении межатомных расстояний. Следует заметить, что галогенные связи Br1...Br1 при этом утрачиваются, позволяя сформироваться пустотам между стопками.

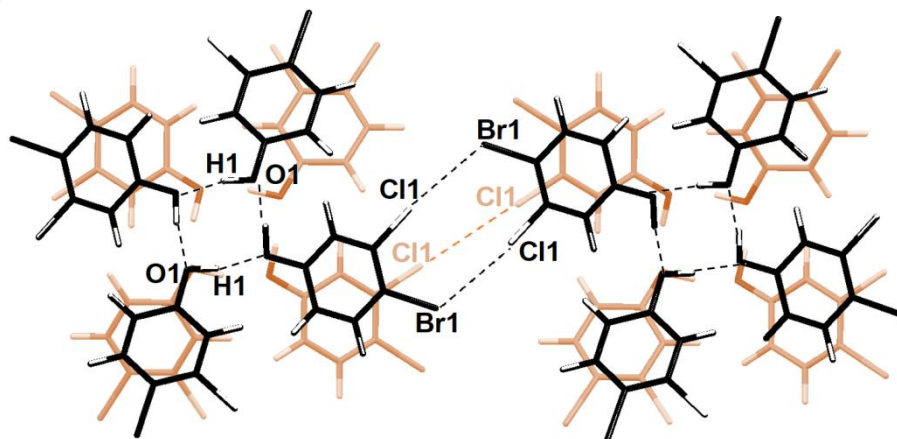


Рис. 5. «Переключение» в кристалле 4-бром-3-хлорфенола нековалентной связи Cl...Cl с типа I (ван-дер-ваальсового взаимодействия) на тип II (галогенную связь Cl...Br)

Из-за появляющихся полостей в кристаллической упаковке возникает возможность существенного синхронного поворота всех четырех молекул в стопке. В результате, на 15 % растяжении происходит смена типа структурообразующих нековалентных взаимодействий, реализуемых посредством галогенов: взаимодействие типа I Cl...Cl сменяется парными галогенными связями Cl...Br и Br...Cl, формирующимися между соседними фенольными циклами.

При растяжении кристалла 4-бром-3-хлорфенола по оси *c* формирования полостей не наблюдается. Поведение нековалентных взаимодействий между молекулами сильно отличается: с растяжением межстопочное взаимодействие Cl1...Cl1 становится короче, при этом галогенная связь Br1...Br1 не теряется, но становится длиннее.

При рассмотрении графика (рис. 6а), видно, что изменение энергии ячейки ΔE перестает резко расти и осциллирует, начиная с 12 % растяжения по осям *a* и *b*. Это явление сопровождается тенденцией к возникновению полостей. При рассмотрении графика растяжения кристалла по оси *c* (рис. 6б), выхода на плато функции изменения энергии ячейки ΔE не наблюдается. Таким образом, основное отличие в поведении объема *V* и изменения энергии ячейки ΔE для пластичного 3,4-дихлорфенола и эластичного 4-бром-3-хлорфенола состоит в том, что в случае пластичного кристалла его структура, начиная с определенного критического уровня растяжения, сравнительно долго остается мало изменяющейся, а эластичный кристалл продолжает оказывать сопротивление деформации, что вызывает осцилляции энергии, но при большом растяжении структура в нем все же перестраивается окончательно.

Следует отметить, что оба кристалла ведут себя практически одинаково при среднем и высоком растяжении, отличаясь только скоростью роста энергии ячейки и некоторыми особенностями нековалентных взаимодействий. Если сравнивать графики изменения энергии ячейки, то видно, что область с выходом на «плато» у пластичного кристалла меньше (см. рис. 3а), и в дальнейшем происходит рост ΔE , в то время, как у эластичного кристалла, во-первых, наблюдаются сравнительно длительные осцилляции ΔE , во-вторых, на начальной стадии выше скорость роста ΔE (см. рис. 6а). Это можно заметить, исходя из линейной аппроксимации начального участка (до 12 %) зависимости роста энергии ячейки от растяжения: коэффициент пропорциональности линейной зависимости ΔE от процента растяжения для 3,4-дихлорфенола ниже, чем для 4-бром-3-хлорфенола. Мы видим более сильное относительное увеличение энергии ячейки именно

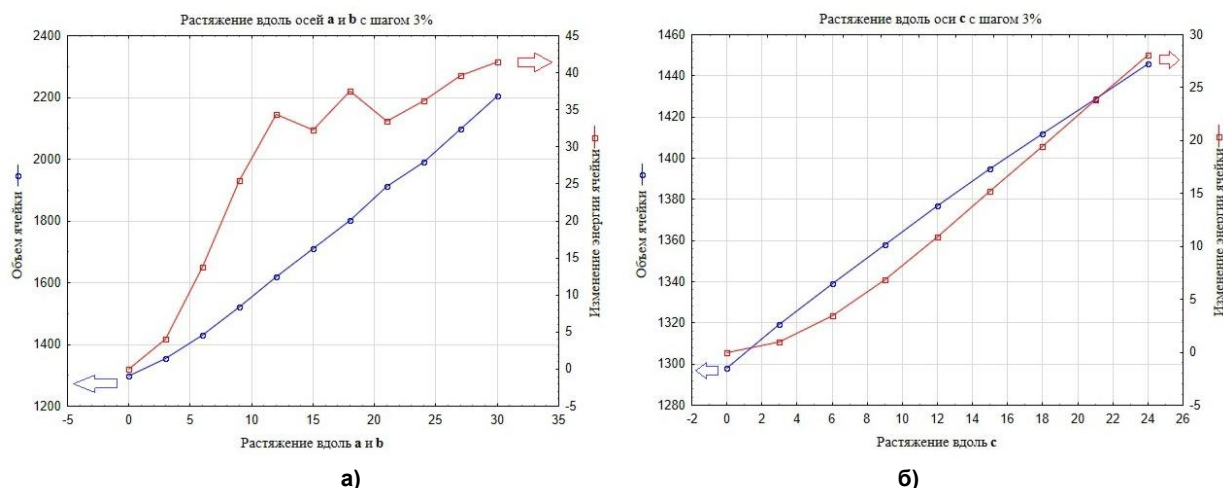


Рис. 6. Зависимости объёма и изменения полной энергии кристаллографической ячейки относительно исходной оптимизированной структуры от процента удлинения каждого параметра ячейки 4-бром-3-хлорфенола: а – при растяжении вдоль осей a и b с шагом в 3 %; б – при растяжении вдоль оси c с шагом в 3 %

для эластичного кристалла, что предполагает для него более вероятную релаксацию структуры до исходного состояния при снятии растягивающего напряжения. Более пологий тренд изменения энергии ячейки пластичного кристалла при растяжении, наоборот, означает вероятность сохранения структуры кристалла при снятии напряжения в некотором деформированном состоянии или её перехода в другую равновесную структуру, отличающуюся от начальной. Рассматривая же идентичное поведение этих кристаллов на протяжении большей части диапазона растяжения, мы можем утверждать о достижении эластичным кристаллом предела эластической деформации примерно на уровне 10 % растяжения. Предполагается, что при дальнейшем его растяжении вероятно его поведение уже как пластичной структуры.

Выводы

В результате применения теста на виртуальное растяжение, представляющего собой моделирование равновесных, но деформированных структур галогенфенолов, были даны объяснения пластичного и эластичного поведения этих кристаллических структур. В растянутой кристаллической структуре пластичного 3,4-дихлорфенола формируются сравнительно небольшие зазоры между стопками. Стопки, в свою очередь, с каждым новым шагом растяжения получают возможность разворачиваться друг относительно друга, сохраняя при этом синтоны с четырьмя водородными связями и «переключая» менее прочные межстопочные взаимодействия галогенов с типа I – ван-дер-ваальсова взаимодействия на более прочные – галогенные связи. С появлением зазоров между стопками изменение энергии кристаллической ячейки замедляется с выходом на короткое «плато», затем продолжает расти. Объем ячейки показывает монотонный рост во всем диапазоне растягивающих деформаций.

Изменение энергии и объема кристаллической ячейки при ее растяжении для эластичного кристалла 4-бром-3-хлорфенола происходит сходным образом, но лишь до определённого предела. Затем, с появлением значительных по размеру полостей между стопками в двух ортогональных направлениях, изменение энергии ячейки начинает осциллировать, а потом продолжает расти. Область замедления роста энергии в случае эластичного кристалла 4-бром-3-хлорфенола значительно больше, чем для пластичного 3,4-дихлорфенола, и она сопровождается осцилляциями. Это наблюдение можно интерпретировать как стремление эластичной структуры сохранять возможность возврата к предыдущему состоянию без разрушения.

Показано, что изменения энергии и объема ячейки кристаллов галогенфенолов при моделировании растягивающих деформаций мало зависят от режима растяжения – шага, изменяющегося в пределах от 1 до 3 %.

Таким образом, виртуальный тест на растяжение показал себя подходящим инструментом для объяснения механических свойств молекулярных кристаллов, в том числе, при сравнении эластичных и пластичных форм изоструктурных кристаллов, каковыми являются 3,4-дихлорфенол и 4-бром-3-хлорфенол.

Благодарности

Работа выполнена по гранту РФФИ №20-03-00240.

Литература/References

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964;136:B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
2. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965;140:A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
3. Mattar V.T., Gavilán-Arriazu E.M., Rodriguez S.A. Study of Electrochemical Mechanisms Using Computational Simulations: Application to Phenol Butylated Hydroxyanisole. *Journal of Chemical Education.* 2022;99 (2):1044-1052. DOI: 10.1021/acs.jchemed.1c01230.
4. Ngake T., Nqayi S., Gulumian M., Cronjé S., Harris R.A. Recent developments in computational and experimental studies of physicochemical properties of Au and Ag nanostructures on cellular uptake and nanostructure toxicity. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects.* 2022;1866(8):130170. DOI: 10.1016/j.bbagen.2022.130170.
5. Gupta P., Rather S.A., Saha B.K., Panda T. Mechanical Flexibility of Molecular Crystals Achieved by Exchanging Hydrogen Bonding Synthons. *Cryst. Growth Des.* 2020;20:2847–2852. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01530.
6. Cook M.J., Wilson M.R. Calculation of Helical Twisting Power for Liquid Crystal Chiral Dopants. *J. Chem. Phys.* 2000;112 (3):1560–1564. DOI: 10.1063/1.480703.
7. Earl D.J., Wilson M.R. Predictions of Molecular Chirality and Helical Twisting Powers: A Theoretical Study. *J. Chem. Phys.* 2003;119 (19):10280–10288. DOI: 10.1063/1.1617980.
8. Wilson M.R., Earl D.J. Calculating the Helical Twisting Power of Chiral Dopants. *J. Mater. Chem.* 2001;11 (11):2672–2677. DOI: 10.1039/b103520g.
9. Quevillon M. J., Whitmer J. K. Charge Transport and Phase Behavior of Imidazolium-based Ionic Liquid Crystals from Fully Atomistic Simulations. *Materials (Basel).* 2018;11 (1):64. DOI: 10.3390/ma11010064.
10. Matveychuk Y.V., Bartashevich E.V., Skalyova K.K., Tsirelson V.G. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression. *Materials Today Communications.* 2021;26:101952. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101952.
11. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G. Simulation of the Compressibility of Isostructural Halogen Containing Crystals on Macro- and Microlevels. *Journal of Structural Chemistry.* 2021;62 (10):1607–1620. DOI: 10.1134/S0022476621100164.
12. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G. Variations of Quantum Electronic Pressure Under the External Compression in Crystals with Halogen Bonds Assembled in Cl³⁻, Br³⁻, I³⁻-synthons. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials.* 2020;76:514–523. DOI: 10.1107/S2052520620006113.
13. Masunov A.E., Wiratmo M., Dyakov A.A., Matveychuk Y.V. Virtual Tensile Test for Brittle, Plastic, and Elastic Polymorphs of 4-Bromophenyl 4-Bromobenzoate. *Cryst. Growth Des.* 2020;20:6093–6100. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00798.
14. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C. Definition of the halogen bond. *Pure Appl. Chem.* 2013;85 (8):1711–1713. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-05-10.
15. Metrangolo P., Resnati G. Halogen bonding: A paradigm in supramolecular chemistry. *Chem. Eur.* 2001;7:2511–2519. DOI: 10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2511::AID-CHEM25110>3.0.CO;2-T.
16. Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G. Halogen bonding based recognition processes: A world parallel to hydrogen bonding. *Acc. Chem. Res.* 2005;38 (5): 386–395. DOI: 10.1021/ar0400995.
17. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M. Quantum-mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018;8: e1360. DOI: 10.1002/wcms.1360.
18. Dovesi R. CRYSTAL17 User's Manual. University of Torino: Torino. 2017. 461 p.

19. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
20. Brandenburg J.G., Grimme S. Dispersion Corrected Hartree-Fock and Density Functional Theory for Organic Crystal Structure Prediction. *Top. Curr. Chem.* 2014;345:1–23. DOI: 10.1007/128_2013_488.
21. Sure R., Grimme S. Corrected Small Basis Set Hartree-Fock Method for Large Systems. *J. Comput. Chem.* 2013;34:1672–1685. DOI: 10.1002/jcc.23317.
22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010;132:154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
23. Kruse H., Grimme S. A Geometrical Correction for the Inter- and Intra-Molecular Basis Set Superposition Error in Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations for Large Systems. *J. Chem. Phys.* 2012;136:154101. DOI: 10.1063/1.3700154.
24. Brandenburg J.G., Alessio M., Civalleri B., Peintinger M.F. Geometrical Correction for the Inter- and Intramolecular Basis Set Superposition Error in Periodic Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A.* 2013;117:9282–9292. DOI: 10.1021/jp406658y.
25. Mukherjee A., Desiraju G.R. Halogen Bonds in Some Dihalogenated Phenols: Applications to Crystal Engineering. *IUCrJ.* 2013;1:49–60. DOI: 10.1107/S2052252513025657.

Решетникова Регина Викторовна – лаборант-исследователь НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, НИИМАТ, аспирант кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: reginareshetnikova@gmail.com

Матвейчук Юрий Васильевич – научный сотрудник НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, НИИМАТ, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: matveichukyv@susu.ru

Барташевич Екатерина Владимировна – доктор химических наук, доцент, заведующий НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, профессор кафедры Теоретическая и прикладная химия, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: bartashevichev@susu.ru

Поступила в редакцию 9 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220313

SIMULATION AND ANALYSIS OF VIRTUAL TENSILE OF ELASTIC AND PLASTIC CRYSTALS OF DIHALOPHENOLS

R.V. Reshetnikova, reginareshetnikova@susu.ru

Y.V. Matveychuk, matveichukyv@susu.ru

E.V. Bartashevich, bartashevichev@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In order to check the stability of tensile deformation modeling results of molecular crystals, a test for virtual stretching of plastic 3,4-dichlorophenol and elastic 4-bromo-3-chlorophenol has been carried out. Modeling for all considered crystal structures has been carried out by density functional theory methods with allowance for periodic boundary conditions and localized basis sets. It has been confirmed that the previously proposed virtual tensile test of molecular crystals makes it possible to explain and predict their mechanical properties from the characteristic behavior of changes in the energy of a crystal cell and its volume depending on tensile strains. In the present study the tensile deformations of the crystal 3,4-dichlorophenol cell have been modeled with different steps (1% and 3%) of the values of the cell parameters. This has allowed us to establish that the trends in the crystal structure change and properties under consideration depend but little on the value of the stretching step within the studied limits. Only small differences

in the crystal cell energy per 15% stretching have been found; they have later leveled out. For the studied crystal structures, it has been found that four O–H...O hydrogen bonds hold the formed synthons of four molecules with greater strength than the Cl...Cl or Br...Br interstack interactions, which are capable of switching or breaking during deformation. It has turned out that the interaction of type I halogens for both elastic and plastic crystals is lost during stretching, and instead of one van der Waals interaction, two halogen bonds, Cl...Br or Cl...Cl, respectively, are formed. Depending on the tensile strains at the initial stage of stretching, similar changes in the behavior of the structure and energy of a crystal cell, as well as its volume are discovered for both plastic 3,4-dichlorophenol and elastic 4-bromo-3-chlorophenol. However, plastic 3,4-dichlorophenol is characterized by slower changes in the structure and a shorter period of deceleration of the crystal cell energy growth with the appearance of interstack gaps. For an elastic crystal this period is much longer and is accompanied by “oscillations” in the energy change. Thus, the replacement of the chlorine atom by bromine in the 4th position of the phenol cycle leads to formation of reasonably large cavities if tensile strains reach a certain percentage, which contributes to significant changes in the structure without significant energy input.

Keywords: virtual tensile test, molecular crystals, quantum chemical calculations with periodic boundary conditions, mechanical properties, hydrogen bonds, halogen bonds.

Received 9 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Решетникова Р.В., Матвейчук Ю.В., Барташевич Е.В. Моделирование и анализ виртуального растяжения эластичного и пластичного кристаллов дигалогенфенолов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 119–128. DOI: 10.14529/chem220313

FOR CITATION

Reshetnikova R.V., Matveychuk Y.V., Bartashevich E.V. Simulation and analysis of virtual tensile of elastic and plastic crystals of dihalophenols. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):119–128. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220313

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ОЗЕР ТУРГОЯК И УВИЛЬДЫ НА ЗООПЛАНКТОННОЕ СООБЩЕСТВО

И.В. Машкова, А.М. Кострюкова, С.А. Белов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Техногенное воздействие на гидроэкологическое состояние водоемов сказывается на всех этапах формирования водных экосистем. Особенно чувствительны к воздействию такие организмы, как планктон, составляющие основу трофических цепей. При комплексной нагрузке создаются условия, неблагоприятно меняющие видовой состав, разнообразие, размер, массу и доминирование в планктонных сообществах. Для озер Южного Урала, относящихся к памятникам природы, изучение основных закономерностей антропогенной сукцессии, фито- и зоопланктонных сообществ, выявление природных и антропогенных факторов, определяющих их жизненные циклы, и установление связи между отдельными показателями гидроэкологического состояния озер и антропогенной нагрузкой имеют первостепенное значение. В данной статье исследуется степень деградации прибрежных зон двух водоемов Челябинской области (озер Тургояк и Увильды). Степень деградации прибрежных зон оценивалась по травянистой растительности, биоразнообразию, плотности покрытия и антропогенной нагрузке данных территорий. Вокруг озер под воздействием дисперсной рекреационной нагрузки сформировались ландшафтно-рекреационные зоны с различной степенью дигрессии. Оценка антропогенной трансформации в трехсотметровой прибрежной зоне озера Увильды показала, что доля территорий, характеризующихся 4–5 стадиями дигрессии возросла до 40–45 %, а для озера Тургояк – до 50–55 %. Результаты исследования видового состава зоопланктонных сообществ на участках с разными степенями дигрессии выявили, что литоральный зоопланктон обильнее в тех частях акватории озер, где имеются оптимальные условия для его развития, наименьшая рекреационная нагрузка и наименьшая степень дигрессии. Коловратки, как наиболее устойчивые к ухудшению качества окружающей среды, увеличивают свой вклад в состав биоценоза на участках с более высокой стадией дигрессии.

Ключевые слова: памятник природы, озеро Увильды, озеро Тургояк, антропогенная нагрузка, дигрессия, зоопланктон.

Введение

На территории Челябинской области находится большое количество озер. По данным из разных источников оно составляет более тысячи [1, 2]. Территориальное размещение водных объектов весьма неравномерно, в большей степени они сконцентрированы на севере и востоке области. Природные зоны, в которых они размещаются, относятся к степным, лесостепным и горно-лесным. Большинство озер Челябинской области различной морфологии отнесены к объектам особо охраняемых природных территорий. Крупные и средние озера Челябинской области, имеющие хозяйственное значение, изучены достаточно хорошо. Существуют несколько монографий [1, 3–5], в которых описана морфофизиологическая и геохимическая характеристики водоемов. Также имеется около трех десятков научно-исследовательских статей [6], связанных с практическими запросами и с изучением состояния крупных водных экосистем, имеющих хозяйственное, рекреационное значение или относящихся к особо охраняемым природным объектам [7].

Исследуемые озера Тургояк и Увильды расположены в Восточных предгорьях и горах Южного Урала. Положение озер в пределах вышеуказанных территорий способствовало широкому развитию разнообразных форм туризма, отдыха и лечения. Преобладающие на водосборах березово-сосновые, а также встречающиеся липовые и еловые леса увеличивают привлекательность территории. Большинство учреждений отдыха у водоемов сосредоточены в зоне двадцатиминут-

ной пешей доступности от автобусных остановок и железнодорожных станций, что определяет перспективу дальнейшего развития инфраструктуры отдыха на исследуемой территории. К тому же в конце XX века стихийное рекреационное освоение водоемов Южного Урала привело к несанкционированной застройке прибрежных территорий. Природопользование, организованное таким образом, усилило территориальную контрастность. В результате на берегах тектонических озер сформировалась довольно сложная иерархическая сеть из природно-антропогенных прибрежных территорий, с закономерно изменяющейся в пространстве степенью дигрессии.

Исследованием экологического состояния озер Тургояк и Увильды занимаются достаточно давно [8]. Известны их гидрологические и гидрохимические характеристики [8–10], видовой состав планктонных сообществ [11–16], изучены сообщества растительных и животных макроорганизмов. В связи с нарастающей у водоемов антропогенной нагрузкой и контрастностью форм отдыха возникла проблема усиления дигрессии прибрежной территории водоемов до критических уровней, соответствующих 4–5 стадиям [17]. Ухудшение состояния биоценозов прибрежной зоны ведет за собой ухудшение качества воды и состояния водных организмов. Зоопланктон, как чувствительный биоиндикатор, может откликаться на изменения условий водной среды даже когда гидрохимические показатели качества воды находятся в пределах нормы.

Цель настоящего исследования – это оценка антропогенной трансформации прибрежных территорий озер Увильды и Тургояк Челябинской области и выявление закономерностей изменения видовой структуры зоопланктона в зависимости от степени деградации прибрежных зон.

Объекты исследования

Озеро Увильды находится на севере Челябинской области (рис. 1), в 80 км к северо-западу от Челябинска. Озеро является памятником природы, а с 1970-х годов входит в международный список самых ценных озер мира. Основные морфометрические параметры озера Увильды: высота над уровнем моря 272 м, площадь водной поверхности 68,1 км², максимальная и средняя глубины 38 и 13 м [13]. Озеро представляет собой типичный тектонический водоем, расположенный в глубоком переднем разломе. Берега озера Увильды сильно изрезаны полуостровами и заливами. Западная и юго-западная части характеризуются значительным подъёмом глубины. Дно озера песчаное, местами отмечаются галька и ил. Большая часть извилистой береговой линии покрыта сосновыми и смешанными лесами.



Рис. 1. Изучаемые озера Увильды (а) и Тургояк (б): 1–5 – точки отбора проб

В 1976–1977 гг. была осуществлена перекачка около четверти объема воды озера в Аргазинское водохранилище для водоснабжения г. Челябинска. Уровень воды снизился почти на 4 м. В зоне осушения выросла древесно-кустарниковая растительность, которая была затоплена во время восстановления уровня воды в 2006 г.

С середины XX века озеро Увильды использовалось в рекреационных целях. На его берегах расположено около семидесяти баз отдыха, несколько санаториев, детских оздоровительных лагерей и частных коттеджей. Почти вся береговая линия застроена (кроме небольших участков на юге и северо-западе озера).

Озеро Тургояк также является тектоническим водоёмом (см. рис. 1) [1]. Основные морфометрические параметры озера Тургояк: высота над уровнем моря 320 м, площадь водной поверхности 26,4 км², максимальная и средняя глубины 34 м и 19,2 м [1]. Берега западной части изрезаны мысами и заливами. Дно Тургояка каменистое, на западе отмечаются большие камни, на востоке – мелкая галька. Береговая линия на 90 % покрыта сосновыми лесами, также отмечаются берёзовые леса и ольшаники.

С 1952 до начала 90-х гг. был организован водозабор из Тургояка для хозяйственных целей, превышающий среднесуточный водный баланс озера (т. е. более 5...6 млн м³/год) [18]. В 1985–1990-х гг. произошло понижение уровня воды в водоеме и на части обнажившейся территории выросла древесно-кустарниковая растительность.

На восточном берегу озеро расположен большой посёлок Тургояк. По берегам озера расположено множество баз отдыха.

Вода обоих водоемов пресная, по химическому составу относится к гидрокарбонатно-кальциевым, а по соотношению ионов – к сульфатно-натриевым. На водосборе озера Увильды есть источники сапропелевой грязи и радона, которые способствовали развитию общенациональных курортов. В настоящее время имеет озеро Увильды имеет переходный статус между олиго- и мезотрофным, а озеро Тургояк относится к олиготрофным. Оба озера являются гидрологическими памятниками природы Челябинской области с 1969 г.

Методика исследования

Полевые экспедиционные исследования проводились в июне–августе 2021 г. на озерах Увильды и Тургояк. Для исследования было выбрано по пять участков на озере Увильды и озере Тургояк (рис. 1). Выбранные участки расположены в зонах с разной степенью рекреационной нагрузки побережья (различные санатории, базы отдыха, населенные пункты).

Оценку нагрузки рекреационной деятельности на состояние прибрежных территорий водоемов производили согласно [19] с помощью нескольких методов: трансектного, пробных площадей, а также математико-статистического и регистрационно-измерительного. Уровень стадии дигрессии оценивали по отношению площади вытоптанной до минерального горизонта поверхности почвенного покрова к общей площади обследуемого участка (от 1,0 до 25,0 % соответственно) [19]. Для оценки дигрессии лесных рекреационных территорий использовали методику пробных площадок в зонах отдыха размером не менее 100 × 100 м (по Волковой) [20]. В основу оценки стадий дигрессии геосистем вошли 5 критериев согласно матричному методу введения весовых параметров дигрессии по Волковой [20]. Уровень дигрессии на пробной площадке определяли по интегральной обобщенной оценке пятнадцати характерных критериев антропогенной трансформации геосистем по пятибалльной шкале [19]. Расчетное число одновременных посетителей территории парков, лесопарков, лесов, зеленых зон определяли согласно СП 42.13330.2016 (СНиП 2.07.01-89) [21].

Зоопланктон отлавливали в литоральной части озер [22]. Сбор зоопланктона производили фильтрованием 50 литров воды через сеть Апштейна. Концентрированные пробы просматривали в день сбора, кроме этого, проводили фиксацию материала 70° спиртом. Для определения видовой принадлежности были использованы классические определители [23–27].

Расчет биомассы животных проводили по уравнениям пропорционального роста [28], а также по номограммам Л. Численко [29].

Обсуждение результатов

Антропогенная нагрузка на прибрежные территории изучаемых водоемов в основном носит рекреационный характер, поскольку данные водоемы являются привлекательными туристическо-рекреационными объектами. В настоящее время одним из существенных факторов, который может изменять экологическое состояние различных водных объектов является интенсивная рекреационная деятельность, приводящая к той или иной стадии антропогенной деградации при-

брежных зон. Рекреационная дегрессия – это процесс негативного изменения биогеоценоза в результате рекреационного воздействия. Главные признаки рекреационной дегрессии - вытоптанная площадь, уничтоженный подрост, поврежденные деревья, смена лесных трав на луговые и затем на сорные. Стадия рекреационной дегрессии определяется как этап изменения биогеоценоза в результате воздействия рекреационной нагрузки. Выделяют 5 стадий дегрессии:

- 1 стадия характеризуется отсутствием заметных изменений в биогеоценозе в результате деятельности человека;
- 2 стадия – изменения незначительны;
- 3 стадия – изменения средней степени;
- 4 стадия – изменения сильной степени;
- 5 стадия – практически полностью деградированный биогеоценоз.

Согласно результатам визуальных наблюдений и анализа картографических материалов площадь учреждений отдыха у исследованных озер составляла в 2010–2011 гг. 0,5–20,0 га [30], в 2021 г. осталось неизменной, при этом преобладают учреждения отдыха площадью 3–5 га. Максимальная единовременная рекреационная нагрузка на прибрежных территориях возросла с 5–7 на западных и северо-западных побережьях и с 40–90 чел/га на восточных до 7–10 чел/га и 70–140 чел/га соответственно. Преобладающая нагрузка изменилась с 25–45 чел/га в 2010–2011 гг. до 30–55 чел/га в 2021 г, так как большинство учреждений представлено малыми базами отдыха, на которых при данной нагрузке наблюдается максимальная наполняемость отдыхающими.

Результаты обследования трехсотметровой прибрежной зоны обоих водоемов в 2017 г. (табл. 1) показали, что около 8 % территории озера Увильды было представлено геосистемами с 5-й стадией дегрессии, 27 % – с 4-й стадией, и около 65 % – с 2–3 стадиями [2, 30]. В аналогичной зоне озера Тургояк территории с 5-й стадией составляли 9 %, с 4-й стадией – 26 % и с 2–3 стадиями – 65 %. По результатам наших исследований в 2021 г. (табл. 1, рис. 2) в трехсотметровой прибрежной зоне озера Увильды доля территорий, характеризующихся 4–5 стадиями дегрессии, возросла до 40–45 %, а для озера Тургояк – до 50–55 %. Такое интенсивное ухудшение состояния прибрежной зоны озера Увильды связано с открытием бесплатного «Коровьего» пляжа на юго-востоке озера и транспортной доступностью большей части береговой линии для заезда к водоему машин. У озера Тургояк увеличение доли территорий с высокой степенью дегрессии произошло за счет территорий, прилегающих к Городскому пляжу и местам асфальтовых подъездов к озеру. Наибольшее негативное изменение экологического состояния наблюдались на «диких» не оборудованных кемпинговых стоянках, часть из которых стала платной, но экологическое состояние и уровень благоустройства оставляют желать лучшего.

Таблица 1

Результаты оценки степени дегрессии прибрежной территории озер Тургояк и Увильды

Номер точки отбора проб	Озеро Тургояк					Озеро Увильды				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Стадия дегрессии (2017 г.)	1	4	5	2	3	2	1	3	4	5
Стадия дегрессии (2021 г.)	1	4	5	5	4	2	1	4	4	5

Результаты исследования видового состава зоопланктонных сообществ озер Тургояк и Увильды следующие. Всего было выявлено 40 видов зоопланктона в озере Тургояк (среди них 10 веслоногих (Copepoda), 19 ветвистоусых раков (Cladocera) и 11 коловраток (Rotifera)). По данным Рогозина А.Г. [14] 2009 года, в озере Увильды отмечено 46 видов зоопланктона (среди них 7 веслоногих (Copepoda), 12 ветвистоусых раков (Cladocera) и 27 коловраток (Rotifera)). В ходе наших исследований было зарегистрировано 37 видов (среди них 7 веслоногих (Copepoda), 11 ветвистоусых раков (Cladocera) и 19 коловраток (Rotifera)). Плотность и биомасса зоопланктона озера Увильды (рис. 3а) на станции 1 (15918 особей/м³; 1,0545 г/м³ соответственно) и станции 2 (15731 особей/м³; 1,0215 г/м³) имеют наивысшие для озера величины, на станции 5 – наименьшие (1251 особей/м³; 0,0617 г/м³), на станции 3 значения плотности и биомассы составляют 8531 особей/м³ и 0,5842 г/м³, на станции 4 – 7867 особей/м³ и 0,4928 г/м³. Плотность и биомасса зоопланктона озера Тургояк (рис. 3б) на станциях 1 (5912 особей/м³; 0,5323 г/м³ соответственно) и 2 (5731 особей/м³; 0,4134 г/м³) имеют наивысшие для озера величины, на станции 3 – наименьшие (401 особей/м³; 0,0211 г/м³), на станциях 4 (1452 особей/м³; 0,0842 г/м³) и 5 (1853 особей/м³; 0,1322 г/м³) занимают по этим показателям промежуточное положение.

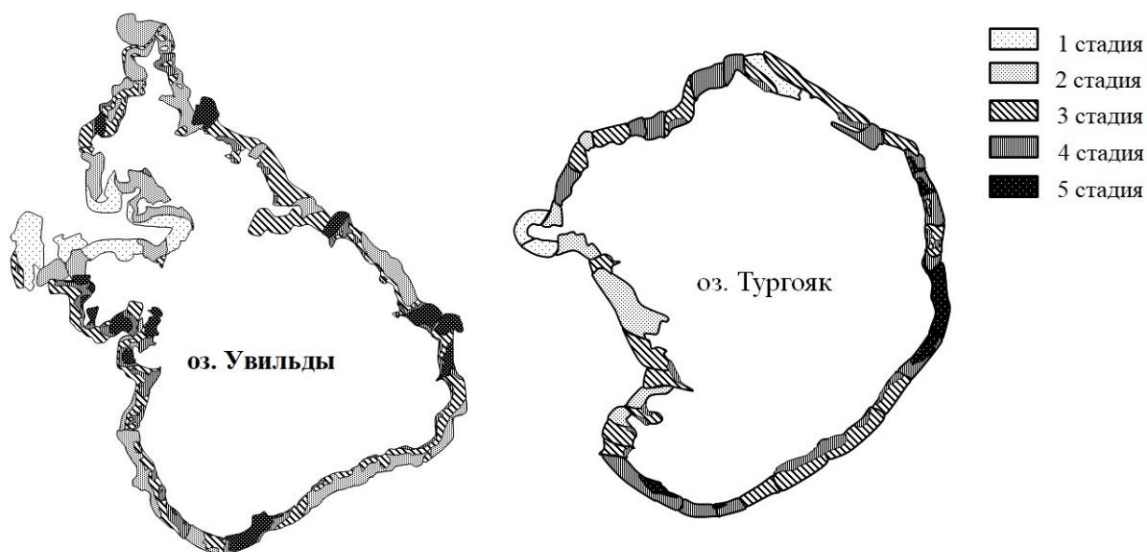


Рис. 2. Схема дигрессии ландшафтно-рекреационных зон прибрежных территории озер Тургояк и Увильды (2021 г.)

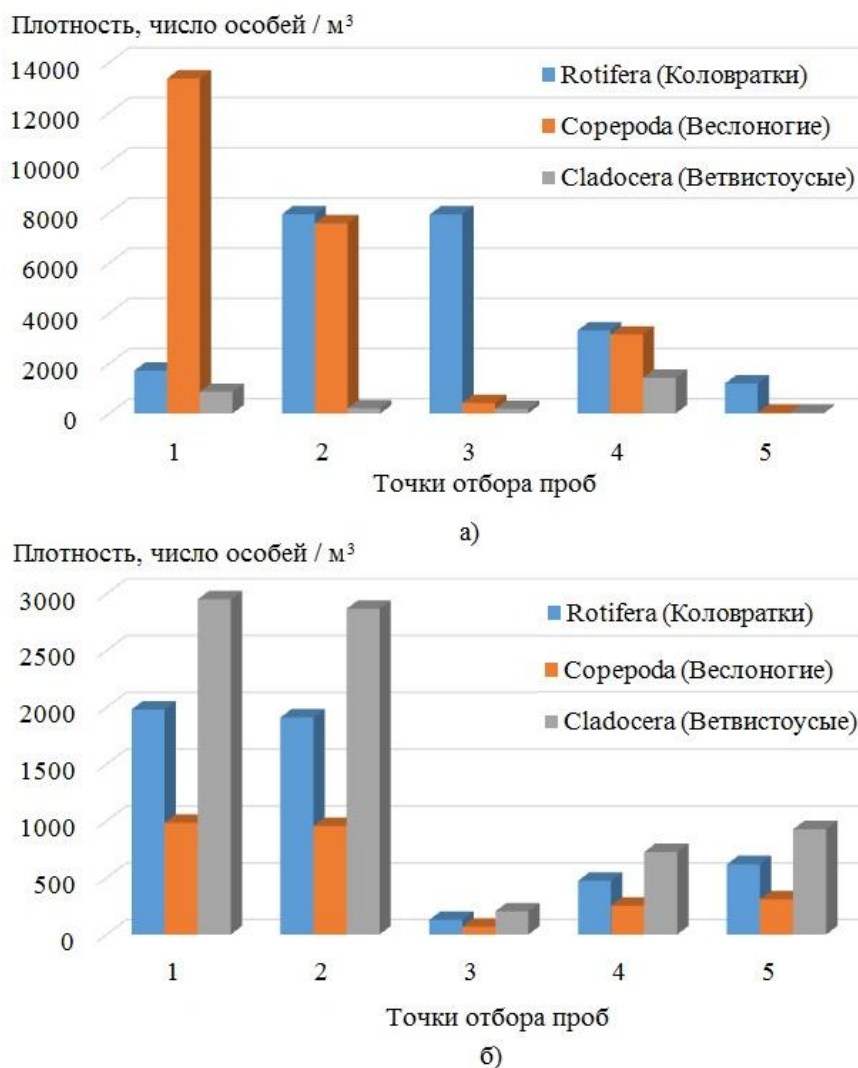


Рис. 3. Распределение плотности особей отдельных групп зоопланктона озер Увильды (а) и Тургояк (б)

В озерах Тургояк и Увильды основу зоопланктона составляют обычные и широко распространённые виды, например, коловратки – *Asplanchna priodonta* (Gosse), *Ploesoma hudsoni* (Imhof), *Kellicottia longispina* (Kellicott), веслоногие – *Eudiaptomus graciloides* (Lill.), *Mesocyclops leuckarti* (Claus), ветвистоусые – *Ceriodaphnia quadrangula* (O.F. Müller), *Daphnia cristata* (Sars), *Daphnia cucullata* (Sars), *Diaphanosoma brachyurum* (Levin) и другие озерные виды, тяготеющих к олиготрофным водам. Ввиду очень малых размеров, коловратки играют крайне незначительную роль в составе зоопланктона изучаемых озёр. Однако в озере Тургояк средняя численность коловраток вполне сопоставима с численностью Cladocera и превосходит среднюю численность Copepoda. Cladocera – доминирующая группа зоопланктона в озере Тургояк, преобладающая по таксономическому разнообразию, встречаемости, ценотической значимости. В олигомезотрофном озере Увильды ведущая роль принадлежит веслоногим ракообразным. Из рис. 3 видно, что соотношение основных групп зоопланктона изменяется в зависимости от состояния окружающей среды.

Также было рассчитано соотношение таксонов (по числу видов), при котором приняли за единицу Cladocera (табл. 2). Чем выше дигрессия территории (см. рис. 3, табл. 2) тем больше оказывается влияние на экосистему, тем больше в воде таких ландшафтах представителей Rotifera, некоторые виды которых весьма устойчивы к ухудшению качества окружающей среды.

Таблица 2

Соотношение таксонов Rotifera : Copepoda : Cladocera

	Озеро Тургояк				
Номер точки отбора проб	1	2	3	4	5
Стадия дигрессии	1	4	5	5	4
R: C: Cl	0,24:1,15:1	01:05,5	2,5:1,8:1	2,2:1,6:1	1,2:1,5:1
	Озеро Увильды				
Номер точки отбора проб	1	2	3	4	5
Стадия дигрессии	2	1	4	4	5
R: C: Cl	0,9:1,5:1	0,18:0,19:1	1,3:1,6:1	1,5:1,8:1	2,5:1,8:1

Примечание: Rotifera – R, Copepoda – C, Cladocera – Cl

Заключение

Антропогенная нагрузка на водные объекты является одной из наиболее острых проблем в экологии водных экосистем. Если раньше негативное воздействие в большей степени на водные объекты оказывала хозяйственная деятельность, то в настоящее время все более возрастает доля рекреационной нагрузки.

Оценка антропогенной трансформации прибрежных территорий озёр Увильды и Тургояк показала, что под воздействием увеличившейся рекреационной нагрузки возросла и площадь территорий с наиболее высокими стадиями дигрессии (4-й и 5-й) и составила для озера Увильды 40–45 %, а для озера Тургояк – 50–55 %.

Ухудшение состояния биоценозов прибрежной зоны приводит к изменению качества воды и состояния водных экосистем. Зоопланктон реагирует на антропогенную трансформацию прибрежной зоны, даже если эти изменения еще не отражаются на гидрохимических показателях. По результатам наших исследований, литоральный зоопланктон обильнее в тех частях акватории озёр, где имеются оптимальные условия для его развития, наименьшая рекреационная нагрузка и наименьшая степень дигрессии. Коловратки как наиболее устойчивые к ухудшению качества окружающей среды увеличивают свой вклад в состав биоценоза на участках с более высокой стадией дигрессии.

Литература

1. Андреева М.А. Озера Среднего и Южного Урала: моногр. Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. 270 с.
2. Захаров С.Г. Озера Челябинской области: монография. Челябинск: АБРИС, 2010. 128 с.
3. Черняева Л.Е., Черняев А.М., Еремеева М.Н. Гидрохимия озёр: Урал и Приуралье: моногр. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 336 с.

4. Ландшафтный фактор в формировании гидрологии озер Южного Урала: монография. Л.: Наука, 1978. 248 с.
5. Драбкова В.Г. Эколого-продукционные особенности озер различных ландшафтов Южного Урала: монография. Л.: Наука, 1978. 213 с.
6. Богданова О.Г. Экологическое состояние озер Челябинской области и меры по его улучшению: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Пермь: Изд-во ПГУ, 2009. 23 с.
7. Исследование видового состава перифитонных микроорганизмов озера Ильменское / А.М. Кострюкова, Т.Г. Крупнова, И.В. Машкова и др. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2014. Т. 19, № 5. С. 1692–1695.
8. Ткачева В.А., Рогозина А.Г. Экология озера Тургояк: монография. Миасс: ИГЗ УрОРАН, 1998. 154 с.
9. Радаева В.Ю. Эволюция и современное состояние экосистемы озера Увильды (Южный Урал): автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Екатеринбург: Рос. НИИ комплексного использования и охраны водных ресурсов, 1995. 22 с.
10. Гидрохимия озера Увильды в Челябинской области / С.Ф. Лихачев, А.Р. Сибиркина, Д.Ю. Двинин и др. // Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения: сб. науч. тр. 2018. С. 209.1–209.5.
11. Short Communication: Assessing Phytoplankton Species Structure in Tropically Different Water Bodies of South Ural, Russia / A. Kostryukova, I. Mashkova, S. Belov et al. // Biodiversitas. 2021. Vol. 22 (8). P. 3530–3538. DOI: <https://doi.org/10.13057/biodiv/d220853>.
12. Retrospective Analysis of Phytoplankton Community Structure in Water Bodies of South Ural (Russia) / A. Kostryukova, I. Mashkova, S. Belov, E. Shchelkanova., V. Trofimenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 626 (1). 012008. DOI: 10.1088/1755-1315/626/1/012008.
13. Phytoplankton Biodiversity and Its Relationship with Aquatic Environmental Factors in Lake Uvildy, South Urals, Russia / A.M. Kostryukova, I.V. Mashkova, T.G. Krupnova, N.O. Egorov // Biodiversitas. 2018. Vol. 19 (4). P. 1422–1428. DOI: 10.13057/biodiv/d190431.
14. Рогозин А.Г. Зоопланктон озера Увильды (Южный Урал) // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2009. № 1. С. 62–67.
15. Ярушина М.И., Танаева Г.В., Еремкина Т.В. Флора водорослей водоемов Челябинской области: моногр.. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 310 с.
16. Снитко Л.В., Сергеева Р.М. Водоросли разнотипных водоемов восточной части Южного Урала: моногр. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2003. 166 с.
17. Assessing Relationship of Degradation of Coastal Zones and Phytoplankton Species Structure of Lake Uvildy and Lake Turgoyak (South Ural, Russia) / A. Kostryukova, I. Mashkova, S. Belov et al. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. Vol. 958 (1). 012002. DOI: 10.1088/1755-1315/958/1/012002.
18. Захаров С.Г. Динамика экологического состояния рекреационных озёр Южного Урала (на примере озёр Тургояк, Большой Кисегач, Еловое) // Актуальные вопросы современного естествознания Южного Урала: материалы III Всерос. науч.-практ. конф. 2018. С. 70–77.
19. ОСТ 56-100-95. Методы и единицы измерения рекреационной нагрузки на лесные природные комплексы. М., 2006. 8 с.
20. Волкова И.И., Шаплыгина Т.В. Перспективы формирования трансграничной особо охраняемой природной территории на Вислинской косе // Вестник Российского государственного университета им. Иммануила Канта. Серия «Естественные науки». 2008. Вып. 1. С. 16–20.
21. СНиП 2.07.01-89. Градостроительство. Планировка и застройка городских и сельских поселений. М., 1994. 120 с.
22. Study of the Zooplankton Community as an Indicator of the Trophic Status of Reservoirs of the Chelyabinsk Region, Russia / I.V. Mashkova, A.M. Kostriyukova, A.I. Slavnyaya, V.V. Trofimenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol. 344. 012013. DOI: 012013.
23. Кутикова Л.А. Коловратки фауны СССР: определитель. Л.: Наука, 1970. 744 с.
24. Мануйлова Е.Ф. Ветвистоусые рачки (Cladocera) фауны СССР: определитель. М.; Л.: Наука, 1964. 327 с.

25. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР / под ред. Л.А. Кутиковой, Я.И. Старобогатова. Л.: Наука, 1977. 290 с.
26. Определитель пресноводных беспозвоночных России / под ред. С.Я. Цалолыхина. СПб.: Изд-во ЗИН РАН, 1994. 396 с.
27. Смирнов Н.Н. Фауна СССР. Ракообразные. Chydoridae фауны мира: определитель. Л.: Наука, 1970. Т. 1, Вып. 2. 531 с.
28. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов гидробиологических исследований на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л.: ГосНИОРХ, 1984. 34 с.
29. Численко Л.Л. Номограммы для определения веса водных организмов по размерам и форме тела: справочник. Л.: Наука, 1968. 287 с.
30. Белов С.А. Ландшафтно-рекреационная структура прибрежных территорий тектонических озер Южного Урала: дис. ... канд. геогр. наук. Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2010. 220 с.

Машкова Ирина Вячеславовна – кандидат биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, доцент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mashkovaiv@susu.ru

Кострюкова Анастасия Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник и доцент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: kostriukovaam@susu.ru

Белов Сергей Александрович – кандидат географических наук, доцент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: belovsa@susu.ru

Поступила в редакцию 6 апреля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220314

INFLUENCE OF THE COASTAL ZONE ANTHROPOGENIC LOAD (LAKES TURGOYAK AND UVILDY) ON THE ZOOPLANKTON COMMUNITY

I.V. Mashkova, mashkovaiv@susu.ru

A.M. Kostryukova, kostriukovaam@susu.ru

S.A. Belov, belovsa@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Technogenic impact on the hydroecological state of water bodies affects all formation stages of the aquatic ecosystems. Organisms such as plankton forming the basis trophic chains are especially sensitive to the impact. Conditions are created that change the species composition, diversity, size, mass, and dominance in plankton communities under complex load. Some South Ural lakes are natural monuments. The study of their main patterns in anthropogenic succession, phyto- and zooplankton communities, identification of natural and anthropogenic factors that determine their life cycles, as well as the relationship identification between specific indicators of the lake hydroecological state and anthropogenic load, are of paramount importance. This work examines the degradation degree of the coastal zones for lakes Turgoyak and Uvildy in the Chelyabinsk region. The degradation degree of coastal zones has been assessed by herbaceous vegetation, biodiversity, coverage density, and anthropogenic load of these areas. The landscape-recreational zones with varying digression degrees have been formed around the lakes under the recreational load influence. An anthropogenic transformation assessment has shown that percentage of the territories characterized by 4-5 digression stages increased to 40–45 % for Lake Uvildy and to 50–55 % for Lake Turgoyak in the 300-meter coastal zone. The results of the zooplankton species composition study in zones with various digression degrees have revealed more abundant growth of the littoral zooplankton in the lake parts under more optimal conditions of its

development, such as lower recreational load and digression degree. Rotifers proliferate within biocenoses in parts with a higher digression stage due to their greater resistance to environmental degradation.

Keywords: natural monument, lake Uvildy, lake Turgoyak, anthropogenic load, digression, zooplankton.

References

1. Andreeva M.A. *Ozera Srednego i Yuzhnogo Urala* [Middle and South Ural Lakes]. Chelyabinsk: Yuzh.-Ural. book. publishing house. 1973. 270 p.
2. Zakharov S.G. *Ozera Chelyabinskoy oblasti* [Chelyabinsk Region Lakes]. Chelyabinsk: ABRIS. 2010. 128 p.
3. Chernyaeva L.E., Chernyaev A.M., Eremeeva M.N. *Gidrochimia ozer: Ural and Priuralye* [Lakes Hydrochemistry: the Ural and the Urals]. Leningrad, Gidrometeoizdat. 1977. 336 p.
4. *Landshaftnyy faktor v formirovaniy gidrologii ozer Uzhnogo Urala* [Landscape factor in the formation of the South Urals lakes hydrology]. Leningrad, Nauka. 1978. 248 p.
5. Drabkova V.G. *Ekologo-produktsionnye osobennosti ozer razlichnykh landshaftov Uzhnogo Urala* [Ecological and Productive Lakes Feature in Various Landscapes of the South Ural]. Leningrad, Nauka. 1978. 213 p.
6. Bogdanova O.G. *Ecologicheskoe sostoyanie ozer Chelyabinskoy oblasti i mery po ego uluchsheniyu* [The Ecological State of the Chelyabinsk Region Lakes and Measures to Improve it]. Perm, Publishing House of PGU. 2009. 23 p.
7. Kostryukova A.M., Krupnova T.G., Mashkova I.V., Silin V.Yu., Nutfullina V.Kh. Study of the Periphyton Microorganism's Species Composition of Lake Ilmenskoye. *Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*. 2014;19(5):1692–1695. (In Russ.).
8. Tkacheva V.A., Rogozin A.G. *Ecologiya ozera Turgoyak* [Lake Turgoyak Ecology]. Miass: IGZ URORAN. 1998. 154 p.
9. Radaeva V.Yu. *Evolutsiya i sovremennoe sostoyanie ekosistemy ozera Uvildy* [Evolution and Current State of the Uvildy Lake Ecosystem (South Ural)]. Yekaterinburg: Ros. Research Institute for the Integrated Use and Protection of Water Resources. 1995. 22 p.
10. Likhachev S.F., Sibirskina A.R., Dvinin D.Yu., Voitovich G.A., Markova L.M. Lake Uvildy Hydrochemistry in the Chelyabinsk Region. In: *Sbornik trudov "Ecologicheskie problemy promyshlennorazvitykh i resursodobyvayushchikh regionov: puti resheniya* [Proc. Ecological Problems of Industrially Developed and Resource-Producing Regions: Solution Ways]; 2018. P. 209.1–209.5. (In Russ.).
11. Kostryukova, A. Short communication: Assessing phytoplankton species structure in trophically different water bodies of south ural, Russia / A. Kostryukova, I. Mashkova, S. Belov, E. Shchelkanova., V. Trofimenko // *Biodiversitas*. 2021. Vol. 22, no. 8. P. 3530–3538. DOI: 10.13057/biodiv/d220853.
12. Kostryukova A., Mashkova I., Belov S., Shchelkanova E., Trofimenko V. Retrospective Analysis of Phytoplankton Community Structure in Water Bodies of South Ural (Russia). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021;626(1):012008. DOI: 10.1088/1755-1315/626/1/012008.
13. Kostryukova A.M., Mashkova I.V., Krupnova T.G., Egorov N.O. Phytoplankton Biodiversity and Its Relationship with Aquatic Environmental Factors in Lake Uvildy, South Urals, Russia. *Biodiversitas*. 2018;19(4):1422-1428. DOI: 10.13057/biodiv/d190431.
14. Rogozin A.G. Zooplankton of Lake Uvildy (South Ural). *Chelyabinsk Scientific Center Proc. of the RAS Ural Branch*. 2009;1:62-67. (In Russ.).
15. Yarushina M.I., Eremkina T.V. *Flora vodorosley vodoemov Chelyabinskoi oblasti* [Flora of Algae in Reservoirs of the Chelyabinsk Region]. Yekaterinburg, UrB RAS. 2004. 310 p.
16. Snitko L.V., Sergeyeva R.M. *Vodorosli raznotipnykh vodoemov vostochnoy chasti Yuzhnogo Urala* [Algae of Reservoirs Different Types in the South Ural Eastern Part]. Miass, IGZ UB RAN. 2003. 166 p.
17. Kostryukova A., Mashkova I., Belov S., Shchelkanova E., Trofimenko V., Kargina V. Assessing Relationship of Degradation of Coastal Zones and Phytoplankton Species Structure of Lake Uvildy and Lake Turgoyak (South Ural, Russia). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022;958(1):012002. DOI: 10.1088/1755-1315/958/1/012002.
18. Zakharov S.G. Dynamics of the Recreational Lakes Ecological State in the South Ural (on the Example of Lakes Turgoyak, Bolshoi Kisekach, Elovoye). In: *Materialy III Vseros. nauch.-prakt. conf.*

“Aktualnye voprosy sovremennogo estestvoznaniya Uzhnogo Urala” [Proc. III All-Russian. scientific-practical. conf. “Topical issues of modern natural science of the Southern Urals”]; 2018. P. 70–77. (In Russ.).

19. OST 56-100-95. *Metody i edinitsy izmereniya rekreatsionnoy nagruzki na lesnye prirodnye komplekсы* [Methods and Units for Measuring the Recreational Load on Forest Natural Complexes]. Moscow. 2006. 8 p.

20. Volkova I.I., Shaplygina T.V. Prospects for the Formation of a Transboundary Specially Protected Natural Territory on the Vislinskoy Kose. *Bulletin of the Russian State University. Immanuel Kant. Series "Natural Sciences"*. 2008;1:16–20. (In Russ.).

21. SNiP 2.07.01-89. *Gradostroitelstvo. Planirovka i zastroyka gorodskikh i selskikh poselenii* [Urban Planning, Planning and Urban and Rural Settlements Development]. Moscow. 1994. 120 p.

22. Mashkova I.V., Kostriyko A.M., Slavnaya A.I., Trofimenko V.V. Study of the Zooplankton Community as an Indicator of the Trophic Status of Reservoirs of the Chelyabinsk Region, Russia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;344:012013. DOI: 012013.

23. Kutikova L.A. *Kolovratki fauny SSSR* [Rotifers of the USSR Fauna]. Leningrad, Nauka. 1970. 744 p.

24. Manuilova E.F. *Vetvistsousye rachki (Cladocera) fauny SSSR* [Cladocera of the USSR Fauna]. Moscow; Leningrad, Nauka. 1964. 327 p.

25. Kutikova L.A., Starobogatov Ya.I. *Opredelitel presnovodnykh bespozvonochnykh Evropeiskoy chasti SSSR* [Key to Freshwater Invertebrates of the USSR European Part]. Leningrad, Nauka. 1977. 290 p.

26. Tsalolikhin S.Ya. *Opredelitel presnovodnykh bespozvonochnykh Rossii* [Key to Russia Freshwater Invertebrates]. St. Petersburg, Publishing house ZIN RAN. 1994. 396 p.

27. Smirnov N.N. *Fauna SSSR. Rakoobraznye. Chydoridae fauny mira* [USSR Fauna. Crustaceans. Chydoridae World Fauna]. Leningrad, Nauka. 1970. 531 p.

28. *Metodicheskie rekomendatsii po sbory i obrabotke materialov gidrobiologicheskikh issledovaniy na presnovodnykh vodoenakh. Zooplankton i ego produktsiya* [Guidelines for the Collection and Processing of Materials from Hydrobiological Studies in Freshwater Reservoirs. Zooplankton and its Products]. Leningrad, GosNIORKh. 1984. 34 p.

29. Chislenko L.L. *Nomogrammy dlya opredeleniya vesa vodnykh organizmov po razmeram i forme tela* [Nomograms for Determining the Aquatic Organisms Weight by Body Size and Shape]. Leningrad, Nauka. 1968. 287 p.

30. Belov S.A. *Landshaftno-rekreatsionnaya struktura pribrezhnykh territorii tektonicheskikh ozer Uzhnogo Urala*. Kand. diss. [Landscape and Recreational Structure of South Ural Tectonic Lakes Coastal Territories. Kand. diss.]. Chelyabinsk, 2010. 220 p.

Received 6 April 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Машкова И.В., Кострюкова А.М., Белов С.А. Влияние антропогенной нагрузки прибрежной зоны озер Тургойак и Увильды на зоопланктонное сообщество // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 129–138. DOI: 10.14529/chem220314

FOR CITATION

Mashkova I.V., Kostriyukova A.M., Belov S.A. Influence of the coastal zone anthropogenic load (lakes Turgoyak and Uvildy) on the zooplankton community. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):129–138. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220314

ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСТОЧНИКОВ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА ЧЕЛЯБИНСКА)

**Т.Г. Крупнова¹, О.В. Ракова¹, В.М. Кочегоров², Е.В. Тетерина¹,
К.А. Бондаренко¹, А.Ф. Сайфуллин¹, С.Н. Терехов³**

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

² Челябинский ЦГМС – филиал ФГБУ «Уральское УГМС», г. Челябинск, Россия

³ АО НПК «ТЕКО», г. Челябинск, Россия

Работа посвящена проблеме контроля содержания формальдегида в атмосферном воздухе промышленного города и идентификации источников повышенных концентраций формальдегида, на примере типичного промышленного российского города-миллионника Челябинска. Согласно данным международного агентства по изучению рака формальдегид относится к веществам, обладающим канцерогенными и токсическими свойствами даже при низких концентрациях. В настоящее время существует несколько методик определения сверхнизких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе. Стандартный анализ на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии является трудоемким и дорогостоящим, не позволяет производить определение среднесуточных концентраций определяемого вещества. По данным государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска в последние годы наблюдается тенденция к росту содержания формальдегида. При этом первичные выбросы формальдегида незначительны, и не могут объяснить наблюдаемые высокие концентрации. В то же время существуют многочисленные источники вторичного формальдегида как природного, так и техногенного характера. Это обуславливает необходимость разработки программно-аппаратного комплекса (ПАК) для определения в непрерывном автоматическом режиме сверхнизких концентраций формальдегида и идентификации его источников. Визуализация моделируемых приземных концентраций формальдегида с помощью ПАК будет производиться в привязке к градостроительному каркасу города с учетом выбросов автотранспорта, промышленных предприятий, кинетики фотохимических реакций и текущих метеоусловий в режиме реального времени. Разработка не имеет российских аналогов и является импортозамещающей. Потенциальными потребителями программно-аппаратного комплекса являются Росгидромет и Росприроднадзор, экологические службы промышленных предприятий и городов, имеющие стационарные и передвижные посты мониторинга состояния атмосферного воздуха.

Ключевые слова: мониторинг состояния воздуха, загрязнение атмосферного воздуха, формальдегид, оксиды азота, тропосферный озон, автоматический анализатор.

Введение

Согласно [1], формальдегид является одним из основных газовых компонентов-загрязнителей атмосферного воздуха городов России, причем проблема загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом обостряется с каждым годом. При этом выбросы формальдегида, обусловленные техногенными источниками, незначительны и не могут объяснить наблюдаемые его высокие концентрации в воздухе многих городов [2]. Воздействие повышенных концентраций формальдегида приводит к таким последствиям, как раздражение верхних дыхательных путей, раздражение глаз, воспалительные и гиперпластические изменения слизистой оболочки носа. В работе [3] сообщается, что вдыхание газообразного формальдегида даже в небольших количествах сопровождается бронхитом и пневмонией, обусловленной ингаляционным воздействием токсиканта, а не вторичной инфекцией. Международное агентство по изучению рака (IARC) классифицирует формальдегид как канцероген [4]. В работах [5, 6] также указывается, что метаналь входит в перечень приоритетных загрязняющих веществ при мониторинге атмосферного воздуха во многих странах, он токсичен и обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. Ряд когортных исследований показывает повышенный риск смерти от лейкемии, особенно мие-

лоидного лейкоза, среди рабочих, подвергшихся воздействию формальдегида [7–10]. Проявление канцерогенных и иммунодепрессивных свойств формальдегида резко усиливается в присутствии обычных для городского воздуха загрязнителей.

В Российской Федерации в соответствии с нормативными документами, регламентирующими содержание загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, формальдегид классифицируется как токсичное вещество 2-го класса опасности, его максимально-разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{м.р.}) в атмосферном воздухе составляет 0,05 мг/м³, среднесуточная ПДК_{с.с.} – 0,01 мг/м³. Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), опасный уровень краткосрочного (30 мин) воздействия формальдегида составляет 100 мкг/м³ [11–13].

Механизм образования формальдегида в атмосферном воздухе является сложным и многофакторным. Существуют источники формальдегида как природные, так и техногенные, первичные и вторичные. Содержание формальдегида в воздухе зависит от многих климатических факторов, имеет сезонную и суточную зависимости [14].

В настоящей работе приведены данные о содержании формальдегида в течение 2020 года на двух постах государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска, выявлена проблема идентификации источников формальдегида и предложены пути ее решения, в том числе с использованием непрерывного автоматического анализа.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в 2020 году на двух постах государственного мониторинга состояния атмосферного воздуха города Челябинска (рис. 1): пост № 28 – ул. Витебская, 15 (Центральный район) и пост № 18 – ул. Захаренко, 14 (Курчатовский район). Оба поста относятся к категории «городские фоновые» и расположены в жилых районах. Особенностью города Челябинска является скопление крупных промышленных предприятий на относительно небольшой площади, наличие мощного автомобильного трафика. Рядом с каждым постом находятся лесопарковые и зеленые зоны, а также автомобильные дороги.

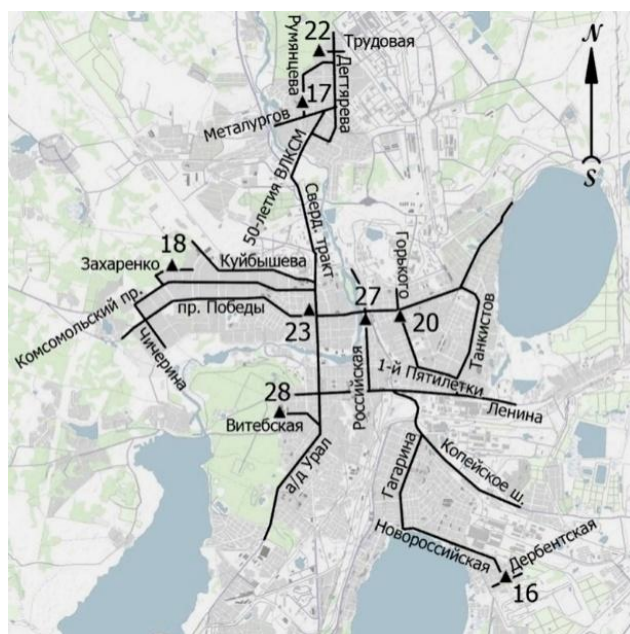


Рис. 1. Расположение постов мониторинга состояния атмосферного воздуха г. Челябинска

Определение формальдегида производилось согласно стандартной методике [15] фотометрическим методом с фенолгидразином три раза в сутки. Измерение оптической плотности производили с помощью спектрофотометра UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, USA).

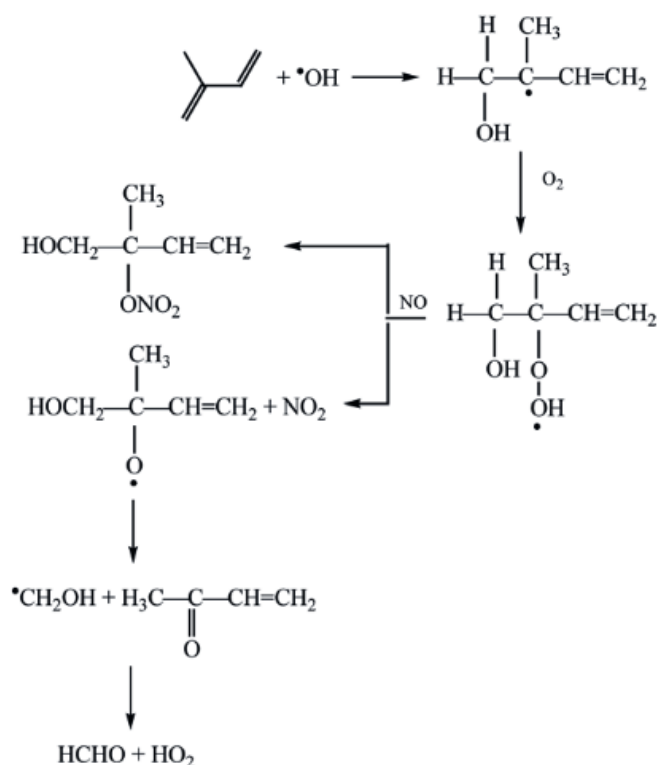
В ходе работы с полученными данными были проанализированы концентрации оксидов азота, озона, сернистого газа, угарного газа, сероводорода, PM_{10} , $PM_{2.5}$ и метеоданные, включая температуру, скорость и направление ветра, полученные с полуавтоматических стационарных постов мониторинга с использованием газоанализаторов P-310 А, СВ-320-А1, Ф-105, DustTrak8533 и метеостанции Vantage Pro.

Организацию и обработку результатов производили с использованием ПО Microsoft Excel 2013 и IBM SPSS 24.0.

Обсуждение результатов

Полученные концентрации оксидов азота, озона, сернистого газа, угарного газа, сероводорода, PM_{10} , $PM_{2.5}$ и метеоданные были подвергнуты предварительному статистическому анализу. Для определения связей между изменением концентрации формальдегида и исследуемыми факторами был использован критерий ранговой корреляции Спирмена (табл. 1). В результате была выявлена связь концентрации формальдегида тропосферным озоном, оксидами азота и температурным фактором.

Из табл. 2 видно, что максимальная положительная корреляция озона и формальдегида наблюдается в июле. Это связано с тем, что формальдегид способствует образованию тропосферного озона. Это в совокупности со значимыми корреляциями формальдегида с температурой атмосферного воздуха и концентрацией оксидов азота подтверждает известный факт формирования формальдегида из изопрена, который является его прекурсором, в присутствии оксидов азота в летний период по следующей схеме:



Согласно литературным данным, выявлено порядка 56 основных прекурсоров озона и формальдегида в атмосферном воздухе, при этом вклад изопрена, выделяемого городской растительностью, в некоторых мегаполисах составляет до 50 % [16–19]. Кроме изопрена, прекурсорами формальдегида в нижних слоях атмосферы являются выбросы автотранспорта (алканы, алкены и др.), а также многочисленные органические поллютанты, источниками которых являются промышленные выбросы (рис. 2). Поставщиками предшественников формальдегида в атмосферный воздух Челябинска являются коксохимическое производство, электродное, выбросы иловых площадок МУП ПОВВ.

Таблица 1

Коэффициенты корреляции Спирмена между концентрациями загрязнителей и метеопараметрами (N=274), лист №18

Пара- метры	НСНО	NO	NO ₂	SO ₂	H ₂ S	O ₃	CO	PM ₁₀	PM _{2,5}	NOx	T°	Напр. ветра
НСНО	1,000	-0,292**	0,341**	0,078	0,022	-0,238**	0,037	0,064	0,063	-0,235**	-0,261**	-0,087
NO		1,000	-0,255**	-0,227**	-0,143*	0,394**	0,179**	0,133*	0,123*	0,955**	0,595**	-0,131*
NO ₂			1,000	0,274**	0,225**	-0,453**	-0,108	0,449**	0,447**	-0,071	-0,580**	-0,267**
SO ₂				1,000	0,430**	-0,253**	-0,060	0,094	0,099	-0,159**	-0,248**	-0,056
H ₂ S					1,000	-0,233**	0,012	0,097	0,099	-0,118	-0,224**	-0,087
O ₃						1,000	0,073	-0,038	-0,048	0,310**	0,629**	-0,034
CO							1,000	0,098	0,088	0,118	0,362**	-0,112
PM ₁₀								1,000	0,999**	0,226**	-0,102	-0,434**
PM _{2,5}									1,000	0,216**	-0,122*	-0,425**
NOx										1,000	0,478**	-0,214**
T°											1,000	-0,080
Напр. ветра												1,000

Примечание. *p = 0,95; **p = 0,99.

Таблица 2
Коэффициенты корреляции Спирмена между концентрациями
формальдегида и озона по месяцам (N = 274), пост № 18

Месяц	Коэффициент корреляции Спирмена
Январь	-0,134
Февраль	-0,094
Март	-0,248*
Апрель	-0,35*
Май	0,206*
Июнь	0,069
Июль	0,328*
Август	0,104
Сентябрь	0,084
Октябрь	-0,231*
Ноябрь	-0,083

Примечание: *p = 0,95.

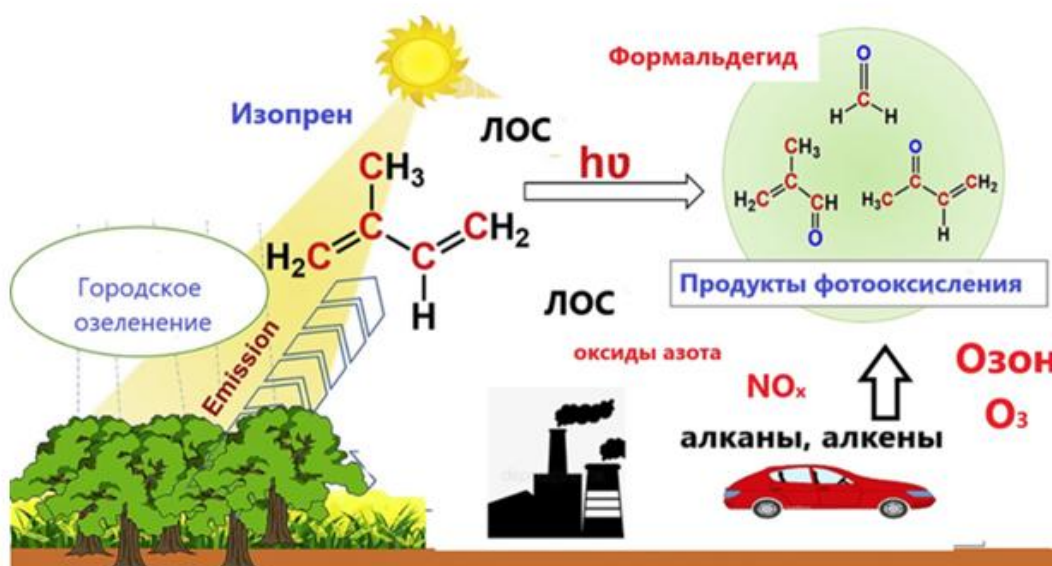


Рис. 2. Схема образования формальдегида в нижних слоях атмосферы

Хотя статистически значимой корреляции между содержанием формальдегида и направлением ветра обнаружено не было, на основании литературных данных была выдвинута гипотеза о повышении уровня формальдегида в воздухе во время метеоусловий, когда преобладали переносы воздушных масс со стороны городского озеленения (пост № 18) и городского соснового реликтового бора (пост № 28). На рис. 3 и 4 представлены концентрации формальдегида, соответствующие направлению ветра для исследованных постов. Каких-либо общих закономерностей обнаружить не удалось. Это говорит о том, что механизм формирования формальдегида в атмосферном воздухе является сложным и многофакторным, определяемая концентрация НСНО в определенный момент времени является результатом баланса его прямой эмиссии и фотохимического образования, с одной стороны, и разложения и осаждения – с другой.

Одновременно с этим анализ данных с постов мониторинга показал, что постоянный контроль за содержанием формальдегида в воздухе, оценка вклада первичных и вторичных источников формальдегида и путей удаления имеет решающее значение для разработки стратегии эффективного контроля в атмосферном воздухе любого крупного города. Программой федерального проекта «Чистый воздух» национального проекта «Экология», в который вошел

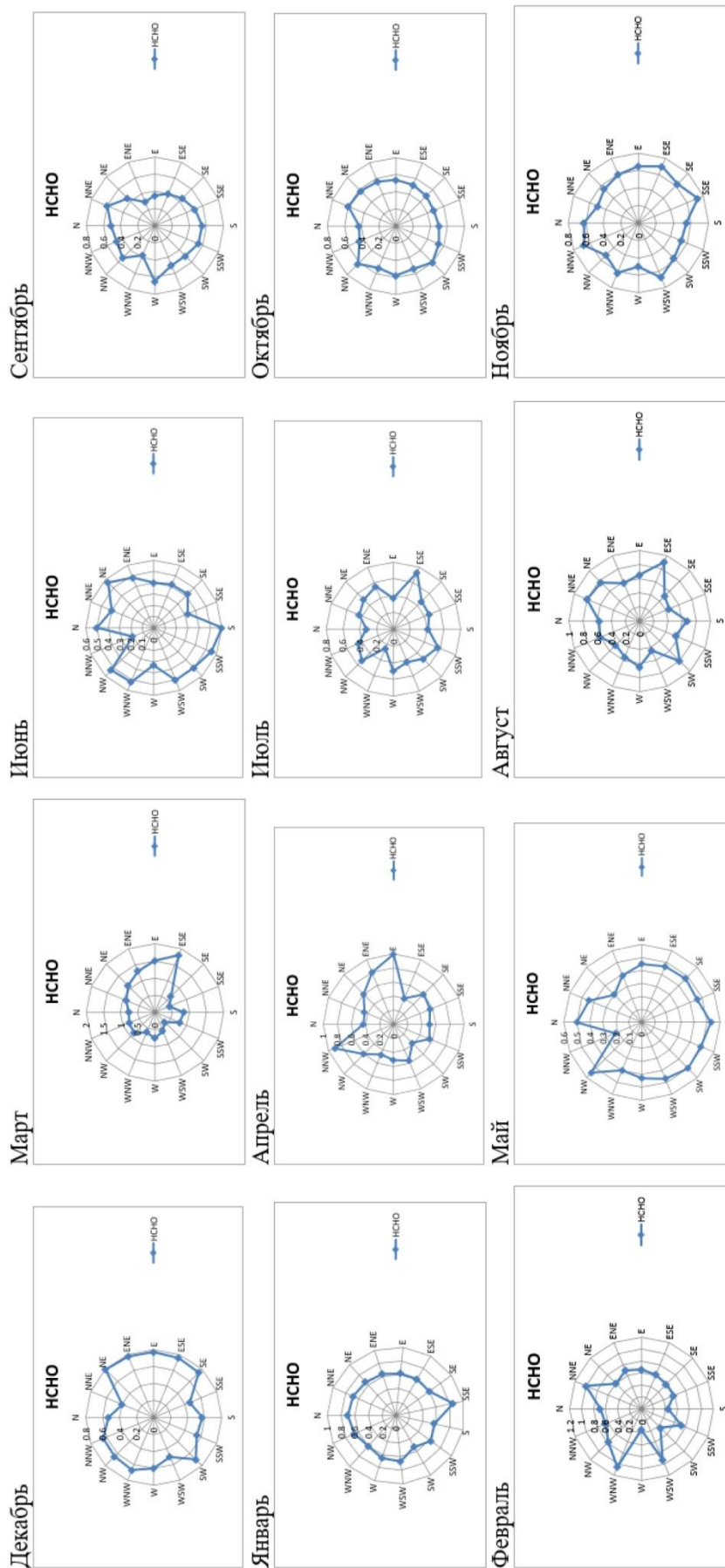


Рис. 4. Концентрации формальдегида, соответствующие направлению ветра для поста №28

и город Челябинск, планируется развитие и совершенствование систем экологического мониторинга для наблюдения за состоянием атмосферы городов и загрязнением окружающего воздуха, приобретаются новые стационарные автоматические станции контроля загрязнения атмосферного воздуха, а также передвижные мобильные лаборатории. Сегодня общепринятой практикой является ведение непрерывного автоматического мониторинга газообразных загрязнителей атмосферного воздуха.

На рынке средств измерений приборы, способные в непрерывном режиме вести мониторинг концентраций неорганических загрязняющих веществ, представлены достаточно широко. Иная ситуация складывается с непрерывным определением группы органических веществ, в особенности, сверхнизких концентраций формальдегида.

В настоящее время в России используются следующие методики определения низких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе.

1. Метод с фенилгидразином основан на улавливании формальдегида из воздуха раствором серной кислоты; получил наиболее широкое распространение, является стандартным для пунктов мониторинга атмосферного воздуха в городах России. Основными недостатками являются ручной отбор пробы и низкие значения средних концентраций формальдегида в атмосферном воздухе, что сказывается на точности измерения.

2. Методика определения формальдегида в воздухе с применением картриджа, заполненного адсорбентом, и последующей ВЭЖХ; в соответствии с методикой пробу воздуха прокачивают через картридж, содержащий силикагель с нанесенным ДНФГ (динитрофенилгидразин). Метод основан на специфической реакции карбонильной группы анализируемого соединения с ДНФГ в присутствии кислоты с образованием стабильных производных. Исходные альдегиды и кетоны определяют по их ДНФГ-производным методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора или детектора на основе диодной матрицы. Основные недостатки связаны с мешающим влиянием озона.

3. Определение с использованием газоанализатора ГАНК-4. Оптронноспектрофотометрический метод с использованием химкассеты, который основан на измерении изменения оптической плотности (скорости потемнения), пропорциональной концентрации определяемого вещества. Недостатки: ГАНК использует метод не прямых, а косвенных измерений; возможность протекания реакции на ленте с мешающими компонентами, например фенолом.

Основным недостатком представленных методик является невозможность непрерывного определения низких концентраций формальдегида в атмосферном воздухе с высокой точностью.

До недавнего времени на рынке были представлены два импортных газоанализатора Gasera ONE (Финляндия) и Picaso (США). В настоящее время в связи с введенными санкциями поставки данных анализаторов прекращены. Стоит отметить, что первым существенным недостатком данных приборов являлась высокая стоимость, продажи газоанализаторов в Российской Федерации осуществлялись по весьма завышенным ценам, их стоимость на начало 2022 года составляла порядка 7 млн рублей. Второй недостаток понятен лишь узкому кругу специалистов. Дело в том, что измерение концентраций формальдегида данными приборами производится с использованием фотоакустической технологии с применением либо импульсных источников инфракрасного излучения и узкополосных оптических фильтров, либо квантово-каскадных лазеров. И хотя производители заявляют, что влияние сопутствующих компонентов полностью исключается благодаря настройке лазера на узкую полосу поглощения, специалистам件件но, что выделить селективную длину волны, при которой в ИК-области поглощает именно формальдегид невозможно. Мешающее влияние других органических составляющих, таких как метан, других альдегиды кроме формальдегида, в ИК-области поглощения велико. В настоящее время страны производители данного оборудования ведут недружественную политику по отношению к Российской Федерации и ввели санкции на поставку приборов автоматического контроля.

Кроме того, в России производился газоаналитический комплекс ФОРТ, который предназначен для измерения массовой концентрации и объемной доли формальдегида в воздушных средах. Принцип действия газоаналитического комплекса – фотометрический, основан на определении интенсивности света в видимой области спектра, отраженного от окрашенного участка индикаторной ленты (ИЛ) (преобразователя первичного измерительного). Изменение окраски ИЛ связано с химической реакцией взаимодействия реактива, которым пропитана ИЛ, с формальдегидом. Интенсивность окрашивания ИЛ пропорционально содержанию формальдегида в газовой пробе.

Однако основной кассетный газоаналитический блок комплекса производился в Японии. В настоящее время производство комплекса приостановлено.

Нами предложена [20] конструкция импортозамещающего автоматического спектрофлуоресцентного анализатора формальдегида, принцип действия которого основан на использовании высокочувствительной реакции реагентов с формальдегидом, ведущей к образованию флуоресцирующего комплекса. Использование данного анализатора совместно с газовыми хроматографами, работающими в автоматическом режиме, определяющими концентрации летучих органических соединений (ЛОС) – предиктов формальдегида, позволит проводить исследования по идентификации источников формальдегида в городской среде. Для решения этой задачи могут быть использованы два последовательных подхода [21]. Для определения источников и поглотителей НСНО на выбранной территории может быть применен метод расчета на основе химической кинетики. Затем для характеристики вклада источников обычно применяется модель положительной матричной факторизации [21]. Для того чтобы в полной мере реализовать данный научный подход, авторами статьи начаты работы по разработке отечественного программно-аппаратного комплекса, позволяющего идентифицировать источники формальдегида и принять грамотные управленческие решения на уровне городских властей.

Заключение

В работе было показано, что механизм образования формальдегида в атмосферном воздухе города Челябинска является сложным и зависит от многих факторов. Существующие способы в настоящий момент в городе способы мониторинга состояния атмосферного воздуха не позволяют идентифицировать источники формальдегида. Для решения поставленной задачи необходимо использование автоматических анализаторов низких концентраций формальдегида, которые были представлены на рынке, в основном, производителями из недружественных Российской Федерации стран, реализовывались по завышенным ценам, а принципы их работы имеют ряд недостатков и ограничений, являются крайне сложными и основаны на использовании дорогостоящего оборудования для одновременного определения в воздухе формальдегида и его предиктов.

Разрабатываемый авторами работы программно-аппаратный комплекс будет состоять из автоматического спектрофлуоресцентного анализатора формальдегида, не имеющего российских аналогов, и программного комплекса, позволяющего визуализировать в автоматическом режиме текущие концентрации формальдегида в городских каньонах. Визуализация моделируемых приземных концентраций формальдегида будет производиться в привязке к градостроительному каркасу города с учетом выбросов автотранспорта, промышленных предприятий, кинетики фотохимических реакций и текущих метеоусловий в режиме реального времени.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году». М., 2020. 492 с.
2. Халиков И.С. Формальдегид в атмосферном воздухе: источники поступления и пути удаления // Экологическая химия. 2019. № 28(6). С. 307–317.
3. Fischer M.H. The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin // J. Exp. Med. 1905. Vol. 6, no. 4–6. P. 487–518. DOI: 10.1084/jem.6.4-6.487.
4. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. 2006. / International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon: 2007, 497 p.
5. Summertime High Resolution Variability of Atmospheric Formaldehyde and Non-methane Volatile Organic Compounds in a Rural Background Area / M. De Blas, P. Ibáñez, J.A. García // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 647. P. 862–877. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.411
6. Salthammer T. Release of Organic Compounds and Particulate Matter from Products, Materials, and Electrical Devices in the Indoor Environment // Indoor Air Pollution. 2013. Vol. 52. P. 3320–3327.
7. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries / M. Hauptmann, J.H. Lubin, P.A. Stewart et al. // J. Natl Cancer Inst. 2003. Vol. 95(21). P. 1615–1623. DOI: 10.1093/jnci/djg083.

8. Beane Freeman L., Blair A., Lubin J.H. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries: The National Cancer Institute Cohort // J. Natl Cancer Inst. 2009. Vol. 101(10). P. 751–761. DOI: 10.1093/jnci/djp096.
9. Greenbalt M. Formaldehyde Toxicology: a Review of Recent Developments // Proc. 2nd. Conf. The Role of Formaldehyde in Biological Systems. Budapest, 1987. P. 53–59.
10. Toxicological Profile for Formaldehyde. US Department of Health and Human Services. 1999. 468 p.
11. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=656010>
12. Air Quality Guidelines for Europe Second Edition. WHO, 2000. 288 p.
13. Environmental Health Criteria 89. Formaldehyde. Geneva. WHO, 1989. 182 p.
14. Formaldehyde Production from Isoprene Oxidation across NO_x Regimes / G.M. Wolfe, J. Kaiser, T.F. Hanisco et al. // Atmos. Chem. Phys. 2016. Vol. 16. P. 2597–2610. DOI: 10.5194/acp-16-2597-2016.
15. РД 52.04.824-2015 «Массовая концентрация формальдегида в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с фенил гидразином».
16. Formation Mechanism of HCHO Pollution in the Suburban Yangtze River Delta Region, China: A Box Model Study and Policy Implementations / K. Zhang, Yu. Duan, J. Huo et al. // Atmospheric Environ. 2021. Vol. 267. P. 118755. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118755.
17. SCIAMACHY Formaldehyde Observations: Constraint for Isoprene Emission Estimates over Europe? / G. Dufour, F. Wittrock, M. Camredon, M. Beekmann, A. Richter, B. Aumont // Atmos. Chem. Phys. 2009. Vol. 9. P. 1647–1664. DOI: 10.5194/acp-9-1647-2009.
18. Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation / H. Fuchs, A. Hofzumahaus, F. Rohrer et al. // Nature Geosci. 2013. Vol. 6. P. 1023–1026. DOI: 10.1038/NNGEO1964.
19. Jenkin M.E., Young J.C., Rickard A.R. The MCM v3.3.1 Degradation Scheme for isoprene // Atmos. Chem. Phys. 2015. Vol. 15. P. 11433–11459. DOI: 10.5194/acp-15-11433-2015.
20. Автоматический спектрофлуориметрический анализатор для определения формальдегида: заявка № 2022110079/28(021176), 14.04.22.
21. Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island / M. Rocco, A. Colom, J.-L. Baray et al. // Atmosphere. 2020. Vol. 11 (2). P. 140. DOI: 10.3390/atmos11020140.

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: krupnovatg@susu.ru

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rakovaov@susu.ru

Кочегоров Валерий Михайлович – начальник Челябинского ЦГМС – филиала ФГБУ «Уральское УГМС». 454080, г. Челябинск, ул. Витебская, 15. E-mail: office@chelpogoda.ru

Тетерина Екатерина Васильевна – начальник патентного отдела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: teterinaev@susu.ru

Бондаренко Кирилл Алексеевич – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: et2142bka@susu.ru

Сайфуллин Артём Фидусович – студент бакалавриата, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: et1932saf@susu.ru

Терехов Сергей Николаевич – генеральный директор, АО НПК «ТЕКО», 454018, г. Челябинск, ул. Кислицина, д. 100. E-mail: eruz@teko-com.ru

Поступила в редакцию 17 мая 2022 г.

PROBLEM OF AIR FORMALDEHYDE CONTENT ANALYSIS AND SOURCE IDENTIFICATION (EVIDENCE FROM CHELYABINSK)

T.G. Krupnova¹, *krupnovatg@susu.ru*

O.V. Rakova¹, *rakovaov@susu.ru*

V.M. Kochegorov², *office@chelpogoda.ru*

E.V. Teterina¹, *teterinaev@susu.ru*

K.A. Bondarenko, *et2142bka@susu.ru*

A.F. Sayfullin¹, *et1932saf@susu.ru*

S.N. Terekhov³, *eruz@teko-com.ru*

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Chelyabinsk CGMS, Chelyabinsk, Russian Federation

³ AO NPK "TEKO", Chelyabinsk, Russian Federation

The paper discusses the problem of controlling the formaldehyde content in the atmospheric air of an industrial city and identifying sources of elevated concentrations of formaldehyde, from the evidence of a typical industrial Russian city of Chelyabinsk. According to the International Agency for Research on Cancer, formaldehyde is classified among substances that have carcinogenic and toxic properties even at low concentrations. Currently, there are several methods for determining ultra-low concentrations of formaldehyde in atmospheric air. Standard procedure, based on the method of high-performance liquid chromatography, is laborious and expensive; it does not provide for determination of the average daily concentrations of the substance. According to the data of the state monitoring of the environmental air of Chelyabinsk, in recent years the content of formaldehyde has an increasing tendency. At the same time, primary formaldehyde emissions are insignificant, so they cannot explain the observed high concentrations. This being said, there are numerous sources of secondary formaldehyde, both natural and technological in nature. This necessitates the development of a software and hardware complex (SHC) for the determination of ultra-low concentrations of formaldehyde in continuous automatic mode, as well as identification of its sources. Visualization of simulated surface concentrations of formaldehyde with the help of this SHC will be carried out in relation to the urban framework of the city, taking into account emissions of motor vehicles, industrial enterprises, the kinetics of photochemical reactions and current weather conditions in the real time mode. The complex has no analogues in Russia and is an import-substituting product. Potential users of the SHC are Federal Services for Meteorology and Environmental Monitoring and Supervision of Natural Resources, environmental services of industrial enterprises and cities that have stationary and mobile monitoring posts for the state of atmospheric air.

Keywords: air monitoring, air pollution, formaldehyde, nitrogen oxides, tropospheric ozone, automatic analyzer.

References

1. State Report [On the State and Environmental Protection of the Russian Federation in 2020]. M., 2020. 492 p (in Russ.).
2. Khalikov I.S. [Formaldehyde in Atmospheric Air: Sources of Intake and Ways of Removal. *Environmental chemistry*. 2019.28(6):307–317 (in Russ.).
3. Fischer M.H. The Toxic Effects of Formaldehyde and Formalin. *J. Exp. Med.* 1905;6(4–6):487–518. DOI:10.1084/jem.6.4-6.487.
4. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. 2006. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, 2007. 497 p.
5. De Blas M., Ibáñez P., García J.A., Gómez M.C., Navazo M., Alonso L. et al. Summertime High Resolution Variability of Atmospheric Formaldehyde and Non-methane Volatile Organic Compounds in a Rural Background Area. *Sci. Total Environ.* 2019;647:862–877. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.411.

6. Salthammer T. Release of Organic Compounds and Particulate Matter from Products, Materials, and Electrical Devices in the Indoor Environment. *Indoor Air Pollution*. 2013; 52: 3320–3327.
7. Hauptmann M., Lubin J.H., Stewart P.A., Hayes R.B., Blair A. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries. *J. Natl Cancer Inst.* 2003;95(21):1615–1623. DOI:10.1093/jnci/djg083.
8. Beane Freeman L., Blair A., Lubin J.H. Mortality from Lymphohematopoietic Malignancies among Workers in Formaldehyde Industries: The National Cancer Institute Cohort. *J. Natl Cancer Inst.* 2009;101(10):751–761. DOI: 10.1093/jnci/djp096.
9. Greenbalt M. Formaldehyde Toxicology: a Review of Recent Developments. Proc. 2nd. Conf. The Role of Formaldehyde in Biological Systems. Budapest, 1987:53–59.
10. Toxicological Profile for Formaldehyde. US Department of Health and Human Services, 1999. 468 p.
11. SNR 1.2.3685-21 [Hygienic Standards and Requirements for Ensuring the Safety and (or) Harmlessness of Environmental Factors for Humans]. (In Russ.) URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560IO>.
12. Air Quality Guidelines for Europe Second Edition. WHO, 2000. 288 p.
13. Environmental Health Criteria 89. Formaldehyde. Geneva. WHO, 1989. 182 p.
14. Wolfe G.M., Kaiser J., Hanisco T.F., Keutsch F.N., de Gouw J.A., Gilman J.B. et al. Formaldehyde Production from Isoprene Oxidation across NO_x Regimes. *Atmos. Chem. Phys.* 2016;16:2597–2610. DOI:10.5194/acp-16-2597-2016.
15. RD 52.04.824- 2015 [Mass Concentration of Formaldehyde in Atmospheric Air Samples. Measurement Method by Photometric Method with Phenyl Hydrazine] (in Russ.).
16. Kun Zh., Liumei Y., Qing Li, Rui Li, Dongping Zh., Wen Xu et al. Formation Mechanism of HCHO Pollution in the Suburban Yangtze River Delta Region, China: A Box Model Study and Policy Implementations. *Atmospheric Environ.* 2021;267: 118755. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118755.
17. Dufour G., Wittrock F., Camredon M. et al. SCIAMACHY Formaldehyde Observations: Constraint for Isoprene Emission Estimates over Europe? *Atmos. Chem. Phys.* 2009;9:1647–1664. DOI: 10.5194/acp-9-1647-2009.
18. Fuchs H., Hofzumahaus A., Rohrer F. et al. Experimental Evidence for Efficient Hydroxyl Radical Regeneration in Isoprene Oxidation. *Nature Geosci.* 2013;6:1023–1026. DOI: 10.1038/NNGEO1964.
19. Jenkin M.E., Young J.C., Rickard A.R. The MCM v3.3.1 Degradation Scheme for Isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 2015; 15: 11433–11459. DOI: 10.5194/acp-15-11433-2015.
20. [Automatic Spectrofluorimetric Analyzer for the Determination of Formaldehyde]: N. 2022110079/28(021176), 14.04.22.
21. Rocco M., Colomb A., Baray J.-L., Amelynck C., Verreyken B., Borbon A. et al. Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island. *Atmosphere*. 2020;11(2):140. DOI: 10.3390/atmos11020140.

Received 17 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Проблема анализа содержания формальдегида в атмосферном воздухе и идентификации источников (на примере города Челябинска) / Т.Г. Крупнова, О.В. Ракова, В.М. Кочегоров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 139–150. DOI: 10.14529/chem220315

FOR CITATION

Krupnova T.G., Rakova O.V., Kochegorov V.M., Teterina E.V., Bondarenko K.A., Sayfullin A.F., Terekhov S.N. Problem of air formaldehyde content analysis and source identification (evidence from Chelyabinsk). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):139–150. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220315

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, Рыбаковой А.В., e-mail: sharutin50@mail.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: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки) (с 01.02.2022 года).

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 14, № 3
2022

16+

Редактор *А.В. Шуваева*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.07.2022. Дата выхода в свет 04.08.2022. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 17,67. Тираж 500 экз. Заказ 251/214. Цена свободная.

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