

ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2024
Т. 16, № 1

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

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

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

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



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY
SERIES

2024
Vol. 16, no. 1

“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*);

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

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

Editorial Council

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В. Органические соединения сурьмы. Синтез, строение, возможности практического применения	5
ТАРАСОВА Н.М. Синтез и строение сольвата <i>бис</i> [3,5-динитробензоата] <i>трис</i> (2-метокси)(5-бром)фенилсурьмы $[C_6H_3(2-OMe)(5-Br)]_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_{2-3,5}]_2 \cdot PhH \cdot \frac{1}{2} C_8H_{18}$	54
ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С. Синтез и строение гидрата <i>бис</i> (2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута	63
ШАРУТИН В.В., МЕХАНОШИНА Е.С., ГОЛОВИН М.С. Новые аренсульфонаты тетраорганил-фосфония	68

Неорганическая химия

ШЕВЧЕНКО Д.П., ШАРУТИН В.В. Синтез и строение диододицианоаурата тетрафенилстибония $[Ph_4Sb][Au(CN)_2]_2$	77
ШАРУТИН В.В., МЕХАНОШИНА Е.С., САХАУТДИНОВА М.Э., БАЙГИЛЬДИНА Д.Р., МОРОДЕЦКИХ М.О., САЖИН О.А., ЯКШИМБАЕВ А.А., ЖУРАВЛЕВА С.А., БЕЗГОДОВА А.Р., СЫЧЕВА С.В. Способы синтеза соединений фосфора R_4PX , где X – электроотрицательная группа.....	83

Органическая химия

РЫБАКОВА А.В., <u>КИМ Д.Г.</u> , СТОЛПОВСКАЯ Н.В. Синтез новых S-производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона и их исследование методами ЯМР 1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии	93
ИЛЬИНЫХ Е.С., ШАРУТИН В.В. Синтез и исследование структуры иодсодержащих имидазо[2,1- <i>b</i>][1,3]тиазиниевых систем	108

Физическая химия

САЛЬНИКОВА Н.В., СМИРНОВ Е.П., ПРОЗОРОВ Д.А., АФИНЕЕВСКИЙ А.В., СМИРНОВ Д.В., НИКИТИН К.А. Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида титана	118
ГРИГОРЬЕВА Е.А., МАТВЕЙЧУК Ю.В. Ковалентное допирование нитрида углерода карбазолом и бензохалькодиазолами: моделирование электронных свойств в альтернативных приближениях	128
ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ШАРУТИН В.В., НАЙФЕРТ С.А., РЕГЕЛЬ Р.Л., РАДЖАКУМАР К., АДОНИН С.А., ПОЛОЗОВ М.А., СПИРИДОНОВА Д.В., ОСИПОВ А.А., ЛУЦЕНКО А.И. Водородные и галогенные связи в триаминамбензоатах азотистых оснований	143
ТРЕУШНИКОВ В.М., СЕМЕНОВ В.В. Противоводействие живых систем развитию возрастной катаракты. Физико-химическое объяснение	155
ТОЛСТОГУЗОВ Д.С., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ТАРАСОВ А.М., ПАЛАДИЙ М.А. Получение порошковых углеродных композитных наноматериалов термическим разложением ароматических карбоксилатов Fe (III)	188

CONTENTS

Organometallic chemistry

SHARUTIN V.V. Organic antimony compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application	5
TARASOVA N.M. Synthesis and structure of <i>tris</i> (2-methoxy)(5-bromo)phenylantimony <i>bis</i> [3,5-dinitrobenzoate] solvate $[C_6H_3(2-OMe)(5-Br)]_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_2-3,5]_2 \cdot PhH \cdot \frac{1}{2} C_8H_{18}$	54
SHARUTIN V.V., SENCHURIN V.S. Synthesis and structure of triphenylbismuth <i>bis</i> (2,4-dimethylbenzenesulphonate) hydrate	63
SHARUTIN V.V., MEKHANOSHINA E.S., GOLOVIN M.S. New tetraorganylphosphonium arenesulfonates	68

Inorganic chemistry

SHEVCHENKO D.P., SHARUTIN V.V. Synthesis and structure of tetraphenylstibonium diiododicyanoaurate $[Ph_4Sb][Au(CN)_2I_2]$	77
SHARUTIN V.V., MEKHANOSHINA E.S., SAKHAUTDINOVA M.E., BAYGILDINA D.R., MORODETSKIKH M.O., SAZHIN O.A., YAKSHIMBAYEV A.A., ZHURAVLEVA S.A., BEZGODOVA A.R., SYCHEVA S.V. The synthesis methods of phosphorus compounds R_4PX , where X is an electronegative group	83

Organic chemistry

RYBAKOVA A.V., <u>KIM D.G.</u> , STOLPOVSKAYA N.V. Synthesis and structure of new 4-amino-1,3,5-triazine-2-thione S-derivatives and their study by 1H , ^{13}C NMR and chromatography-mass spectrometry	93
IL'INYKH E.S., SHARUTIN V.V. Synthesis and study of the structure of iodine-containing imidazo[2,1- <i>b</i>][1,3]thiazinium systems	108

Physical chemistry

SALNIKOVA N.V., SMIRNOV E.P., PROZOROV D.A., AFINEEVSKIY A.V., SMIRNOV D.V., NIKITIN K.A. Synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on titanium oxide	118
GRIGOREVA E.A., MATVEYCHUK Y.V. Covalent doping of carbon nitride with carbazole and benzochalcodiazoles: simulation of electronic properties in alternative approximations	128
ZHEREBTSOV D.A., SHARUTIN V.V., NAYFERT S.A., REGEL R.L., RAJAKUMAR K., ADONIN S.A., POLOZOV M.A., SPIRIDONOVA D.V., OSIPOV A.A., LUTSENKO A.I. Hydrogen and halogen bonds in triiodoaminobenzoates of amine bases	143
TREUSHNIKOV V.M., SEMENOV V.V. Counteraction of living systems to the development of age cataract. Physico-chemical explanation	155
TOLSTOGUZOV D.S., ZHEREBTSOV D.A., TARASOV A.M., PALADIY M.A. Synthesis of powdered carbon composite nanomaterials by thermal decomposition of Fe(III) aromatic carboxylates	188

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 546.86+548.312.2+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem240101

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений сурьмы и примеры их возможного использования.

Ключевые слова: органические соединения сурьмы, синтез, строение, возможности практического применения

Для цитирования: Шарутин В.В. Органические соединения сурьмы. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5–53. DOI: 10.14529/chem240101

Review article

DOI: 10.14529/chem240101

ORGANIC ANTIMONY COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. Based on the analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023, the methods of preparation have been systematized and described, together with some reactions, structural features of organic antimony compounds, and examples of their possible use.

Keywords: organic antimony compounds, synthesis, structure, practical application possibilities

For citation: Sharutin V.V. Organic antimony compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):5–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240101

Введение

Органические соединения сурьмы (ОСС) представляют практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, как компоненты катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Весьма эффективны сурьмаорганические производные в качестве реагентов и катализаторов тонкого органического синтеза. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к получению новых органических соединений сурьмы и разработке методов их синтеза.

С момента выхода из печати монографии [1], наиболее полно освещающей вопросы синтеза и реакционной способности органических соединений сурьмы, прошло более 50 лет. В 2020 году

© Шарутин В.В., 2024.

был опубликован обзор, описывающий способы синтеза, особенности строения и возможности использования арильных соединений пятивалентной сурьмы [2], поэтому появление обзорной статьи по алкильным и арильным соединениям трех- и пятивалентной сурьмы, охватывающей литературные источники с 2020 по 2023 годы, является своевременным и актуальным.

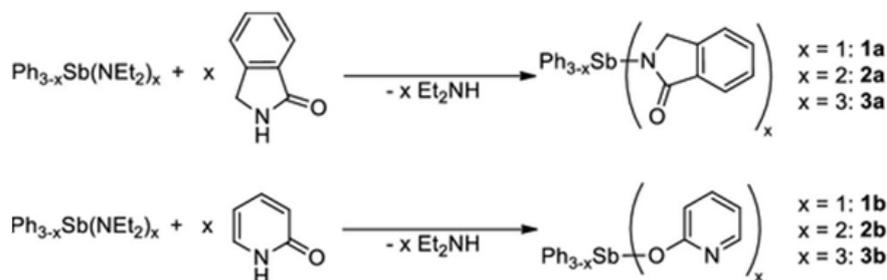
Органические соединения сурьмы могут содержать в своем составе от одной до шести связей Sb–C, поэтому в настоящем обзоре производные сурьмы рассматриваются именно в такой последовательности, причем особое внимание уделяется методам их получения, реакционной способности, особенностям строения и примерам возможного использования.

Все органические алкильные, смешаннолигандные и арильные соединения сурьмы можно разделить на две группы, в которых центральный атом металла находится в степенях окисления (III) и (V). В свою очередь, указанные соединения могут иметь в своем составе от одной и более связей Sb–C, наряду с электроотрицательными лигандами X, причем координационное число центрального атома металла может изменяться от трех до шести.

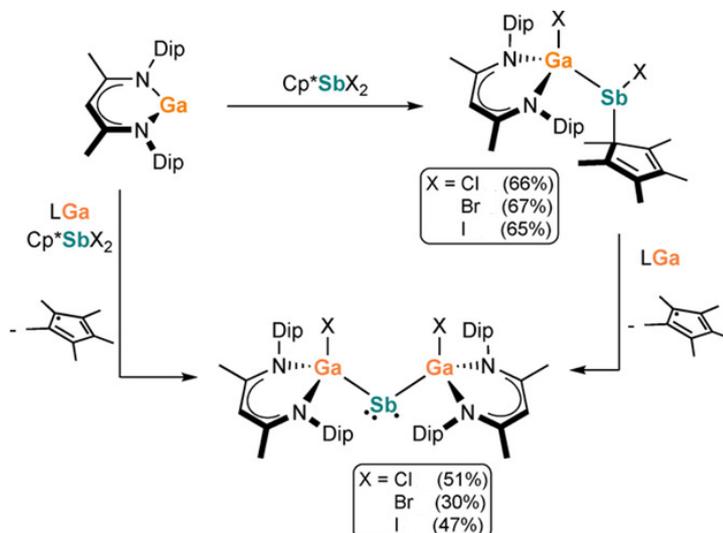
Информация о соединениях сурьмы в настоящем обзоре содержит несколько разделов, в которых последовательно описываются получение и свойства сурьмаорганических производных с одной, двумя, тремя и более связями Sb–C. Обсуждение начинается с производных трехвалентной сурьмы, содержащих минимальное количество органических лигандов и минимальное координационное число атома металла, и заканчивается органическими соединениями пятивалентной сурьмы с максимально большим координационным числом атома металла.

Соединения сурьмы, содержащие одну связь Sb–C

Показано, что фенильные производные сурьмы с диэтиламидными группами при атоме металла легко вступают в реакции обмена с фтальимидом или гидроксипиридином, при этом имеет место образование соединений со связями Sb–N и Sb–C соответственно [3].

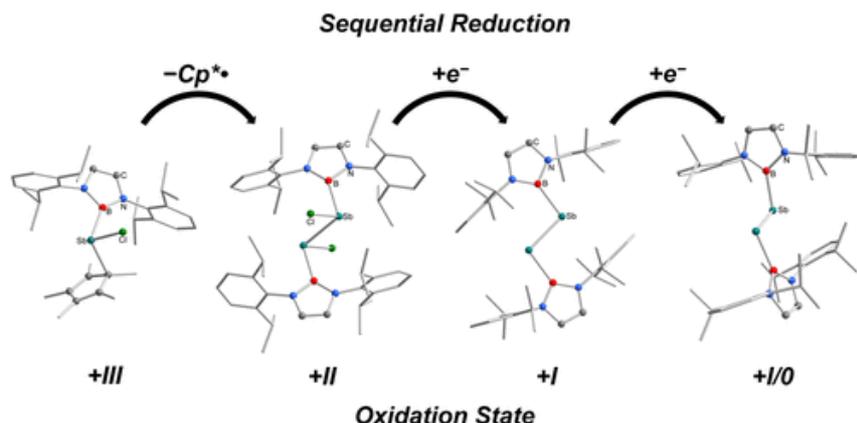


Известно, что циклопентадиенильные производные трехвалентной сурьмы Cp^*SbX_2 ($X=Cl, Br, I$; $Cp^*=C_5Me_5$), последовательно полученные по реакциям перераспределения радикалов и замещения [1], используют для эффективного получения соответствующих стибанилгалланов и -инданов [4].



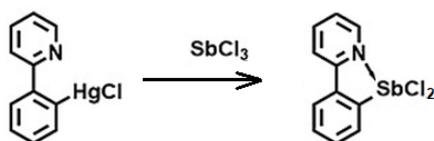
Показано, что окислительное присоединение Cp^*SbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$) к дилам 13 группы LM ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{L}=\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dip})]_2$, $\text{Dip} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) дает соответствующие стибанилгалланы $[\text{L}(\text{X})\text{Ga}]\text{Sb}(\text{X})\text{Cp}^*$ [$\text{X}=\text{Br}$ (4), I (5)] и -инданы $[\text{L}(\text{X})\text{In}]\text{Sb}(\text{X})\text{Cp}^*$ ($\text{X}=\text{Cl}$ (6), Br (7), I (8)).

Понимание образования связей металл – металл и их электронной структуры является одной из интереснейших научных задач. В работе [5] сообщается о поэтапном синтезе борилзамещенных соединений сурьмы, в которых атомы сурьмы принимают четыре различных степени окисления (+III, +II, +I, +I/0). Найдено, что гомолиз $\text{Cp}^*[(\text{HCNDip})_2\text{B}]\text{SbCl}$ (9) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Dip} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) по связи $\text{Sb}-\text{C}$ дает диборилдихлордистибан $[(\text{HCNDip})_2\text{BSbCl}]_2$ (10), который реагирует с K_2C_8 с образованием диборилдистибена $[(\text{HCNDip})_2\text{BSb}]_2$ (11), и следы циклотетрастибана $[(\text{HCNDip})_2\text{B}]_3\text{Sb}_4\text{Cl}$.



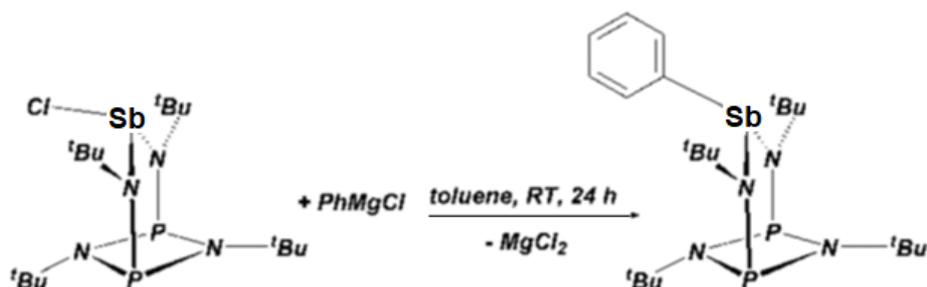
Одноэлектронное восстановление 11 дает калиевую соль анион-радикала диборилдистибена $[(\text{HCNDip})_2\text{BSb}]_2^{2-}$, $[\text{K}(18\text{-c-6})(\text{OEt}_2)]_2\{[(\text{HCNDip})_2\text{BSb}]_2\}$ (12), который демонстрирует беспрецедентную неэквивалентную локализацию спина на связи $\text{Sb}-\text{Sb}$ и, следовательно, несимметричную электронную структуру. Соединения 9–12 охарактеризованы методами гетероядерного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (^1H , ^{13}C , ^{11}B), ИК-, УФ-видимой спектроскопии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Спектроскопия ЭПР разрешает несходные сверхтонкие тензоры Sb для 12, отражая неэквивалентное распределение спинов, что однозначно отличает 12 от всех ранее охарактеризованных анион-радикалов дипниктена.

Трансметаллированием rpyHgCl [$\text{rpy} = 2\text{-}(2'\text{-пиридил})\text{фенил}$] трихлоридом сурьмы получен дихлорид $[\text{rpySbCl}_2]$ (13), охарактеризованный методами многоядерной ЯМР-спектроскопии (^1H и ^{13}C), ИК-спектроскопии, ESI-MS, CHN-анализа и рентгеноструктурного анализа (PCA) [6].

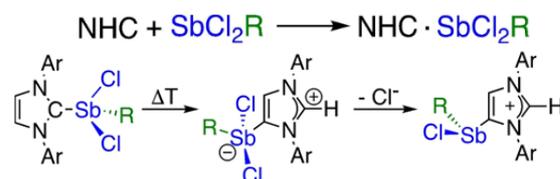


В молекулярной структуре 13 обнаружена сильная внутримолекулярная координация N-атома с центральным атомом металла.

Ряд трехвалентных бис(трет-бутиламино)циклодифосфазановых соединений сурьмы $\{[(\text{tBuNP})_2(\text{tBuN})_2]\text{SbX}\}$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{OPh}, \text{OtBu}, \text{N}_3$, гексаметилдисилиламид, OTf) (14–19) синтезировали из соответствующих хлоридов путем отщепления солей [7].

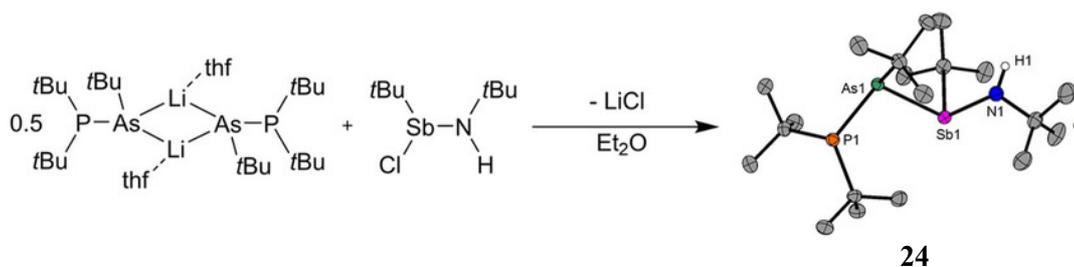


Систематическое исследование аддуктов кислоты/основания Льюиса N-гетероциклических карбенов (NHC) и циклического (алкил)(амино)карбена с (1-(2,6-диизопропилфенил)-3,3,5,5-тетраметилпирролидин-2-илидена) ААСМе с хлоридами сурьмы(III) общей формулы $SbCl_2R$ ($R = Cl, Ph, Mes$) проведено в работе [8].

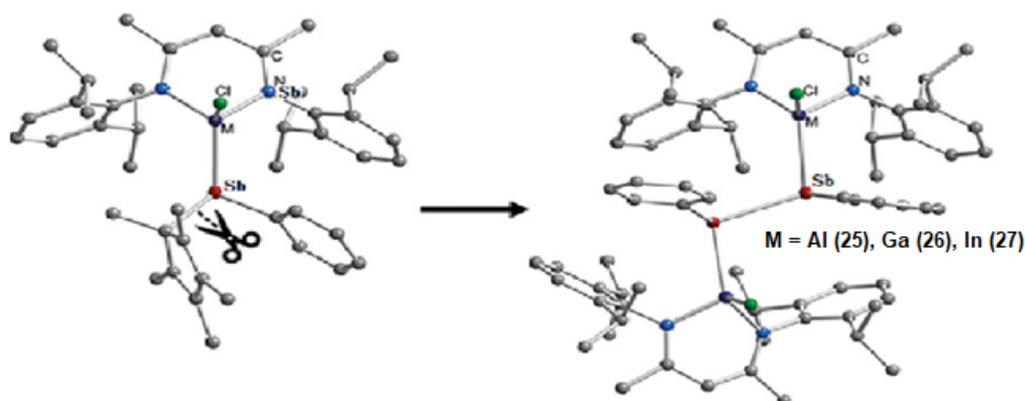


Комплексы (20)–(23) получали прибавлением раствора $SbCl_2R$ при $-78^\circ C$ к раствору или суспензии (в зависимости от карбена) соответствующего карбена и повышали температуру реакционной смеси до комнатной температуры в течение ночи. Во всех случаях реакция приводила к выпадению бесцветного осадка, который отделяли фильтрованием. Строение соединений доказано спектральными методами анализа и рентгеноструктурными исследованиями.

В литературе описаны весьма интересные факты о синтезе и строении полиядерных соединений сурьмы, в которых присутствуют цепочки от трех и более атомов металлов. Так, в работе [9] описаны синтез и характеристики *трет*-бутильного производного сурьмы, содержащего связи $Sb-N$, $Sb-As$ и $As-P$. Получение сурьмаорганического соединения (24) с цепочкой неуглеродных атомов осуществляли по следующей схеме:



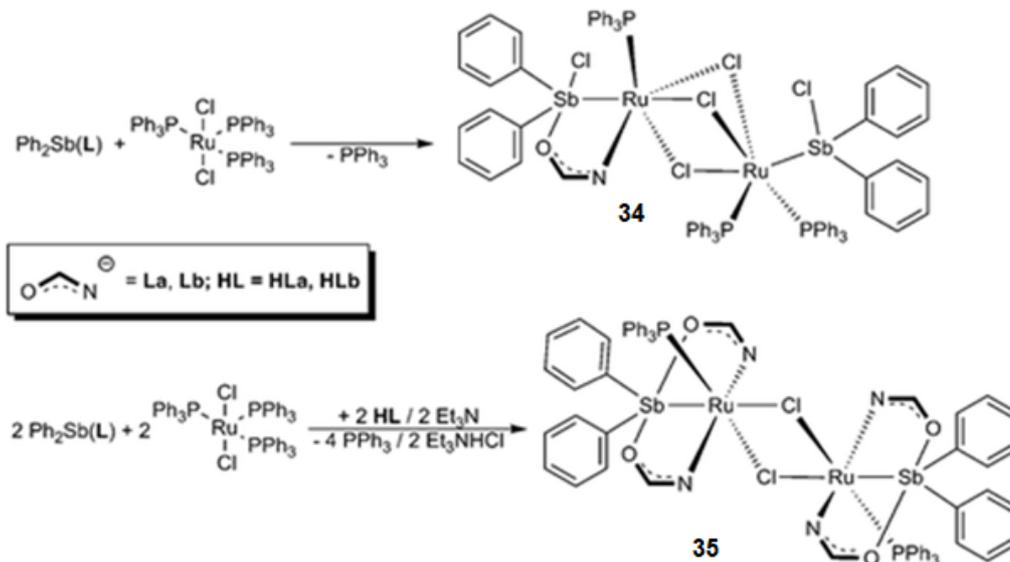
Органические производные металлов $[L(Cl)M](Ph)SbCp^*$ ($M = Al, Ga, In$; $Cp^* = C_5Me_5$) путем термической обработки превращаются в соответствующие димеры $\{[L(Cl)M](Ph)Sb\}_2$ [10].



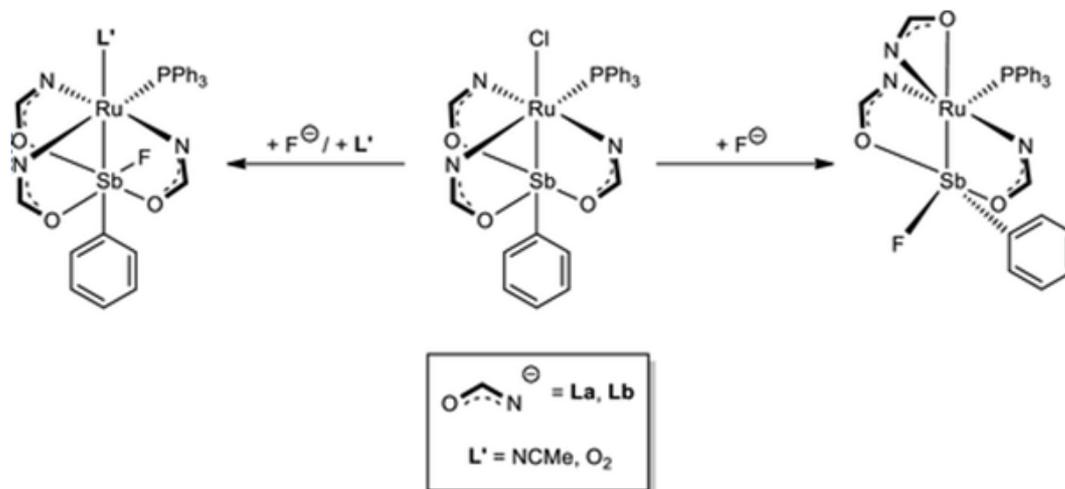
Показано, что при этом имеет место гомолитический разрыв связи $Sb-C$ с выделением радикала Cp^* , при этом размер лиганда на механизм реакции определяет структуру конечного продукта. Соединения 25–27 охарактеризованы методами ЯМР (1H , ^{13}C), ИК-спектроскопии, элементного анализа и РСА.

Реакции циклоприсоединения дистибена $L(Me_2N)GaSb = SbGa(NMe_2)L$ ($L = HC[C(Me)NDipp]_2$; $Dipp = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$) с органоазидом RN_3 ($R = Ph, p-CF_3Ph, 1$ -адамантил (ada)) приводят к образованию азадистибиранов $[L(Me_2N)GaSb]_2NR$ [$R = Ph$ (28), $p-CF_3Ph$ (29), ada (30)] [11]. Циклоприсоединение также происходило в реакциях $[L(X)GaSb]_2$ ($X = NMe_2, OEt, Cl$) с $Me_3Si(H)CN_2$ с образованием дистибиранов $[L(X)GaSb]_2C(H)SiMe_3$ [$X = NMe_2$ (31), OEt (32), Cl (33)]. Соединения 28–33 охарактеризованы методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, РСА.

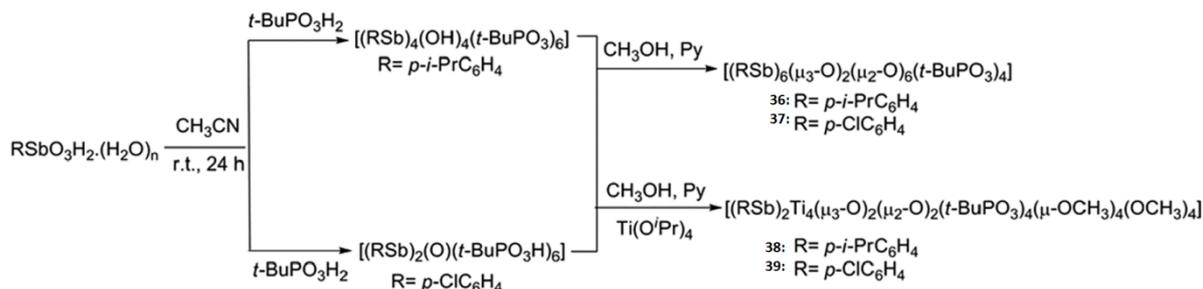
С целью получения соединений со связями Sb–Ru исследована реакционная способность би- и тридентатных Sb,O- и Sb,N-донорных лигандов по отношению к комплексу $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [3]. В обоих случаях реакция стибинов с $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ приводит к образованию смеси $[\text{Ph}_2\text{ClSb}(\mu\text{-L})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{SbClPh}_2]$ (L = La: **34a**; L = Lb: **34b**), $[\text{Ph}_2\text{Sb}(\mu\text{-L})_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (L = La: **35a**; L = Lb: **35b**).



Соединения типа **34** возникают в результате формальной потери 1 экв. L^- и добавления 1 экв. Cl^- относительно ожидаемой формулы $[\text{Ph}_2\text{Sb}(\mu\text{-L})\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Соответственно, соединения типа **35** образуются за счет поглощения 2 экв. L^- и потери 2 экв. Cl^- . Попытки выделить чистые **34** или **35** методом фракционной кристаллизации не увенчались успехом. После отбора кристаллов из смесей кристаллических продуктов определены молекулярные структуры **34a** и **34b** с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции. Комплексы пяти- и шестикоординированной сурьмы с единственной связью Sb–C получены также по следующим реакциям:



В работе [12] сообщается о выделении и структурной характеристике новых оксокластеров на основе производных пятикоординированной сурьмы(V). Комплексы $(\text{RSb})_4(\text{OH})_4(\text{t-BuPO}_3)_6$ и $(\text{RSb})_2(\text{O})(\text{t-BuPO}_3)_6$ в присутствии пиридина в сольво-термических условиях образуют шестиядерные органоантимонатные кластеры $[(\text{RSb})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_6(\text{t-BuPO}_3)_4]$, где R = p-i-PrC₆H₄ (**36**), p-ClC₆H₄ (**37**). Реакции органоантимонатфосфонатов с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в присутствии пиридина в сольво-термических условиях приводят к образованию разнометаллических шестиядерных кластеров стибоната титана $[(\text{RSb})_2\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{t-BuPO}_3)_4(\mu\text{-OCH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4]$, где R = p-i-PrC₆H₄ (**38**), p-ClC₆H₄ (**39**).

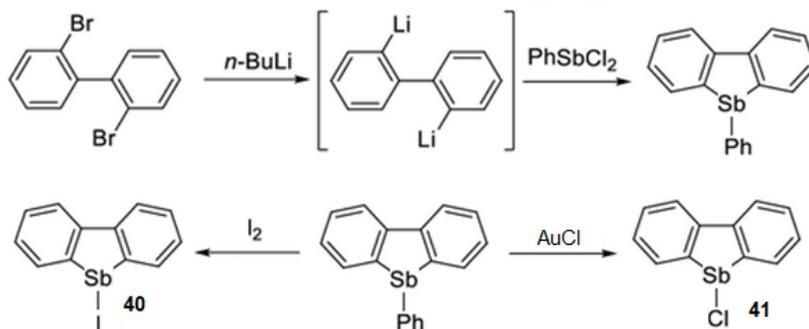


На комплексах **36–39** проводились измерения ширины запрещенной зоны. Они показывают заметное уменьшение ширины запрещенной зоны при переходе от более тяжелых оксо-каркасов на основе основных групп (**36** и **37**) к оксо-каркасам, содержащим титан (**38** и **39**).

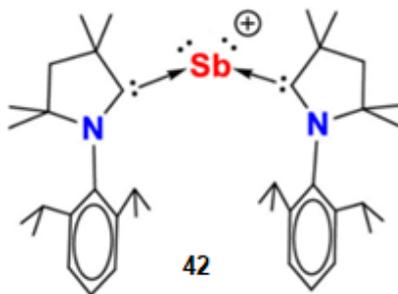
Соединения сурьмы, содержащие две связи Sb–C

Производные сурьмы R_2SbX с двумя связями Sb–C изучены в большей степени, чем комплексы RSbX_2 , описанные в предыдущем разделе. Как правило, электроотрицательный лиганд X в этих соединениях связан с центральным атомом металла полярной связью, и лишь в некоторых случаях эта связь является ионной.

Так, π -сопряженные молекулы гетерофлуоренов, сшитые с атомом сурьмы, синтезированные из бутиллития и 2,2'-дибромдифенила, при действии иода и хлорида золота превращаются в соответствующие ковалентные производные **40** и **41** [13].



Выделение солей двухкоординированной сурьмы затруднено из-за преимущественного образования димеров или олигомеров. В работе [14] сообщается о первом примере синтеза комплекса с двухкоординатным ионом Sb(I), который образуется при восстановлении тригалогенида сурьмы КС8 в присутствии циклического алкил(амино)карбена (сААС).

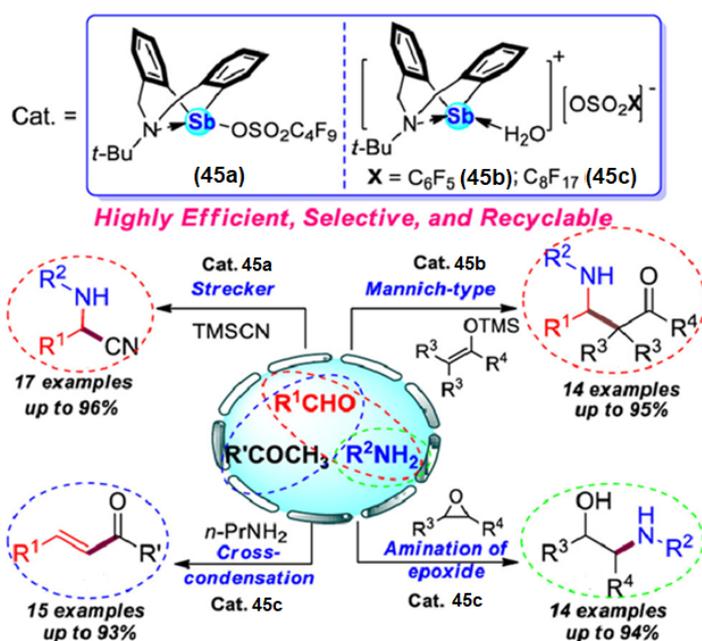


Комплекс Sb(I), относящийся к новому классу ациклических катионов 15-й группы с восемью валентными электронами и являющийся более тяжелым валентно-изоэлектронным аналогом углерода, образуется в виде трифлатной соли $[(\text{сААС})_2\text{Sb}][\text{OTf}]$ (**42**), которая охарактеризована с помощью ЯМР-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, монокристаллической рентгеновской дифракции.

Выявлена высокая эффективность трифторсульфонатадимезитилсурьмы в каталитическом восстановлении оксидов фосфина до фосфинов [15]. Эксперименты, подкрепленные PCA и рас-

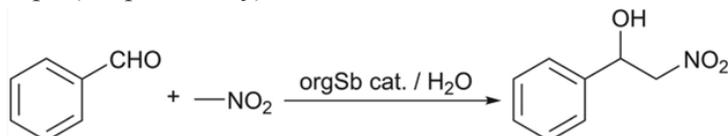
четами, найдут применение при разработке новых кислот Льюиса, имеющих отношение к катализу. Так, образуемый из ковалентного трифторсульфоната димезитилсурьмы (**43**) и оксида триэтилфосфида ионный комплекс $[\text{Me}_2\text{Sb}(\text{O}=\text{PEt}_3)]^+ [\text{OSO}_2\text{CF}_3]^-$ (**44**) восстанавливается фенолсиланом до триэтилфосфина с высоким выходом.

Серия устойчивых на воздухе ковалентных и ионных Sb(III)-органических перфторалкил(арил)сульфонатных комплексов с азастибациновым каркасом $\{\text{t-BuN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (**45a**); $[\text{t-BuN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}(\text{OH}_2)]^+ [\text{OSO}_2\text{X}]^-$, $[\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$, (**45b**); C_8F_{17} , (**45c**)] была синтезирована и систематически охарактеризована [16]. Эти комплексы проявляли хорошую термическую стабильность и относительно сильную кислотность по Льюису. Кроме того, они показали высокую каталитическую эффективность, селективность и возможность повторного использования в реакциях Штрекера, реакции типа Манниха, кросс-конденсации альдегидов с кетонами и аминирования эпоксидов.



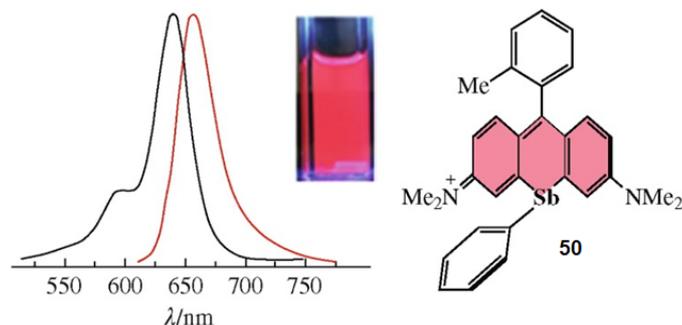
С помощью полученных соединений были синтезированы семь новых производных карбазола, которые показали хорошую ингибирующую активность в отношении клеток СНТ116 и клеток HepG2.

Полученные из $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbCl}$ и $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{SbCl}$ и соответствующей соли серебра(I) комплексы $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbL}$ ($\text{L} = \text{ONO}_2$ (**46**), OSO_2CF_3 (**47**)) и $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{SbL}$ ($\text{L} = \text{ONO}_2$ (**48**), OSO_2CF_3 (**49**)) были структурно охарактеризованы в растворе с помощью многоядерного ЯМР и в твердом состоянии с помощью инфракрасной спектроскопии и РСА [17]. Во всех соединениях наблюдались внутримолекулярные взаимодействия $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$ от средних до сильных, что характерно для комплексов гиперкоординированной сурьмы(III). Соединения **46–49** исследованы в качестве катализаторов присоединения нитрометана к бензальдегиду по Генри (нитроальдолу).



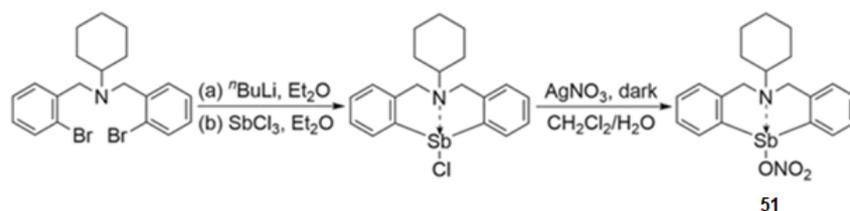
Активность комплексов **46–49** обусловлена эффектом взаимодействия положительно заряженной сурьмы с отрицательно заряженным азотом.

В работе [18] описан синтез, структура и характеристики ионного производного сурьмы-родамина с фенол-сурьмяным фрагментом (**50**), установленным в 10'-положении центрального кольца.



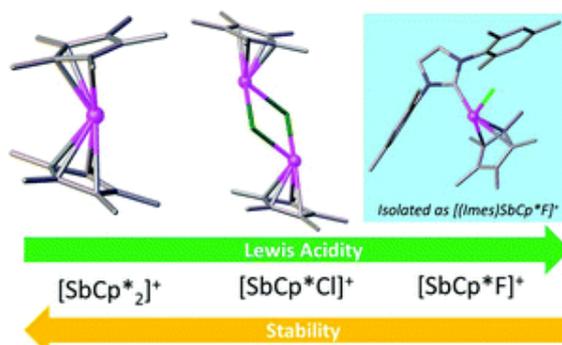
Это соединение представляет собой красный флуорофор ($\lambda_{em} = 655$ нм) с квантовым выходом 12 % в ацетонитриле.

Ковалентный нитрат, содержащий две связи Sb–C и дополнительную координацию N→Sb (**51**), был синтезирован и систематически охарактеризован с помощью таких методов, как ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и РСА [19].



Установлено, что комплекс **51** обладает относительно высокой кислотностью по Льюису ($3,3 < \text{No} \leq 4,8$) и может быть использован в качестве водостойкого катализатора на основе кислоты Льюиса для синтеза синтетически ценных производных бензимидазола на основе альдегидов и арилендиаминов. Эта каталитическая система демонстрирует превосходную устойчивость к широкому спектру функциональных групп, таких как метил, метоксил, фтор, хлор, бром, нитро, циан, трифторметил, 1-нафталальдегид, фурфурол и *n*-бутил, а также возможность повторного использования в 5-кратном масштабе, расширенный синтез.

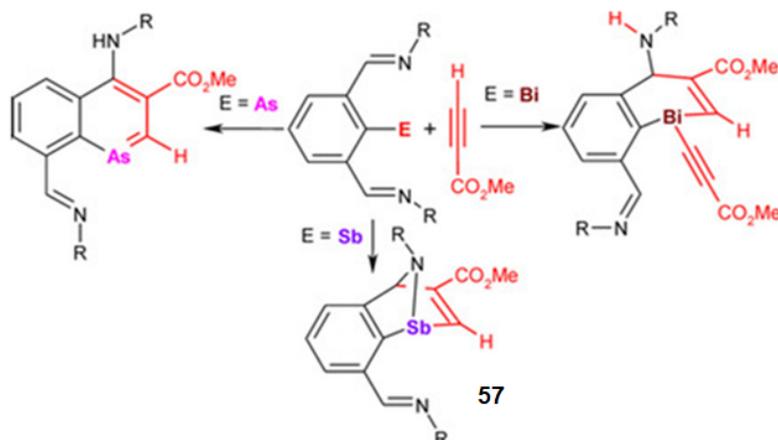
Катионные пентаметилциклопентадиенильные (Cp^*) комплексы сурьмы(III) $[\text{Cp}^*_2\text{Sb}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**52**), $[\text{Cp}^*_2\text{Sb}][\text{OTf}]$ (**53**), $[\text{Cp}^*\text{SbCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**54**) и $[\text{Cp}^*\text{Sb}][\text{OTf}]_2$ (**55**) были выделены и структурно охарактеризованы [20]. Первоначальный скрининг показывает, что $[\text{Cp}^*\text{SbCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в значительной степени является кислотой по Льюису и может катализировать димеризацию 1,1-дифенилэтилена; $[\text{Cp}^*_2\text{Sb}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ проявляет незначительную кислотность по Льюису.



Крайне нестабильный $[\text{Cp}^*\text{SbF}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ не удалось выделить, но стабилизация лигандом *Imes* позволила выделить $[\text{Cp}^*\text{SbF}(\text{Imes})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

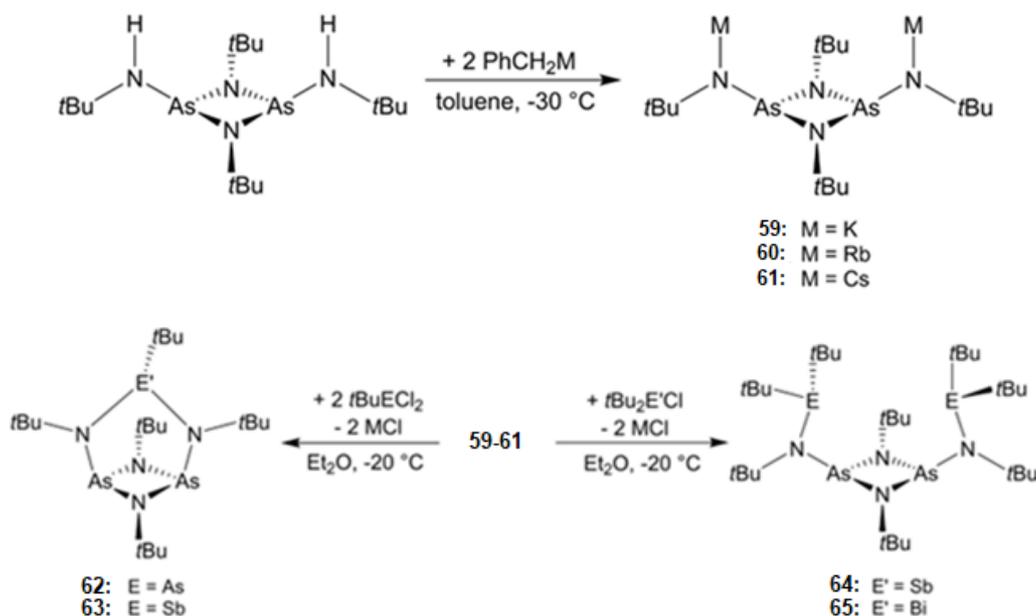
Обработка N,C,N-хелатных органониктогенных(I) соединений ArE (**56–58**) (Ar=2,6-(RN=CH)₂C₆H₃, E/R=As/Dmp (**56**), Sb/tBu (**57**) и Bi/tBu (**58**), где Dmp=2,6-Me₂C₆H₃) с различными электронодефицитными алкинами RC≡CR' (R/R'=CO₂Me (DMAD), R/R'=H/CO₂Me или R/R'=NC₃F₄) дает различные типы гетероциклических соединений [21]. В этих реакциях **56–58**

действуют как скрытые диены и участвуют в реакциях гетеро-Дильса – Альдера (DA), особенность, о которой редко сообщалось для более тяжелых соединений пниктогена.



Таким образом, реакции для производного мышьяка дают набор 1-арсанафталинов. Наиболее вероятный механизм включает две стадии, то есть реакцию арса-DA с образованием 1-арса-1,4-дигидроиминонафталина с последующей миграцией протона $\text{CH} \rightarrow \text{NH}$. Напротив, эта последовательность реакций обрывается на первой стадии в случае аналога сурьмы, что дает 1-стиба-1,4-дигидроиминонафталины. Подобная реакция для висмута дает один из двух продуктов в зависимости от используемого алкина. Все соединения охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-, рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные данные были дополнены расчетным исследованием, включающим описание профилей реакций гетеро-DA и оценку ароматичности гетероциклических производных нафталина.

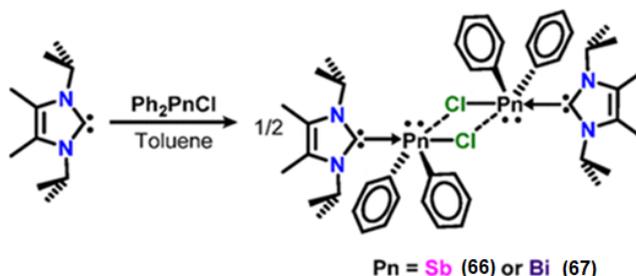
В работе [22] описан синтез ряда *трет*-бутилзамещенных бис(амидо)диазиарсетидинидов, функционализированных щелочными металлами $[(\mu\text{-N}(\text{tBu})\text{As})_2(\text{N}(\text{tBu})\text{M})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Na}$), и детально исследованы их твердотельные структуры.



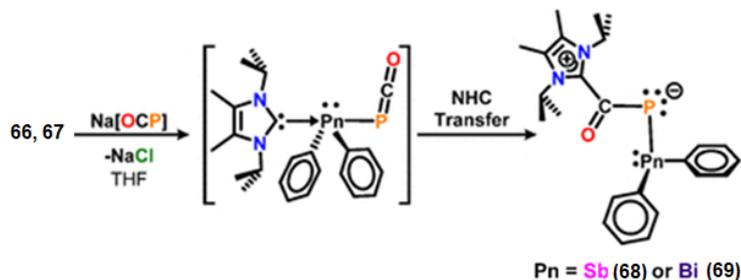
Описаны реакции замещения *трет*-бутилзамещенными хлоридами P, As, Sb и Bi. Так, превращение двух эквивалентов tBu_2AsCl в реакции с **59–61** неожиданно приводит к введению только одного арсинового фрагмента, в то время как другой атом азота протонируется при расщеплении эфира. Взаимодействие одного эквивалента tBuECl_2 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) с **59–61** дало предполагаемые каркасные соединения $[(\mu\text{-N}(\text{tBu})\text{As})_2(\text{N}(\text{tBu})\text{EtBu})]$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) с высокими выходами. Подобные реакции **59–61** с двумя эквивалентами $\text{tBu}_2\text{E}'\text{Cl}$ ($\text{E}' = \text{Sb}, \text{Bi}$) дают двукратно замещенные

бис(амидо)диазадиарсетидины $[(\mu\text{-N}(\text{tBu})\text{As})_2(\text{N}(\text{tBu})\text{E}'\text{tBu}_2)_2]$, в которых присутствуют слабые внутримолекулярные E'...E'-взаимодействия.

В работе [23] описаны синтез и термоокислительно-восстановительная химия первых аддуктов сурьмы (Sb)- и висмута (Bi)-фосфакетена. При взаимодействии хлорида дифенилпниктогена Ph_2PnCl (Pn = Sb, Bi) с 2-фосфатинолатом натрия $[\text{Na}[\text{OCP}] \cdot (\text{диоксан})_x]$ образуются соединения тетрафенилдипниктогена ($\text{Ph}_2\text{Pn-PnPh}_2$).



Напротив, в реакции N-гетероциклического карбенового аддукта $(\text{NHC})\text{-PnPh}_2\text{Cl}$ с $[\text{Na}[\text{OCP}] \cdot (\text{диоксан})_x]$ выделяются комплексы Sb- и Bi-фосфакетена. Сразу после образования пниктоген-фосфакетенового NHC-аддукта $[\text{NHC-PnPh}_2(\text{PCO})]$ лиганд NHC переходит от Pn-центра к фосфакетеновому атому углерода, образуя NHC-C(O)P-PnPh₂ (Pn = Sb или Bi).

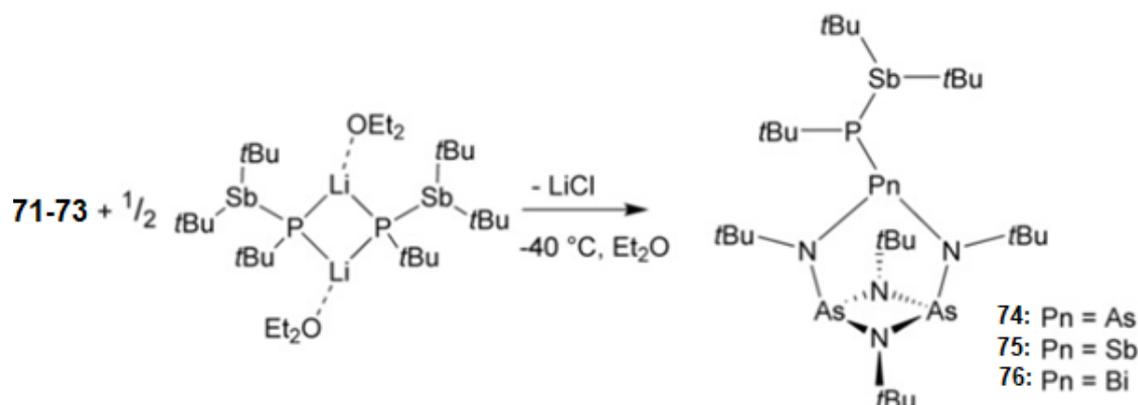


В твердом состоянии **68** и **69** являются димерами с короткими межмолекулярными взаимодействиями Pn–Pn. Когда соединения **68** и **69** нагревают в ТГФ при 90 °С и 70 °С соответственно, пниктогенный центр Pn(III) термически восстанавливается до Pn(II) с образованием тетрафенилдипниктинов ($\text{Ph}_2\text{Pn-PnPh}_2$) и необычной соли OCP на *бис*-карбеновом носителе $[(\text{NHC})_2\text{OCP}][\text{OCP}]$ (**70**). Образование соединения **70** и $\text{Ph}_2\text{Pn-PnPh}_2$ из **68** или **69** является уникальным по сравнению с известной термической реакционной способностью карбен-фосфакетеновых комплексов группы 14, что еще больше подчеркивает разнообразную реакционную способность [OCP]- с элементами основной группы. Все новые соединения были полностью охарактеризованы методами монокристаллической рентгеновской дифракции, многоядерной ЯМР-спектроскопии (¹H, ¹³C и ³¹P), инфракрасной спектроскопии и элементного анализа. Электронная структура **70** и механизм образования были исследованы с использованием теории функционала плотности (DFT).

Синтез многоядерных молекулярных соединений с пятью пниктогенами были описаны в [24].



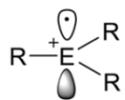
Литирование (*бис*-амидо)диазадиарсетидина $(t\text{BuNAs})_2(t\text{BuNH})_2$ в алифатических растворителях приводит к димерным металлизированным частицам $[(t\text{BuNAs})_2(t\text{BuNLi})_2]_2$. При взаимодействии с AsCl_3 , SbCl_3 и BiCl_3 могут быть получены полициклические соединения $[(t\text{BuNAs})_2(t\text{BuN})_2]\text{PnCl}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).



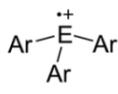
Реакции **71–73** с $[\text{tBu}_2\text{SbP}(t\text{Bu})\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2$ приводят к интерпниктогенам $[(t\text{BuNAs})_2(t\text{BuN})_2]\text{PnP}(t\text{Bu})\text{Sb}t\text{Bu}_2$, среди которых **76** является первым примером молекулы, содержащей все пять элементов 15-й группы.

Стабильные радикалы тяжелых элементов основной группы представляют собой сложные синтетические мишени. Хотя было разработано несколько стратегий стабилизации таких частиц с нечетным количеством электронов, количество более тяжелых пниктоген-центрированных радикалов ограничено. В работе [25] сообщается о синтезе серии двухкоординированных пниктоген-центрированных катион-радикалов $[(\text{MecAAC})\text{EGa}(\text{Cl})\text{L}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{MecAAC} = [\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2\text{NDipp}]\text{C}$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NDipp}]_2$), которые получали одноэлектронным окислением $\text{L}(\text{Cl})\text{Ga}$ -замещенных пниктиницидов $(\text{MecAAC})\text{EGa}(\text{Cl})\text{L}$.

tricoordinated radical cations

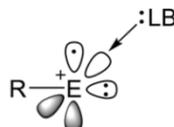


known for
As and Sb

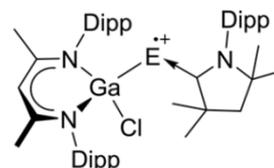


Ar = Dipp, Tipp, Ar*
E = As, H, Sb, J

dicoordinated radical cations



unknown for
heavier group 15 elements
(E = As-Bi)

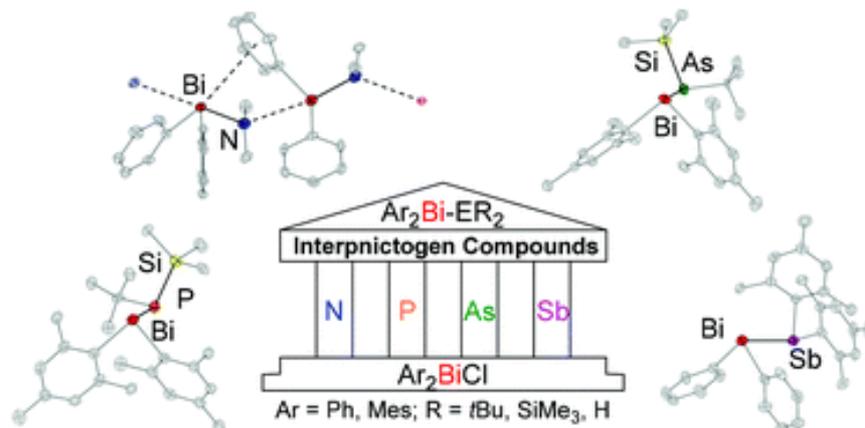


E = As **77**, Sb **78**, Bi **79**
this work

Комплексы **77–79** были охарактеризованы с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской дифракции монокристаллов (sc-XRD), в то время как квантово-химические расчеты подтверждают их описание как карбен-координированные пниктоген-центрированные катион-радикалы. Низкая термическая стабильность **79** позволяет получить доступ к металлоидным кластерам висмута, о чем свидетельствует образование $[\{\text{LGa}(\text{Cl})\}_3\text{Bi}_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Показано, что дистибан $(\text{Tip})_4\text{Sb}_2$ ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-триизопрпилфенил}$) образуется при одноэлектронном восстановлении (использование КС8) хлорида диарилсурьмы $(\text{Tip})_2\text{SbCl}$ [26]. В свою очередь, дистибан и хлорид диарилсурьмы в этих условиях при двухэлектронном восстановлении превращаются в трехъядерный кластер антимиониды $[\text{K}_3((\text{Tip})_2\text{Sb})_3(\text{THF})_5]$ (**80**). Замена восстановителя с КС8 на другой щелочной металл привела к выделению в твердом состоянии соответствующих стабильных димерных антимионидов щелочных металлов общей формулы $[\text{M}_2((\text{Tip})_2\text{Sb})_2(\text{THF})_{p-x}(\text{ToH})_x]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$). Все полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР, УФ-, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Ряд интерпниктогенных соединений с ковалентными одинарными связями между фрагментом диарилвисмута и всеми более легкими пниктогенами были получены из соответствующих диарилгалогенидвисмутанов [27].

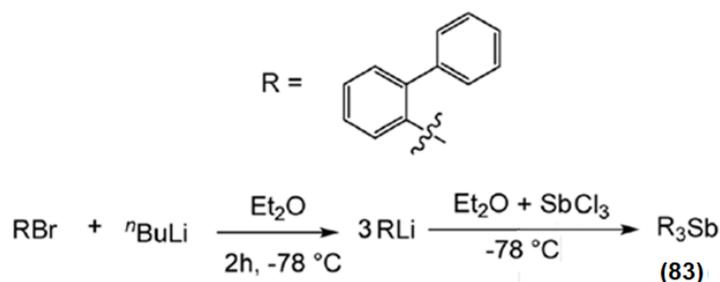


Висмутанилстибаны были получены в результате реакции конденсации Mes_2SbH с $\text{Ph}_2\text{BiNMe}_2$ или $\text{Mes}_2\text{BiNMe}_2$ соответственно. Выделено и полностью охарактеризовано соединение $\text{Ph}_2\text{BiSbMes}_2$ (**81**), имеющее разные заместители у атомов висмута и сурьмы. Напротив, выделение $\text{Mes}_2\text{BiSbMes}_2$ было невозможно из-за динамического равновесия с Mes_4Bi_2 и Mes_4Sb_2 , которое было исследовано с помощью низкотемпературной ^1H -ЯМР-спектроскопии в растворе. Выделенные соединения охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Соединения сурьмы, содержащие три связи Sb–C

Получение триметилсурьмы было описано ранее в [1], однако кристаллическое и молекулярное строение $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ и ее аддукта с иодпентафторбензолом $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (**82**), полученного смешением эквивалентных количеств исходных реагентов, определено лишь в 2022 году [28]. В сокристалле **82** присутствуют направленные межмолекулярные взаимодействия $\text{I}\cdots\text{Sb}$, которые на $0,7 \text{ \AA}$ короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов партнеров и являются самыми короткими галогенными связями $\text{C}-\text{I}\cdots\text{Sb}$ такого типа. Гетеромолекулярные компоненты собраны взаимодействиями $\text{I}\cdots\text{Sb}$, $\text{F}\cdots\text{H}$ и $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$. Межмолекулярные взаимодействия, наблюдаемые в **82**, соответствуют рассчитанным электростатическим потенциалам.

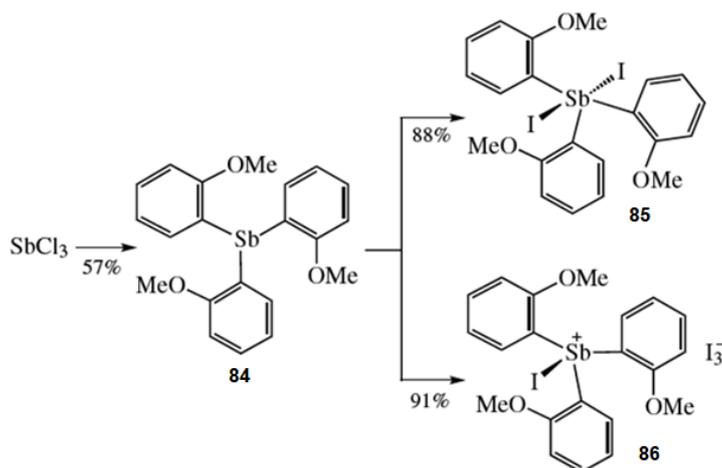
Триарильные соединения сурьмы привлекательны для использования в катализе из-за богатой гипервалентности и хиральных карманов связывания. Синтез производного трехвалентной сурьмы с тремя объемными 2-бифенильными заместителями осуществляли по классической схеме [29].



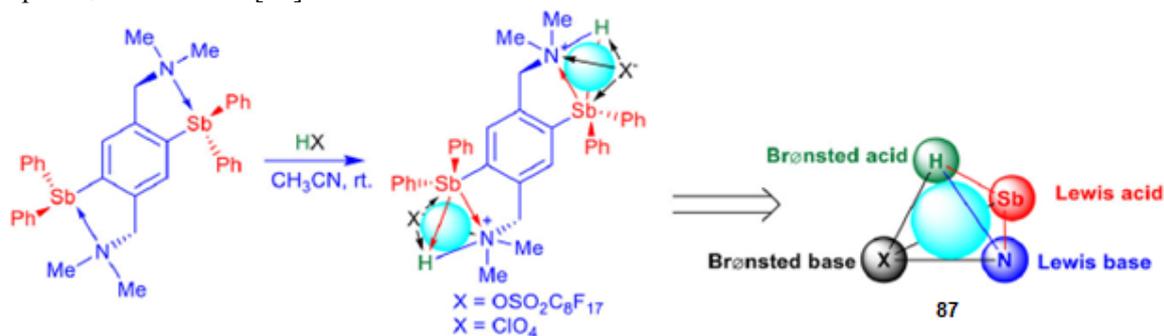
Монокристаллы *трис*(2-бифенил)сурьмы (**83**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены из раствора *n*-гексана. Показано, что в тригонально-пирамидальных молекулах **83** валентные углы CSbC и длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ составляют $93,76\text{--}97,24^\circ$ и $2,161\text{--}2,170 \text{ \AA}$ соответственно.

В работе [30] сообщается об использовании фторарильных производных сурьмы в качестве катализаторов реакций циклизации полиэфира с раскрытием эпоксида. Триарильные соединения сурьмы синтезировали по методикам, ранее опубликованным в [1]. Методом PCA определено строение ряда триарильных соединений сурьмы Ar_3Sb ($\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, (2\text{-}$

$\text{MeO}(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3$, $(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4$, атом металла в которых имеет координацию тетрагональной пирамиды [31–35]. Отметим, что триарильные соединения сурьмы гладко окисляются иодом до соответствующих диiodидов, кроме последних трех, для которых характерно образование нетривиальных триiodидов иодтриарилсурьмы, например [35]:

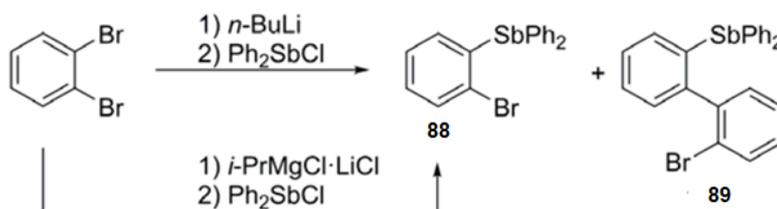


Высокую каталитическую эффективность показал биметаллический сурьяноорганический катализатор (**87**) с четырьмя упорядоченно расположенными кислотно-основными центрами Льюиса/Бренстеда при его использовании в количестве 0,1 мол. % в диастереоселективной прямой реакции Манниха [36].



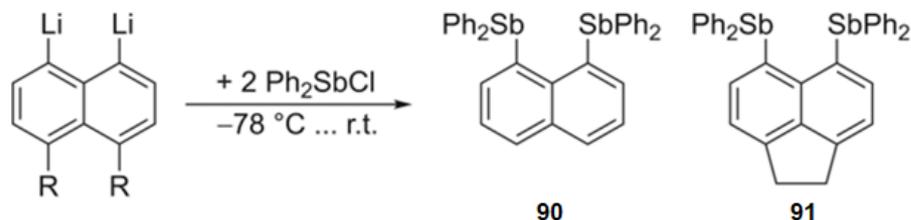
Эта реакция продемонстрировала неожиданную легкость разделения гомогенного раствора на гетерогенный раствор.

В работе [37] описывается синтез и свойства фенильных комплексов трехвалентной сурьмы $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SbPh}_2$ (**88**) и $2\text{-(2'-BrC}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_2$ (**89**), строение которых охарактеризовано ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией и РСА.



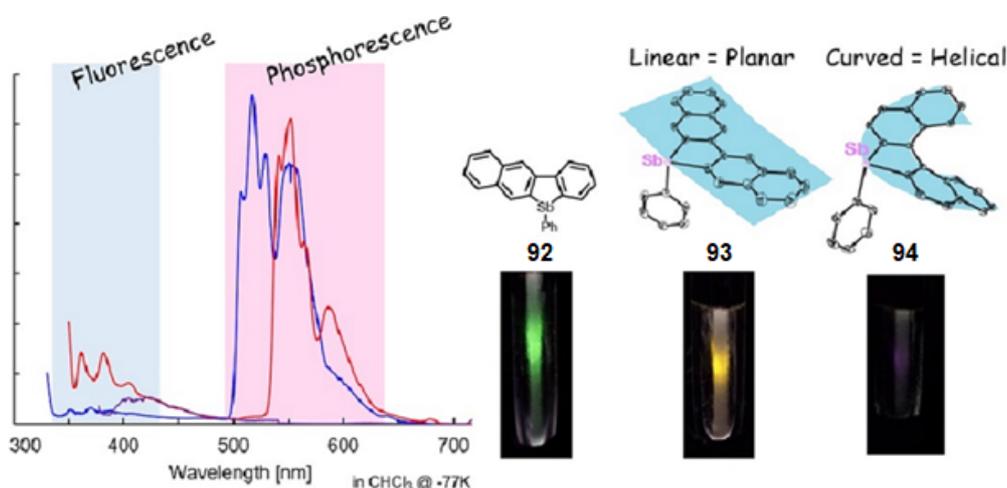
В молекулярных структурах **88** и **89** атомы сурьмы имеют тригональную пирамидальную геометрию. Длины связи Sb-C , равные 2,157(6), 2,162(7), 2,168(6) Å для **75** и 2,123(8), 2,153(8) и 2,160(9) Å для **89**, имеют сходные значения с наблюдаемыми в Ph_3Sb [2,148(3)–2,166(3) Å] [38], $m\text{-Tol}_3\text{Sb}$ [2,146(3)–2,152(3) Å] [39] и $\{4\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Sb}$ [2,133(3)–2,147(3) Å] [40], как и валентные углы CSbC [94,1(3), 95,9(3), 98,3(2)° в **75**] и [96,4(3), 98,2(3), 94,8(3)° в **76**], близкие к наблюдаемым в Ph_3Sb [95,12(13)°–97,87(11)°], $m\text{-Tol}_3\text{Sb}$ [96,49(11)–97,28(11)°], $\{4\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Sb}$ [94,52(11)–97,61(11)°].

Из литиевых солей и хлорида дифенилсурьмы синтезированы два перизамещенных нафталиновых и аценафталиновых комплекса $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{Naph}$ (**90**) и $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{Acenaph}$ (**91**), охарактеризованные ИК-, ЯМР-спектроскопией (^1H , ^{13}C) и PCA [41].



Найдено, что атомы Sb имеют тригонально-пирамидальные координационные сферы, валентные углы CSbC ($94,74(10)$ – $101,03(12)^\circ$ для **90** и $95,22(15)$ – $100,05(14)^\circ$ для **91**) указывают на высокий *p*-орбитальный характер связей Sb–C, длины которых ($2,134(3)$ – $2,179(3)$ Å для **90** и $2,137(4)$ – $2,165(4)$ Å для **91**) находятся в типичном диапазоне одинарных связей Sb–C. В кристаллах не наблюдалось межмолекулярных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий металл…лиганд.

Ожидание того, что соединения сурьмы должны демонстрировать эмиссию фосфоресценции, основанную на «эффекте тяжелого элемента», побудило авторов работы [42] ввести сурьму в биарил в качестве мостикового атома в системе конденсированных гетеролов. Описаны синтез, молекулярные структуры и оптические свойства новых гетероаценов, конденсированных с бензолом, содержащих атомы сурьмы. Стиболы получали конденсацией дибром(фенил)стибана с дилитиевыми промежуточными продуктами, полученными из соответствующих дибромсоединений. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурный анализ показали, что линейный пентациклический стибол был высокосимметричным как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. Напротив, изогнутый пентациклический стибол принимает спиральную структуру в растворе, и неожиданно из рацемата кристаллизуются только спиральные молекулы. Все синтезированные соединения (**92**–**94**) давали очень слабую эмиссию или не давали никакой эмиссии при комнатной температуре или в твердом состоянии.

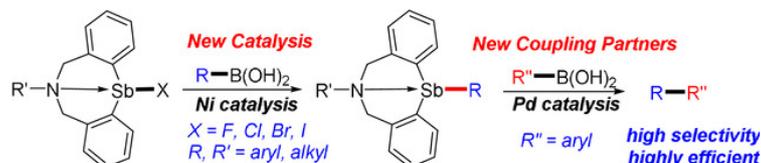


Напротив, линейные пента- и тетрациклические стиболы демонстрировали четкую эмиссию фосфоресценции в замороженной матрице CHCl_3 при 77 K в аэробных условиях.

В работе [43] описаны Pd-катализируемые реакции *кросс*-сочетания Sb-арил-1,5-азастибоцинов с алкенами. Реакции азастибоцинов с алкенами, такими как винилкетоны, алкены и акрилаты, в присутствии 10 мол. % PdCl_2 при 80°C в ДМА в аэробных условиях давали аддукты Хека (**95**) с выходами от умеренных до отличных.

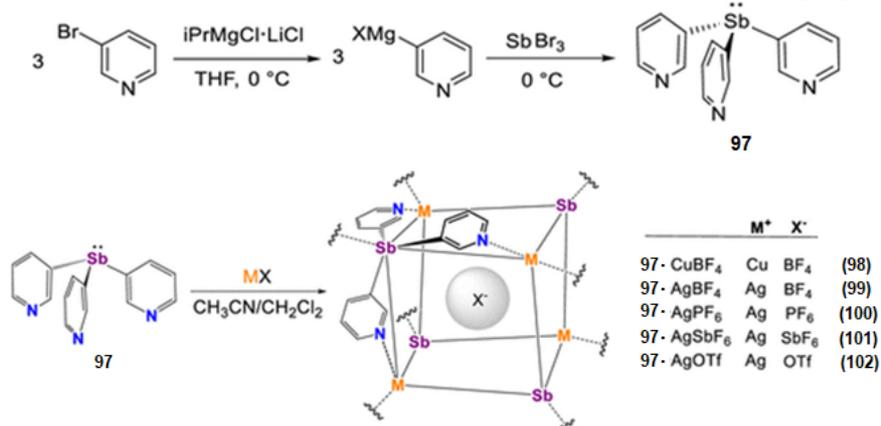
Рентгено- и ЯМР-анализ монокристаллов показал, что арильные доноры в этой реакции, Sb-арил-1,5-азастибоцины, являются гипервалентными соединениями, которые проявляют внутримолекулярное несвязывающее взаимодействие $\text{N} \cdots \text{Sb}$. Это первые примеры арирования типа Хека, катализируемого солями палладия с использованием гетероциклических гипервалентных сурьяноорганических соединений. Хотя с азастибоцинами реакции протекают эффективно, с триарилсурьянными реагентами трех- и пятивалентной сурьмы они практически не идут.

Общая стратегия образования связи сурьма – углерод была разработана посредством катализируемого никелем кросс-сочетания галостибинов (**96**) с арил- или алкилбороновыми кислотами [44].

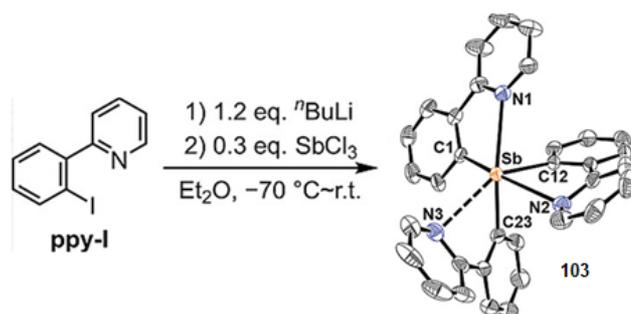


Полученные стибины можно использовать в качестве полезных партнеров для кросс-сочетания для дальнейшего превращения в бороновые кислоты. Настоящее исследование выявило химическое поведение стибинатов, которые реагируют с арилбороновыми кислотами с образованием связей Sb–C и C–C.

Использование производных сурьмы в супрамолекулярной химии в значительной степени упускалось из виду по сравнению с более легкими элементами 15 группы, а также триподальные лиганды $\text{Sb}(\text{3-py})_3$ (L) координационной химией ранее не исследовались. Показано, что эти лиганды образуют общую гибридную металлоорганическую каркасную (МОК) структуру с солями $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ (M) слабокоординирующих анионов (PF_6^- , SbF_6^- и OTf^-), состоящую из катионных субструктур звеньев ромбической клетки $(\text{M})_4(\text{L})_4$, связанных связями Sb–M [45].



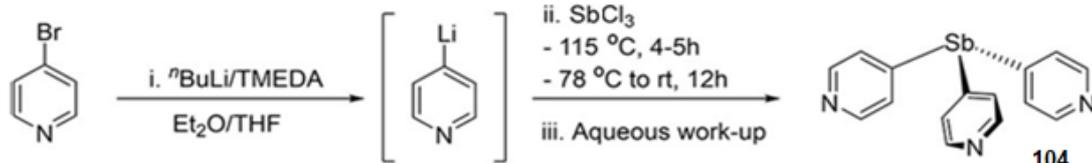
Псевдогексакоординированное соединение сурьмы(III) *трис*[2-(2-пиридил)фенил]стибин $(\text{ppy})_3\text{Sb}$ (**103**) с тремя 2-фенилпиридиновыми (ppy) лигандами выделено из продуктов реакции 2-(2-литофенил)пиридина с трихлоридом сурьмы [46].



Соединение **103** охарактеризовано с помощью спектроскопии ЯМР-, масс-спектрометрии и РСА, который выявил искаженную октаэдрическую геометрию связей вокруг центрального атома сурьмы, при этом три пиридилные группы координируются с атомом сурьмы через три слабые $\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Sb}-\text{C})$ донорно-акцепторные взаимодействия.

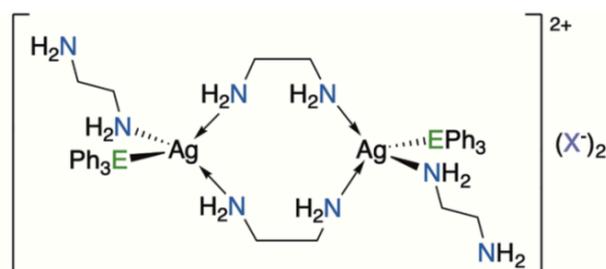
Супрамолекулярная химия элементов главных групп представляет собой развивающуюся область, параллельную традиционной области металлоорганической химии. Малоизученные строительные блоки в этой области представляют собой лиганды на основе металлов основной группы, которые имеют подходящую донорную симметрию для создания желаемых молекулярных или расширенных структур. *Трис*(пиридилные) лиганды основной группы $\text{Sb}(\text{py})_3$ являются потенциальными универсальными строительными блоками, поскольку сдвиг плеч N-донора из 2-

го в 3-е и 4-е положения обеспечивает очень простой способ изменения характера лиганда с моноядерного/хелатирующего на мультидентатный/металломоستيковый. В работе [47] исследуется координационное поведение $(4\text{-py})_3\text{Sb}$ лигандов и их способность образовывать металлоорганические каркасы (МК). Получение лиганда осуществляли по классической схеме:



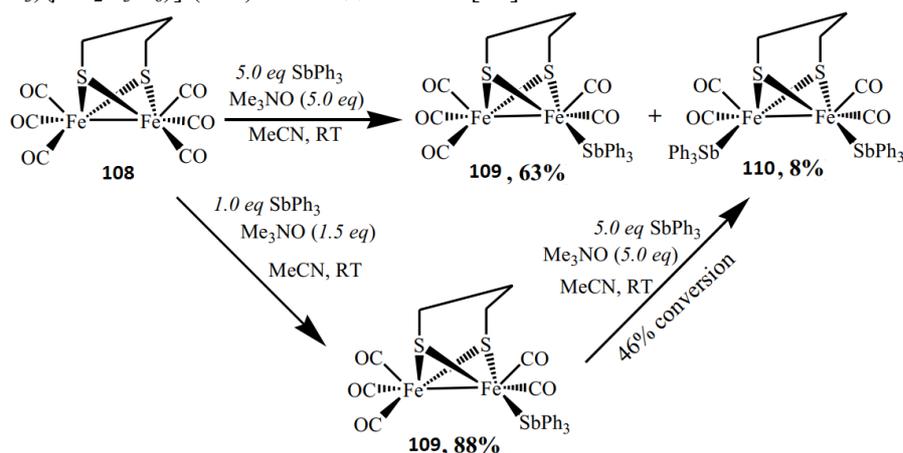
Чтобы исследовать координационный ландшафт лигандов, были выбраны соли AgI , содержащие ряд слабокоординирующих анионов (AgX , $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, PF_6^- , SbF_6^-). Сложная топология показывает заметное влияние на противоион и на способность $(4\text{-py})_3\text{Sb}$ лигандов переключать режим координации в зависимости от стерического и донорного характера мостика. Это направляющее структурное влияние плацдарма обеспечивает потенциальную стратегию построения будущего молекулярного и МК-дизайна в этой области.

Бесцветные кристаллические аддукты, полученные кристаллизацией различных соединений серебра(I) с SbPh_3 из 1,2-диаминоэтана ($\text{en} \equiv \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), имеют состав $[\text{AgX}:\text{SbPh}_3:\text{en}]_2$ (**105–107**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) [48].



По данным РСА в ионных комплексах **105–107** биядерные центросимметричные катионы содержат четырехкоординированное серебро, пару мостиковых и пару терминальных лигандов en , наряду с двумя трифенилстибиновыми группами.

Взаимодействием $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ (**108**) с трифенилстибином в мольном соотношении 1:1 при комнатной температуре в присутствии Me_3NO получали красные кристаллы комплекса $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-S}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ (**109**) с выходом 88 % [49].



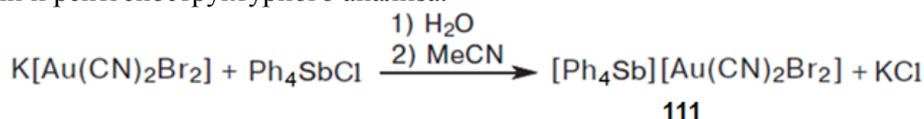
Когда реакцию проводили при мольном соотношении 1:5 в присутствии Me_3NO наблюдали образование **109** с выходом 63 %, наряду с красными кристаллами комплекса **110** (8 %).

Реакция **109** с трифенилстибином в молярном соотношении 1:5 в тех же условиях дала **110** с умеренным выходом (46 %). Соединения **109** и **110** охарактеризованы данными ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и РСА.

Взаимодействием дибромодицианоурата калия с хлоридами метоксиметилтрифенилфосфония и тетрафенилстибония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получе-

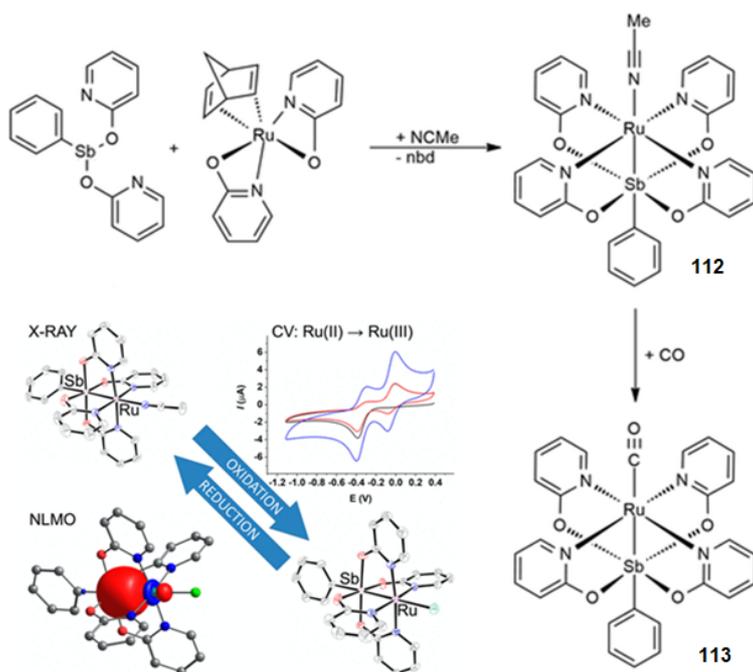
ны ионные комплексы следующего строения: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [50]. Кристаллы комплексов охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Комплексы характеризуются тетраэдрическими катионами метоксиметилтрифенилфосфония и тетрафенилстибония и кристаллографически независимыми плоскоквдратными дибромодицианоауратными анионами. В комплексе $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ образуют координационные полимерные цепи посредством межанионных контактов $\text{Au}\cdots\text{Br}$ (3,46 Å).

В другой работе аналогично при взаимодействии дибромодицианоаурата калия с хлоридом тетрафенилстибония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получен ионный комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ (**111**), охарактеризованный методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



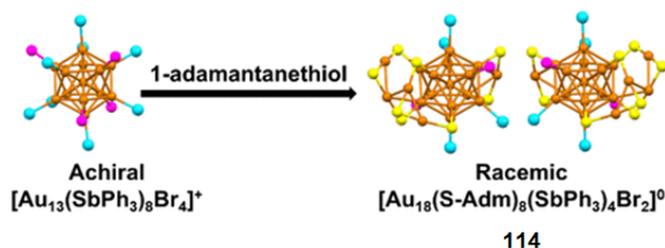
В ИК-спектре **111** присутствует характерная для цианогрупп полоса поглощения при 2174 см^{-1} . По данным РСА кристалл комплекса **111** состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилстибония и кристаллографически независимых плоскоквдратных дибромодицианоауратных анионов.

На основе известного комплекса $[\text{PhP}(\mu\text{-PyO})_4\text{Ru}(\text{CO})]$ ($\text{PyO} = 2\text{-пиридилокси}$) семейство лопастных комплексов группы 15 было расширено до $[\text{PhSb}(\mu\text{-PyO})_4\text{Ru}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{NCMe}$ (**112**), CO (**113**)) [51].



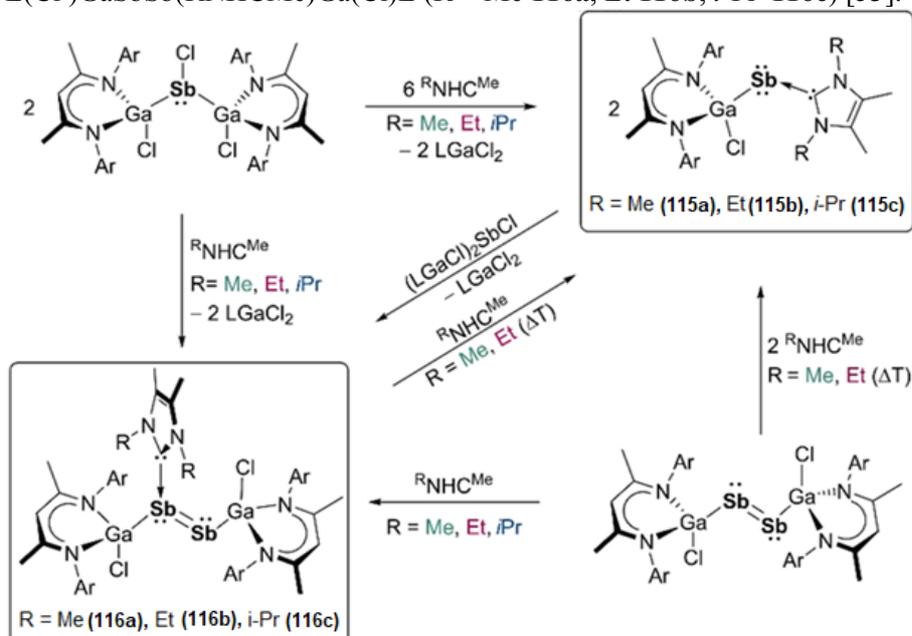
Комплекс $[\text{PhSb}(\mu\text{-PyO})_4\text{RuCl}]$ проявляет обратимый электрохимический и координационный обмен со своим восстановленным аналогом $[\text{PhSb}(\mu\text{-PyO})_4\text{Ru}(\text{NCMe})]$ при сохранении мотива лопастного колеса и свойств связи Sb-Ru .

О первом примере хирального смешанного кластера золота, защищенного тиолатом/стибином, сформулированного как $\text{Au}_{18}(\text{S-Adm})_8(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2$ (где $\text{S-Adm} = 1\text{-адамантилат}$), сообщалось в [52].



Рентгеновская кристаллография монокристалла **114** показывает, что источником хиральности в кластере является введение вращающегося расположения основных мотивов $Au_2(S-Adm)_3$ и $Au(S-Adm)_2$ на ахиральном ядре Au_{13} и последующее покрытие остальных атомов золота лигандами $SbPh_3$ и Brg .

Реакции $L(Cl)Ga$ -замещенного стибина $[L(Cl)Ga]_2SbCl$ ($L=HC[C(Me)NAr]_2$; $Ar = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$) с N -гетероциклическими карбенами $RNHCMe$ ($RNHCMe = [C(R)NMe]_2C$; $R = Me, Et, i-Pr$) дали NHC -координированные стибинидены $L(Cl)GaSb-RNHCMe$ ($R=Me$ **115a**, Et **115b**, $i-Pr$ **115c**) и дистибены $L(Cl)GaSbSb(RNHCMe)Ga(Cl)L$ ($R = Me$ **116a**, Et **116b**, $i-Pr$ **116c**) [53].



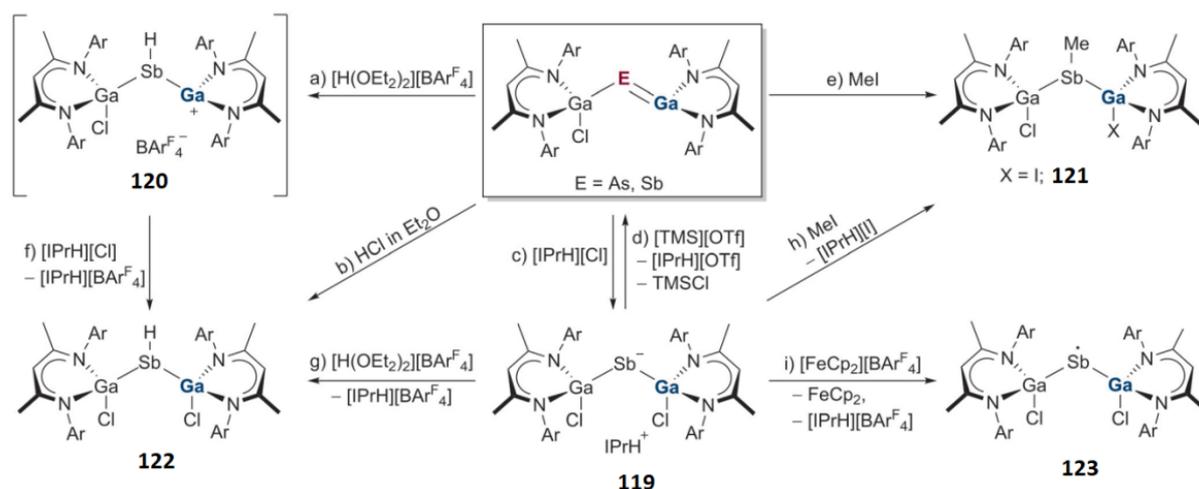
Дистибены **116a** и **116b** реагируют со вторым эквивалентом $RNHCMe$ с разрывом двойной связи $Sb-Sb$ и образованием стибинидов **115a** и **115b**. Комплексы **115a–116b** были охарактеризованы спектроскопически, а твердотельные структуры определены с помощью рентгеновской дифракции монокристаллов.

С целью разработки электрофильных катализаторов поздних переходных металлов синтезированы $[(o-(Ph_2P)C_6H_4)_2Sb(OTf)_2]Pt(OTf)$ (**117**) и $[(o-(iPr_2P)C_6H_4)_2Sb(OTf)_2]Pt(OTf)$ (**118**) обработкой соответствующих трихлоридов $[(o-(R_2P)C_6H_4)_2SbCl_2]PtCl$ ($R = Ph, iPr$) тремя эквивалентами $AgOTf$ [54]. Кристаллические структуры соединений **117** и **118** подтвердили, что хлоридные лиганды полностью замещены более лабильными трифлатными лигандами. Несмотря на структурное сходство биядерных ядер **117** и **118**, только **117** действует как мощный карбофильный катализатор в реакциях циклизации енина. О высокой активности соединения **117** также свидетельствует его влияние на способность производных пиррола и тиофена к присоединению к алкинам.



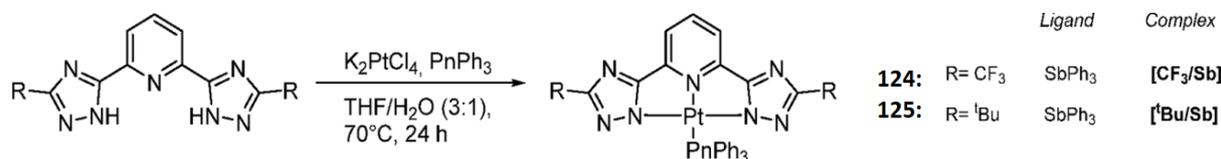
Структурный и вычислительный анализ показывают, что превосходная реакционная способность **117** является результатом как благоприятных стерических, так и электронных эффектов.

Комплексное исследование реакционной способности галлапниктонов $LGaSbGa(Cl)L$ ($L=HC[C(Me)N(Ar)]_2$, $Ar=Dip=2,6-i-Pr_2C_6H_3$) подтвердило нуклеофильный характер пниктогена и электрофильную природу атома галлия [55].



Реакции $\text{LGaSbGa}(\text{Cl})\text{L}$ с хлоридом имидазолия $[\text{IPrH}][\text{Cl}]$ давали $\{\text{[LGa}(\text{Cl})\text{]}_2\text{Sb}^-\}\{\text{IPrH}^+\}$ (**119**), а реакции с HCl и MeI давали пниктаны $[\text{LGa}(\text{Cl})]_2\text{SbH}$ (**122**) и $\text{L}(\text{I})\text{GaSb}(\text{Me})\text{Ga}(\text{Cl})\text{L}$ (**121**). Пниктанид **119** реагирует также с $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BARF}_4]$ ($\text{BARF}_4 = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) до **122**, а реакции с MeI дают $[\text{LGa}(\text{Cl})]_2\text{SbMe}$ (**121**). В реакциях одноэлектронного окисления пниктанида **119** образуется соответствующий радикал $[\text{LGa}(\text{Cl})]_2\text{Sb}^\cdot$ (**123**).

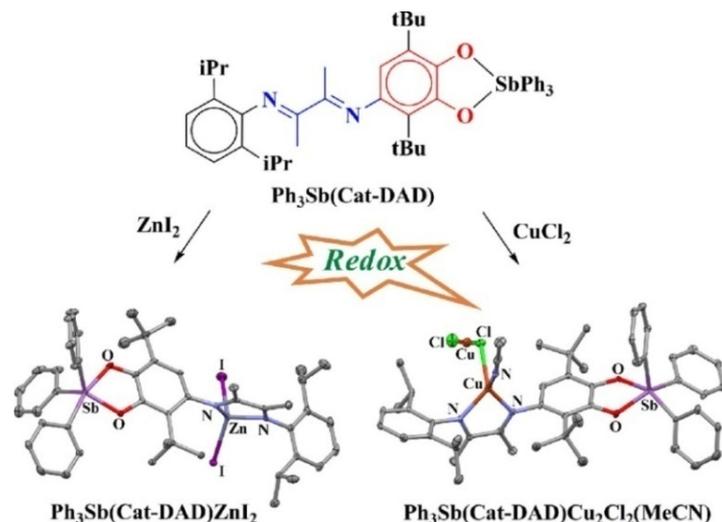
В работе [56] сообщается об использовании трифенильных производных фосфора, мышьяка и сурьмы в фосфоресцентных координационных соединениях при разработке и реализации специализированных триплетных эмиттеров с нетрадиционными элементами. Описаны структурные и фотофизические свойства ряда гомологичных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ с монодентатными вспомогательными лигандами на основе P, As, Sb. Два координационных соединения, несущих тридентатные дианионные 2,6-бис(1H-1,2,4-триазол-5-ил)пиридиновые люминофорные клещевые лиганды, и фрагменты CF_3 или *t*-Bu на триазольных кольцах, а также трифенилстибин в качестве монодентатных вспомогательных лигандов, синтезированы по следующей схеме.



Электронодонорный или акцепторный эффект периферийного заместителя (*t*-Bu по сравнению с CF_3 соответственно) и его влияние на связывание, кристаллическую упаковку, а также энергию и время жизни возбужденного состояния оценивали в жидких растворах, замороженных стеклообразных матрицах, аморфных твердых телах и кристаллических фазах. Наблюдалась прогрессивно смещенная в красную область фосфоресценция с увеличением атомного номера наряду с возрастающей компенсацией дефектов гибридизации при координации атома Pn к центру $\text{Pt}(\text{II})$.

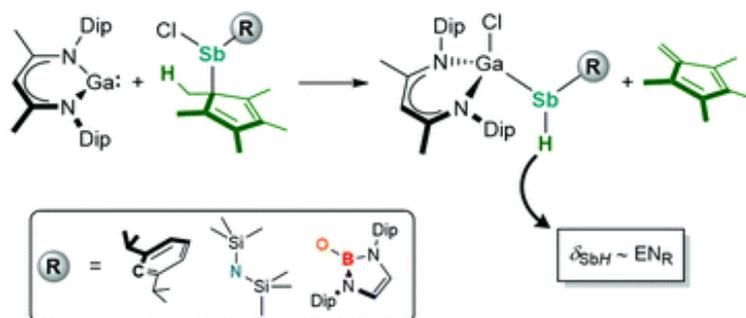
В работе [57] была исследована дериватизация карбонильного кластера осмия $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-SbPh})\text{Os}(\text{CO})_3(\text{Cl})_2$ (**126**), предшественника металлолиганда $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SbPh})$ (**127**). Показано, что реакция **126** с PPh_3 в различных стехиометриях и при активации N-оксида триметиламина в CH_3CN приводит к моно-, ди-, три- и тетразамещению на PPh_3 и CH_3CN . Первая замена произошла в «шипе» $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$, и хотя последующая замена благоприятствовала замещению CH_3CN в осмостибиновой части, последнее не было легким. Замена в пике также остановила высвобождение замещенного осмостибина. Однако CH_3CN -замещенный осмостибин может быть получен *in situ* через производное бис-ацетонитрила **126** путем превращения «шипа» $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)\text{Cl}_2$ обратно в удаляемую форму $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ посредством реакции с газообразным CO.

Катехолат трифенилсурьмы(V) типа $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-DAD})$ на основе бифункционального 4-(4-(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазобута-1,3-диен-1-ил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Q-DAD) был использован для синтеза новых биметаллических комплексов сурьмы(V)-цинка(II) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-DAD})\text{ZnI}_2$ (**128**) и сурьмы(V)-меди(I) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-DAD})\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (**129**) соответственно, строение которых доказано методом PCA [58].



По данным циклической вольтамперометрии оба редокс-активных центра в **128** доступны для окислительно-восстановительных превращений. Взаимодействие Ph₃Sb(Cat-DAD) с CuCl₂ сопровождается окислением катехолатных центров Cu(II) в комплексе, в результате чего образуется комплекс **129** – гетерометаллический комплекс Sb(V)–Cu(I).

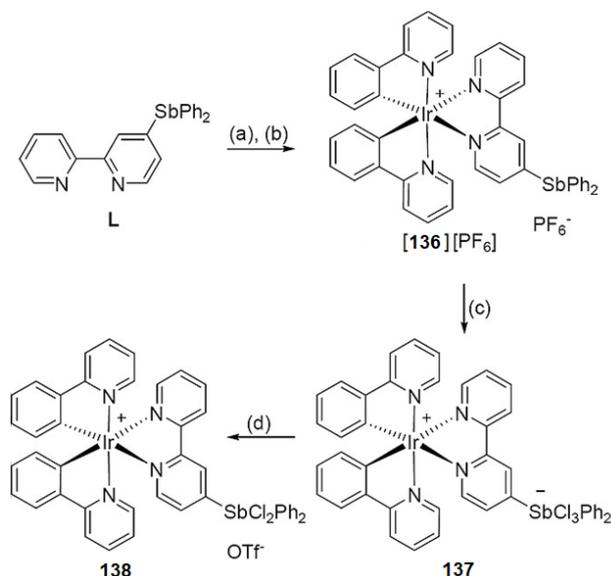
Гетеролептические стибаны Cr*(R)SbCl (R = Dip (**130**), N(SiMe₃)₂ (**131**), OB(NDipCH)₂ (**132**); Cr* = C₅Me₅; Dip = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃) реагируют с одновалентным галландиил-LGa (L = HC[C(Me)N(Dip)]₂) с отщеплением 1,2,3,4-тетраметилфульвена с получением гетеролептически стабилизированных металлом гидридов Sb [L(Cl)Ga](R)SbH (R = Dip (**133**), N(SiMe₃)₂ (**134**), OB(NDipCH)₂ (**135**) [59].



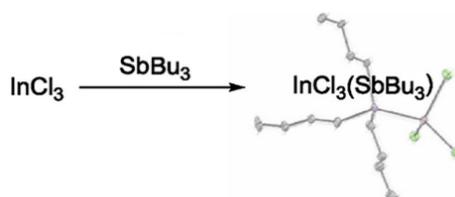
Соединения **130–135** охарактеризованы методами гетероядерного ЯМР (¹H, ¹¹B, ¹³C) и ИК-спектроскопии, твердотельные структуры соединений **133–135** определены методом РСА монокристаллов. Выявлена тесная корреляция между химическим сдвигом ЯМР ¹H гидридного лиганда и электроотрицательностью Sb-координирующих атомов.

В рамках усилий по разработке кислот Льюиса основной группы в качестве анионных рецепторов исследован синтез циклометаллированного бипиридинового комплекса иридия (III), декорированного фрагментами сурьмы [60]. Реакцией 4-(дифенилстибино)-2,2'-бипиридина (L) с [(ppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ в кипящем метаноле и дихлорметане (1:1 объем.) был получен соответствующий *трис*-хелатный комплекс иридия [(ppy)₂IrL]⁺, который был выделен в виде гексафторфосфатной соли желтого цвета ([**136**][PF₆]).

Реакция [**136**][PF₆] с избытком PhICl₂ в ДМСО индуцирует превращение дифенилсурьмяной части в анионный дифенилтрихлорантимонат, что приводит к образованию цвиттерионного комплекса (**137**), из которого по реакции обмена может быть получен соответствующий тозилат (**138**). Комплексы охарактеризованы методом ЯМР, а строение **137** подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа. Расчеты DFT и электрохимические измерения показывают, что богатая электронами дифенилтрихлорантимонатная группа в **137** катодно сдвигает окислительно-восстановительную пару Ir(III/IV). Измерения люминесценции также показывают, что **137** излучает меньше, чем **136**.

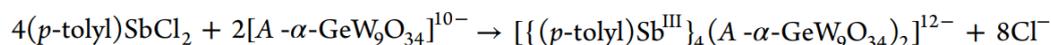
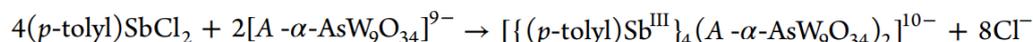
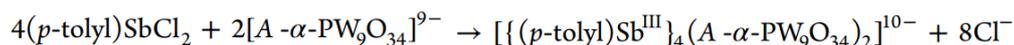


Ряд галогенидных комплексов 13 группы $[\text{GaX}_3(\text{SbBu}_3)]$ и $[\text{InX}_3(\text{SbBu}_3)]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получен реакцией соответствующего тригалогенида с трибутилсурьмой в растворе н-гексана или хлористого метилена [61].



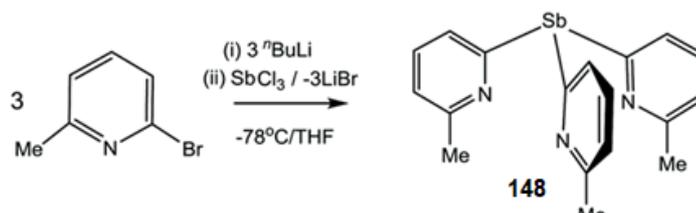
Комплексы **139–144** охарактеризованы ИК-, ¹H-, ¹³C и ⁷¹Ga ЯМР-спектроскопией. Приведены рентгеновские кристаллические структуры $[\text{InX}_3(\text{SbBu}_3)]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{GaX}_3(\text{SbBu}_3)]$. Попытки использовать $[\text{InCl}_3(\text{SbR}_3)]$ и $[\text{GaCl}_3(\text{SbR}_3)]$ ($R = \text{Bu}, \text{Et}$) в качестве прекурсоров из одного источника для выращивания CVD пленок InSb или GaSb при низком давлении оказались безуспешными.

В работе [62] описаны синтез и свойства трех комплексов (*para*-толил)сурьмы, содержащих гетерополивольфраматы фрагменты $[\{(p\text{-толил})\text{Sb}^{\text{III}}\}_4(A\text{-}\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$ [$X = \text{P}^{\text{V}}$ (**145**), As^{V} (**146**) или Ge^{IV} (**147**)] в водном растворе с использованием обычных однореакторных процедур.



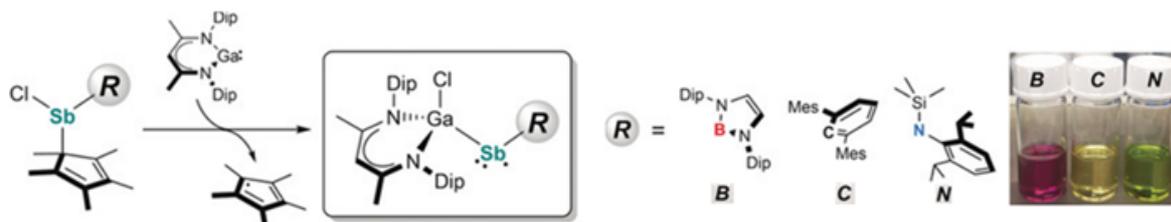
Комплексы **145–147** были полностью охарактеризованы в твердом состоянии и в растворе и показали свою растворимость и стабильность в водной среде при pH 7. Биологические исследования показали, что все три полианиона обладают значительной антибактериальной и противоопухолевой активностью. Минимальные ингибирующие концентрации были определены в отношении четырех видов бактерий, включая два штамма патогенных бактерий, *Vibrio parahaemolyticus* и *Vibrio vulnificus*. Три новых полианиона также продемонстрировали высокую цитотоксическую активность в линиях клеток человека A549 (немелкоклеточный рак легкого), CH1/PA-1 (тератокарцинома яичников) и SW480 (карцинома толстой кишки).

Трипоидные лиганды с мостиковыми звеньями основной группы хорошо известны в координационной химии и металлоорганическом катализе. Хотя большое количество *tris*(2-пиридилных) лигандов основной группы $[\text{E}(2\text{-py})_3]$ ($\text{E} =$ элемент основной группы, 2-пу = 2-пиридил), охватывающих весь *p*-блок, в настоящее время синтетически доступно, была проделана лишь ограниченная работа по координационной химии *tris*(2-пиридилных) лигандов группы 15 для более тяжелых элементов (As, Sb). В исследовании [63] изучена химия семейства лигандов $\text{E}(6\text{-Me-2-py})_3$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$).



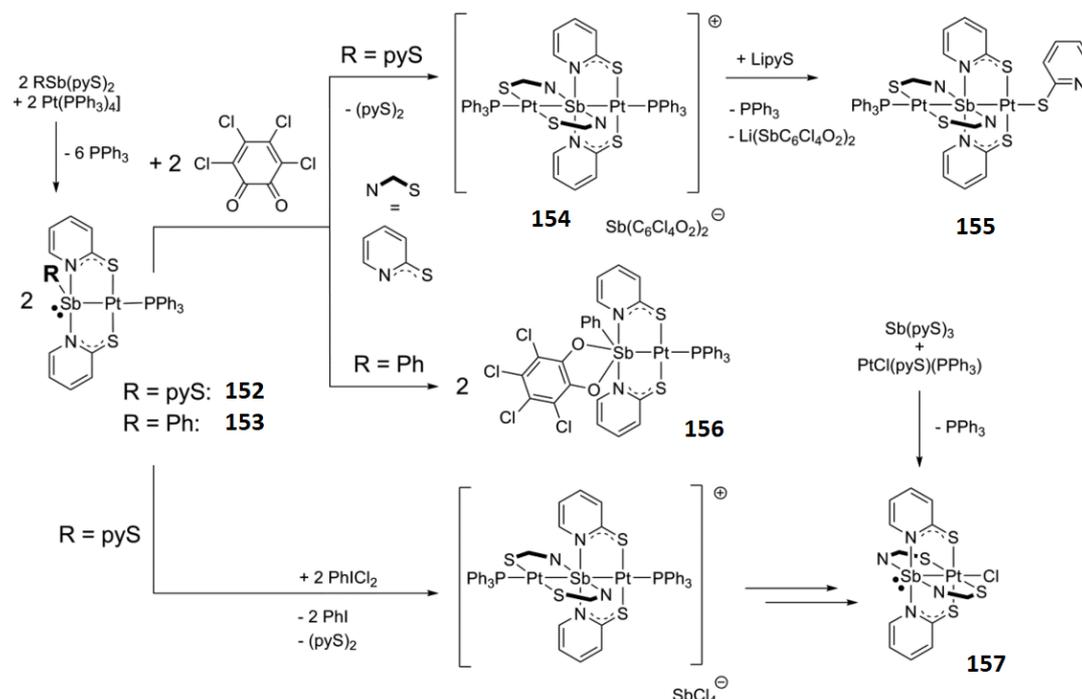
Стабильность на воздухе и влаге всех этих лигандов основной группы делает их особенно привлекательными для будущих каталитических применений.

В работе [64] сообщается о структурах трех гетеролептических Sb-центрированных радикалов $[L(Cl)Ga](R)Sb\cdot$ ($R=B[N(Dip)CH]_2$ (**149**), 2,6-Mes₂C₆H₃ (**150**), N(SiMe₃)Dip (**151**)), стабилизированных электроположительным металлическим фрагментом $[L(Cl)Ga]$ ($L=HC[C(Me)N(Dip)]_2$, Dip=2,6-*i*-Pr₂C₆H₃).



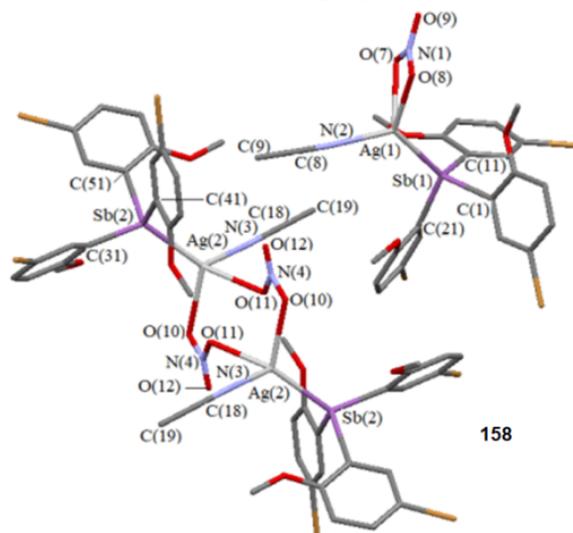
Соединения **149–151** представляют собой металлоцентрированные радикалы, на электронные свойства которых в значительной степени влияет электронная природа лигандов R.

Изучены гетероядерные комплексы трехвалентной сурьмы, образующиеся из соединений $RSb(pyS)_2$ ($R = pyS, Ph$; $pyS^- =$ пиридин-2-тиолат) с $[Pt(PPh_3)_4]$: $[(R)Sb(\mu-pyS)_2Pt(PPh_3)]$ ($R = pyS$ **152**; $R = Ph$ **153**) и их превращения [65]. Реакция **152** с *o*-хлоранилом протекает чисто с отщеплением 2,2'-дипиридилдисульфида и образованием соли **154** $[(PPh_3)Pt(\mu-pyS)_2Sb(\mu-pyS)_2Pt(PPh_3)]^+ [Sb(C_6Cl_4O_2)_2]^-$. Нейтральное несимметричное производное сурьмы **155** $[(PPh_3)Pt(\mu-pyS)_2Sb(\mu-pyS)Pt(\kappa S-pyS)]$ может быть получено реакцией **154** с LipyS. Окисление **153** *o*-хлоранилом дает комплекс **156** $[(\kappa-O,O-C_6Cl_4O_2)PhSb(\mu-pyS)_2Pt(PPh_3)]$. Окисление **152** с помощью $PhICl_2$ дает комплекс в форме лопастного колеса $[Sb(\mu-pyS)_4PtCl]$ (**157**), которое получено также реакцией $Sb(pyS)_3$ с $[PtCl(pyS)(PPh_3)]$.



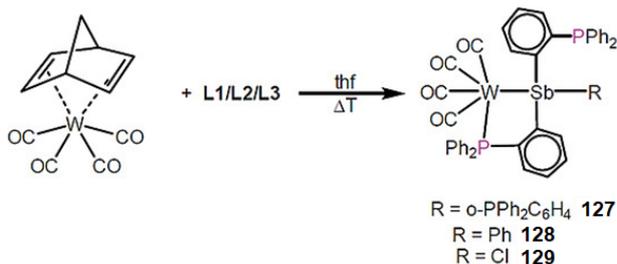
При смешивании растворов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина и нитрата серебра в смеси метанол:ацетонитрил (1:1 объемн.) получен аддукт (**158**), представляющий собой кристаллы се-

ребристого цвета (83 %, т. пл. 205 °С) и состоящий из димерной и мономерных молекул общей формулы $[(\mu_2\text{-NO}_3)\text{AgSb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-2-Br-5})_3(\text{MeCN})]_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-2-Br-5})_3\text{SbAgNO}_3(\text{MeCN})$ [66]. Комплекс охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (на рисунке атомы водорода и одна молекула мономера не показаны). В кристаллической ячейке комплекса присутствуют два типа молекул: мономерная и димерная, в которых нитратный лиганд выполняет различные структурные функции: в мономерной молекуле нитратная группа проявляет бидентантные свойства, координируясь двумя атомами кислорода на один атом серебра, а в димерной молекуле эта группа является мостиковой, связывая два атома серебра.



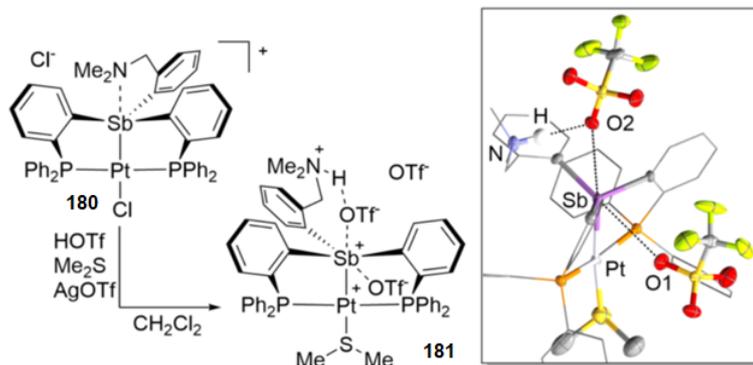
В мономерной молекуле атом серебра Ag(1) имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Координационная сфера атома серебра включает *трис*(5-бром-2-метоксифенил)стибин, молекулу ацетонитрила, которая координируется на атом металла атомом азота, и хелатную группу NO_3 .

Фосфиностибиновые лиганды $(o\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbR}$ [R = *o*-PPh₂C₆H₄ (L1), Ph (L2), Cl (L3)] встраиваются в карбонильные комплексы вольфрама и молибдена, что приводит к образованию *цис*-[W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂SbR}] [R = *o*-PPh₂C₆H₄ (**159**), Ph (**160**), Cl (**161**)], [W(CO)₃{(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}] (**162**), [W(CO)₃{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂SbCl}] (**163**), [(W(CO)₃{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂Sb})₂] (**164**), [Mo(CO)₃{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂SbR}] [R = *o*-PPh₂C₆H₄ (**165**), Ph (**166**), Cl (**167**)] [67].



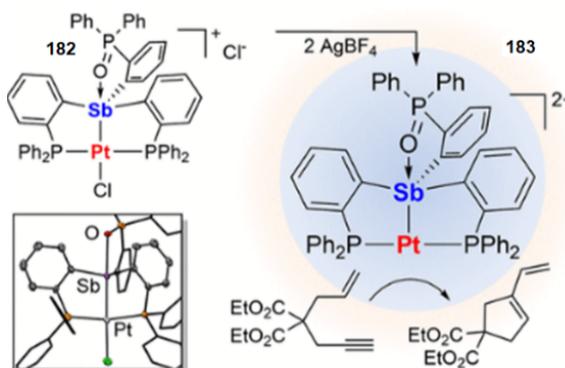
Соединения **159** и **162** реагируют с солями MX (M = Cu, Ag, Au и X = Cl⁻, [PF₆]⁻) соответственно, с образованием *цис*-[W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{MCl}] [M = Cu (**168**), Ag (**169**)], *цис*-[W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂Sb}{AuCl(*o*-PPh₂C₆H₄)}{AuCl}] (**170**), *цис*-[(W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₂Sb})₂AuCl] (**171**), *цис*-[W(CO)₃(μ-CO){(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{Cu}][PF₆] (**172**), *цис*-[W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{AgMeCN}][PF₆] (**173**), *цис*-[W(CO)₄{(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{Au}][PF₆] (**174**), *цис*-[W(CO)₂(μ-CO){(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{Cu₂(μ-Cl)₂}] (**175**), [W(CO)₃{(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{AuCl}] (**176**) и [W(CO)₂(μ-CO){(*o*-PPh₂C₆H₄)₃Sb}{ML}][PF₆] [M = Cu, L = MeCN (**177**), M = Ag, L = MeCN (**178**), M = Au (**179**)]. В комплексах **168–179** расстояния металл–металл меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Близость двух металлических центров особенно заметна в **177–179**, что указывает на наличие связи металл – металл.

В рамках интереса к химии катионных сурьмяных кислот Льюиса в качестве лигандов для поздних переходных металлов исследован синтез комплексов платины, содержащих триарлстибиновый лиганд с *o*-[(диметиламино)метил]фенильными группами [68].



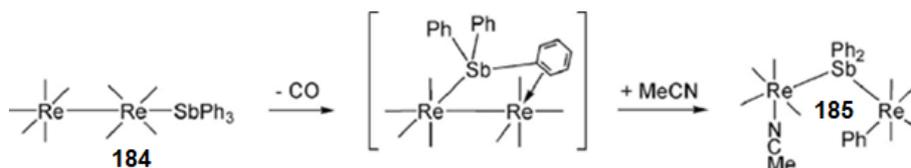
Более подробно описан синтез аминостибинового лиганда $\text{Ph}_2\text{SbArN}(\text{L})$ и его комплекса с дихлоридом платины $[\text{LPtCl}]_2\text{Cl}$, который существует в виде хлоридной соли (**180**). Сообщается о превращении $[\text{LPtCl}]_2\text{Cl}$ в трикатионный комплекс $[\text{LHPt}(\text{SMe}_2)]_3^{3+}$, который был выделен в виде соли *трифлата* (**181**) из продуктов реакции $[\text{LPtCl}]_2\text{Cl}$ с SMe_2 , HOTf и AgOTf . Показано, что $[\text{LHPt}(\text{SMe}_2)]_3^{3+}$ действует как катализатор циклизации 2-аллил-2-(2-пропинил)малоната.

В работе [69] найдено, что реакция окисления $((o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbClPtCl})$ пероксидом водорода приводит к образованию монокатионного комплекса с фрагментом $\text{P}=\text{O}$ $[(o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2(o\text{-Ph}_2\text{PO)C}_6\text{H}_4\text{SbPtCl}]^+[\text{Cl}]^-$ (**182**), в котором присутствует внутримолекулярная координационная связь $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sb}$.



Связь $\text{Pt}-\text{Cl}$ этого комплекса легко активируется добавлением такого лиганда, как циклогексилосилиоцианид. В присутствии AgBF_4 реакция приводит к образованию ионного комплекса $[(o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2(o\text{-Ph}_2\text{PO)C}_6\text{H}_4\text{SbPt}(\text{CNCy})]^+[\text{CNCy}]^-$. Хлоридная соль реагирует с тетрафторборатом серебра в присутствии PhCCH , при этом образуется новый комплекс $[(o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2(o\text{-Ph}_2\text{PO)C}_6\text{H}_4\text{SbPt}]^{2+}$ (**183**), катализирующий циклизацию 2-аллил-2-(2-пропинил)малоната.

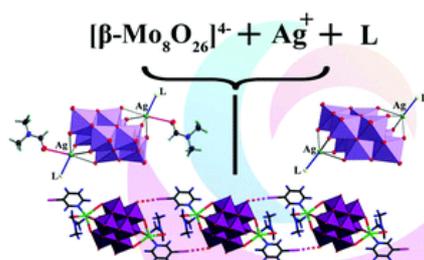
Авторы работы [70] описали реакции MeCN -замещенных соединений $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{NCMe})]$ и $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$ с трифенилстибином. Показано, что кипячение бензольного раствора $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{NCMe})]$ и SbPh_3 приводило к образованию $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{SbPh}_3)]$ (**184**) с хорошим выходом. Комплекс **184** реагирует с SbPh_3 в присутствии Me_3NO в ацетонитриле с образованием $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{NCMe})]$ (**185**), который при дальнейшем взаимодействии с дополнительным количеством SbPh_3 в кипящем бензоле дает известный комплекс $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{SbPh}_3)]$.



Комплекс **185** представляет собой редкий пример комплекса дирения, содержащего сигма-связанную фенильную группу и лабильный ацетонитрильный лиганд в одной молекуле, образующийся в результате разрыва связей сурьма–углерод и $\text{Re}-\text{Re}$. При нагревании $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$

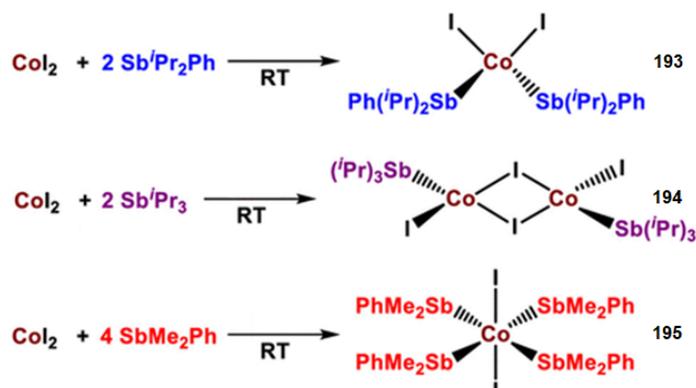
с SbPh_3 в кипящем толуоле были получены комплексы $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{11}(\text{SbPh}_3)]$ (**186**), $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{SbPh}_3)]$ (**187**) и $[\text{HRe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{SbPh}_3)_2]$ (**188**) вместе с $[\text{HRe}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{SbPh}_3)]$ (**189**). Соединение **186** представляет собой простой монозамещенный продукт, тогда как комплекс **187** содержит терминально координированный лиганд SbPh_3 и мостиковую группу SbPh_2 , образованную вследствие разрыва связи Sb-Ph . Соединение **188** образуется в результате фрагментации кластера и активации лиганда SbPh_3 путем разрыва связи Sb-Ph .

Реакции самосборки между AgNO_3 , L (PPh_3 , PPh_2Py , AsPh_3 , SbPh_3) и $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ в ДМФА привели к образованию анионов $[\beta\text{-}\{\text{AgL}\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{2-}$, которые были выделены в виде солей тетрабутиламмония (**189–192**) и охарактеризованы методами РФА, ИК и элементного анализа [71].



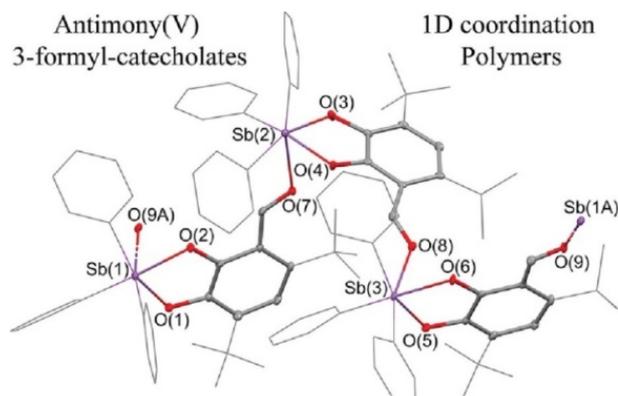
В кристаллических структурах катионов координационное число атома серебра изменяется с 5 (P, As) до 6 (Sb) за счет включения молекулы ДМФА. Изменение типа лиганда на семейство замещенных пиридинов приводит к новым комплексам серебра с различным окружением вокруг Ag^+ . Для 3-*X*-пиридиновых лигандов ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) выделены комплексы с дополнительными молекулами ДМФ $[\beta\text{-}\{\text{AgL}(\text{DMF})\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{2-}$.

Разработан новый путь получения комплексов кобальта(II) с нейтральными стибиновыми лигандами. Так, комплексы кобальта(II) $[(\text{Sb}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{CoI}_2]$ (**193**) и $[\{(\text{Sb}^i\text{Pr}_3)\text{Co}(\mu\text{-I})(\text{I})\}_2]$ (**194**) были синтезированы из двух эквивалентов лиганда и одного эквивалента йодида кобальта(II) во фторбензоле. При мольном соотношении исходных реагентов 1:4 образуется производное шестикоординированного кобальта (**195**) [72].



Кроме комплексов, содержащих *n*-донорные лиганды, такие как R_3Sb , в литературе описаны ионные и молекулярные соединения пятивалентной сурьмы с тремя связями Sb-C . Недавнее исследование химии оксидов стибина выявило только два хорошо охарактеризованных примера предполагаемых мономерных оксидов стибина: $\text{Mes}_3\text{SbO} \cdots \text{HO}_3\text{SR}$, где $\text{R} = \text{Ph}$ и CF_3 . С помощью нейтронографии показано, что первый комплекс на самом деле содержит катион гидрокситримезитилстибония $[\text{Mes}_3\text{SbOH}][\text{O}_3\text{SPh}]$ [73]. Для подтверждения правильности формулы $[\text{Mes}_3\text{SbOH}][\text{O}_3\text{SPh}]$ (**196**), а не $\text{Mes}_3\text{SbO} \cdots \text{HO}_3\text{SPh}$ использовались различные методы.

Синтезированы и охарактеризованы новые катехолаты трифенилсурьмы(V) **197–199** на основе 3-формилзамещенных катехолов L1–L3 (L1 – 2,3-дигидрокси-4,6-ди-трет-бутил-бензальдегид, L2 – 2,3-дигидрокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид, а L3 представляет собой 2,3-дигидрокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид) [74]. Кристаллическая структура комплексов **197**, **198** определена методом РСА.



Установлено, что координационная сфера атома сурьмы дополнена до 6 за счет межмолекулярной донорно-акцепторной связи $\text{Sb}\cdots\text{O}$ с формильным кислородом соседней молекулы катехолата. В результате наблюдается образование 1D-полимерных структур.

В структуре *трис*[трифенилсурьма(V)]гекса(μ -оксидо)теллура(VI) (**200**) центральный атом теллура(VI) координируется с тремя группами $\text{Ph}_3\text{Sb(V)}$ через пары *цис*-расположенных атомов O с образованием дискретной молекулярной единицы [75].

Атомы Te(VI) и Sb(V) имеют искаженную октаэдрическую $[\text{TeO}_6]$ и искаженную тригонально-бипирамидальную $[\text{SbC}_3\text{O}_2]$ координационную геометрию соответственно. В упаковке молекул преобладают водородные связи $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ и слабые дисперсионные силы с небольшим вкладом связей $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ и стэкинг-взаимодействий π - π .

Реакции дибромидов *трис*-(2-метилфенил)сурьмы и *трис*(3-фторфенил)сурьмы с роданидом натрия и фторидом натрия при комнатной температуре в водно-ацетоновом растворе приводят к образованию моноядерных производных сурьмы $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb(NCS)}_2$ (**201**) и $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$ (**202**) соответственно [76]. В аналогичных условиях взаимодействие дибромидов трифенил-, *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(3-метилфенил)сурьмы с нитратом и роданидом натрия приводят к образованию мостиковых соединений сурьмы $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbONO}_2]_2\text{O}$ (**203**), $[\text{Ph}_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$ (**204**), $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$ (**205**), $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$ (**206**). По данным PCA атомы металла в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными атомами в аксиальных положениях.

Взаимодействием *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с пентафторпропионовой, гептафторбутановой, пентафторбензойной и 2-метоксибензойной кислотами в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире синтезированы дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы $(2\text{-MeO-5-ClC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC(O)R}]_2$, R = C_2F_5 (**207**), C_3F_7 (**208**), C_6F_5 (**209**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$ (**210**) [77]. В кристаллах полученных соединений атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксильными лигандами в аксиальных положениях. В отличие от большинства структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы в соединениях контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ расположены внутри разных экваториальных углов CSbC , которые мало отличаются от идеального значения 120° . В соединениях **207–210** расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ составляют 3,155(7); 3,210(7) (**207**); 3,139(11); 3,275(11) (**208**); 3,224(4); 3,361(4) (**209**); 3,011(4); 3,060(4) Å (**210**), при этом самые короткие контакты ожидаемо наблюдаются в молекуле **210**, в которой органический радикал в остатке кислоты не содержит электроотрицательных групп, снижающих донорные способности карбонильного кислорода. Атомы кислорода метоксигрупп координированы на атом сурьмы (внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}$ составляют 3,055(5)–3,160(5); 3,081(10)–3,113(11); 3,089(4)–3,187(4); 3,123(5)–3,193(5) Å в соединениях **207–210** соответственно). Однако в молекулах трех ранее синтезированных дикарбоксилатов *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, содержащих в карбоксилатных лигандах OC(O)R электроотрицательные заместители (R = CH_2Br , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$), расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ [2,997(2)–3,181(3) Å] и $\text{Sb}\cdots\text{OMe}$ [3,060(1)–3,203(1) Å] [78] близки к аналогичным величинам, наблюдаемым в соединениях **207–210**, что не свидетельствует о влиянии природы заместителя R на внутримолекулярные контакты атома Sb с потенциальными координирующими центрами лигандов, окружающих центральный атом.

Взаимодействием трифенилсурьмы и *трис*(пара-толил)сурьмы $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$ с хлоруксусной, 3,4,5-трифторбензойной, 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии трет-бутилгидропероксида получены дикарбоксилаты триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, $\text{Ar} = p\text{-Tol}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ (**211**), $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-3,4,5}$ (**212**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (**213**) [79]. По данным рентгеноструктурного анализа атомы Sb в **211–213** имеют координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют $174,47(6)^\circ$ (**211**), $173,98(7)^\circ$ (**212**) и $175,98(6)^\circ$ (**213**). Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,145(2), 2,143(2) и 2,104(2)–2,109(2) Å в **211**; 2,121(2), 2,121(2) и 2,098(2)–2,112(3) Å в **212**; 2,1302(18), 2,1132(18) и 2,109(3)–2,117(3) Å в **213**. Внутримолекулярные расстояния Sb...O с карбонильным атомом кислорода (3,054(3), 3,080(3) Å (**211**); 3,033 Å (**212**); 2,959(3), 3,054(2) Å (**213**)) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O. Структурная организация соединений обусловлена водородными связями типа O...H и F...H, CН...π-, F...π-взаимодействиями и стэкинг-эффектом.

По реакции окислительного присоединения из *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с бромдифторуксусной и 2,5-дифторбензойной кислотами в эфире в присутствии пероксида водорода синтезированы *бис*(бромдифторацетато)*трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма $(2\text{-MeO-5-ClC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CBrF}_2]_2$ (**214**) и *бис*(2,5-дифторбензоато)*трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма $(2\text{-MeO-5-ClC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2$ (**215**), строение которых доказано методами ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , элементарным анализом и РСА [80]. Особенности молекулярных структур дикарбоксилатов *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы являются дополнительная координация атома сурьмы тремя атомами кислорода метоксигрупп (наряду с внутримолекулярными взаимодействиями Sb...O(=C)) и необычная ориентация карбоксильных групп относительно фрагмента SbC_3 .

Окислением *трис*(4-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2,4-дифторбензойной, 2,5-дифторбензойной и фенилпропиоловой кислот синтезированы с высоким выходом соответствующие дифенолят и дикарбоксилаты триарилсурьмы $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbX}_2$ ($\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$ **216**, $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ **217**, $\text{OC}(\text{O})\text{CPh}$ **218**), в которых, по данным РСА, атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию [81].

Пять *бис*(пентафторпропионатов) триарилсурьмы общей формулы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ с $\text{Ar} = \text{Ph}$ (**219**), *m*-Tol, (**220**) *p*-Tol (**221**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ (**222**), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe-2})(\text{Br-5})$ (**223**) синтезированы по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, карбоновой кислоты и трет-бутилгидропероксида в эфире [82]. Все комплексы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ИК-, ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР-спектроскопии. Показано, что атомы сурьмы в них имеют типичную тригонально-бипирамидальную геометрию с карбоксильными атомами кислорода в аксиальных положениях и атомами углерода арильных групп в экваториальной плоскости. Все комплексы были проверены на их антилейшманиальную активность и цитотоксичность по отношению к макрофагам млекопитающих.

Взаимодействие трифенилсурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире приводит к синтезу *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоато)трифенилсурьмы (**224**), продуктом реакции которой с пентафенилсурьмой является 2,3,4,5-тетрафторбензоат тетрафенилсурьмы (**225**) с выходом 95 %, синтез которого по реакции пентафенилсурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой протекает с выходом 86 % [83]. По данным РСА, в соединениях атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию, причем длины одинарных связей Sb–O в дикарбоксилате (2,117(2); 2,134(2) Å) значительно короче, чем в монокарбоксилате (2,2998(13) Å).

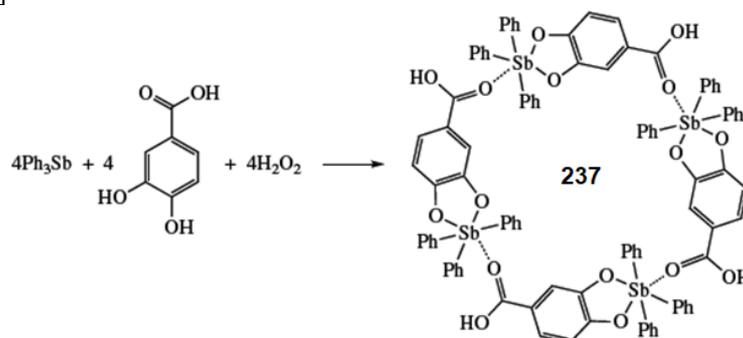
По реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, карбоновой кислоты и гидропероксида трет-бутила в эфире синтезированы и структурно исследованы дикарбоксилаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы $(2\text{-MeO-5-Br-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, где $\text{R} = \text{C}_6\text{HF}_4\text{-2,3,4,5}$ (**226**), CF_2Br (**227**), $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (**228**) [84]. После перекристаллизации целевых продуктов из бензола по данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в молекулах **226–228** имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Изучена фотокаталитическая активность синтезированных соединений на примере фотодеструкции органических красителей – метиленового синего и метилового фиолетового.

Аналогичным образом были получены дикарбоксилаты *трис*(фторфенил)сурьмы $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ (**229**), C_6F_5 (**230**), $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-2}$ (**231**), CF_2CF_3 (**232**), $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) (**233**) и $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H-2}]_2$ (**234**) [85]. По данным РСА атомы Sb в комплексах имеют координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют $177,68(9)$; $177,44(12)$; $176,59(7)$; $179,59(6)$; $179,63(9)$ и $175,72(12)^\circ$.

Дикарбоксилаты три(*m*-толил)сурьмы $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$ и $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}]_2$ получены взаимодействием три(*m*-толил)сурьмы с хлоруксусной и 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1:2:1 соответственно) в эфире [86]. Следует отметить, что в аналогичных условиях реакция три(*m*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой приводит к образованию μ -оксо-бис[три(*m*-толил)(2,4-динитробензолсульфонато)сурьмы].

В реакциях окислительного присоединения к трифенил- и три(4-метилфенил)сурьме (окислитель – пероксид водорода) 2,6- и 2,3-дигидроксибензойные кислоты проявляют себя как монофункциональные соединения, образуя дикарбоксилаты триарилсурьмы [87]. Молекулярные структуры синтезированных соединений (**235**, **236**) установлены методом рентгеноструктурного анализа. Выявлена склонность соединений в кристаллах к димеризации с образованием межмолекулярных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Однако при взаимодействии трифенилсурьмы с 3,4-дигидроксибензойной кислотой в диэтиловом эфире в присутствии перекиси водорода образуется четырехъядерный макроциклический комплекс (**237**) [88].



По данным РСА каждый мостиковый лиганд в макроцикле участвует в координации атомов кислорода карбонильной группы с атомами сурьмы и атомов кислорода двух гидроксильных групп с соседним атомом сурьмы, что приводит к образованию хелатного цикла. Четыре атома Sb имеют искаженную октаэдрическую координацию с их окружением $[\text{O}_3\text{C}_3]$. *Транс*-углы с участием карбонильных атомов кислорода OSbC составляют $174,41(11)$; $171,78(12)$; $174,38(11)$; $171,72(12)^\circ$, что несколько меньше теоретического значения, а *транс*-углы OSbC с участием фенольных атомов кислорода изменяются в диапазоне $154,87(12)$ – $159,94(13)^\circ$. Мостиковые лиганды имеют почти плоскую структуру, пятичленные циклы $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$ обладают небольшим перегибом на диагонали O–O. Связи Sb–C ($2,125(4)$ – $2,143(4)$ Å) длиннее типичных значений в дикарбоксилатах трифенилсурьмы, что можно объяснить увеличением координационного числа до шести. Расстояния Sb–O в металлоциклах отличаются друг от друга ($2,023(2)$ – $2,117(2)$ Å) и близки к аналогичным связям в катехолатных комплексах сурьмы. Расстояния между атомами сурьмы и кислорода карбонильных групп $\text{Sb}(1)\cdots\text{O}(1)$, $\text{Sb}(2)\cdots\text{O}(5)$, $\text{Sb}(3)\cdots\text{O}(9)$ и $\text{Sb}(4)\cdots\text{O}(13)$ составляют $2,536(3)$; $2,490(3)$; $2,533(3)$ и $2,489(3)$ Å соответственно, что значительно больше суммы ковалентных радиусов, поэтому указанные связи можно рассматривать как координирующие. Отметим, что расстояния между атомами сурьмы и кислорода карбоксильных групп $\text{Sb}\cdots\text{O}-\text{H}$ [$3,649(3)$ – $3,659(3)$ Å] сравнимы с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода ($3,7$ Å), что подтверждает монодентатное связывание карбоксильных групп.

Взаимодействием трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезирован ряд дикарбоксилатов трифенилсурьмы (**238**–**244**) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ с кротоновой, коричной, метанитрокориной, *пара*-метоксикориной, фурилакриловой, винилуксусной и сорбиновой кислотами [89]. В качестве исходных пероксидов использовались водный раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45 %) или эфирный 0,8 М раствор, а также *трет*-бутилгидропероксид (98 %). Выходы продуктов составили 40–90 %.

Взаимодействие *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с 3,3,3-трифторпропионовой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мол.) в эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием бис(3,3,3-трифторпропионато)*трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы $[(\text{MeO}-2)(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}_3]_2$ (**245**) [90]. По данным РСА, атом сурьмы в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами

в аксиальных положениях. Угол OSbO равен $174,2(5)^\circ$, суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 360° , аксиальные связи Sb–O (2,073(15); 2,092(15) Å) и экваториальные связи Sb–C (2,05(2); 2,065(19); 2,13(2) Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов. Внутримолекулярные расстояния Sb...O=C (3,03(2); 3,119(17); 3,147(19) Å) и Sb...O=C (3,232(19); 2,99(2) Å) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

По реакции окислительного присоединения между трифенилсурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмой и три(*пара*-толил)сурьмой и карбоновой кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире получены с высоким выходом *бис*(гептафторбутанато)трифенилсурьма (**246**), *бис*(пентафторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьма (**247**) и *бис*(бромдифторацетато)*трис*(пара-толил)сурьма (**248**) [91]. Соединения идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, кристалл **246** состоит из четырех типов кристаллографически независимых молекул, целевой продукт **247** является сольватом с бензолом, в **248** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул. В молекулах соединений **246–248** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2,083(6)–2,117(6) Å (**246**), 2,095(4)–2,111(3) Å (**247**), 2,03(3)–2,12(2) Å (**248**). Расстояния Sb–O (2,142(4); 2,128(5) Å (**246**); 2,108(3); 2,116(3) Å (**247**), 2,156(16); 2,140(15) Å (**248**)) длиннее связей Sb–C, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы. Аксиальные углы OSbO составляют $172,66(10)$ – $179,08(18)^\circ$ (**246**), $175,53(10)^\circ$ (**247**) и $174,6(7)^\circ$ (**248**). В молекулах **246–248** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и кислорода карбоксилатных лигандов (3,210(8)–3,235(8) Å (**246**); 3,048(4), 3,250(4) Å (**247**); 3,239(17)–3,254(18) Å (**248**)). Формирование пространственной сетки в кристаллах соединений **246–248** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода O...H (2,69; 2,70 Å) (**246**), 2,50 Å (**247**), фтора F...H 2,49; 2,57; 2,65 Å (**247**) и атомов брома Br...H (2,89, 2,94 Å) (**248**).

Реакцией окислительного присоединения из три(*м*-толил)сурьмы с 2,3,4,5-тетрафторбензойной и пентафторбензойной кислотами в присутствии *трет*бутилгидропероксида (1:2:1 мол.) получены дикарбоксилаты три(*м*-толил)сурьмы: (*m*-Tol)₃Sb[OC(O)C₆HF₄]₂ (**249**) с выходом 80 % и (*m*-Tol)₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ (**250**) с выходом 85 % [92]. Структура соединений **249** и **250** установлена методом РСА. В кристаллической ячейке дикарбоксилата **249** присутствует молекула растворителя, использованного для перекристаллизации (бензол). Кристаллическая ячейка соединения **250** содержит две кристаллографически независимые молекулы. Атомы сурьмы в соединениях **249**, **250** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. В кристалле **249** карбоксилатные лиганды находятся в *цис*-положении, тогда как в кристалле **250** – в *транс*-положении.

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дифторбензойной, 3,5-динитробензойной, 2-метоксибензойной, бромдифторуксусной, фенилакриловой, муравьиной и пропиоловой кислотами в присутствии *трет*бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре синтезированы дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, где R = C₆H₃F₂-2,3 (**251**), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (**252**), C₆H₄OMe-2 (**253**), CF₂Br (**254**), CH=CHPh (**255**), CH₃ (**256**) и C≡CH (**257**) [93]. Поданным РСА атом Sb в комплексе **251** имеет координацию тригональной бипирамиды с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Аксиальный угол OSbO составляет $176,95(6)^\circ$. Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2,135(2); 2,121(2) и 2,113(3)–2,116(3) Å. Расстояния Sb...O=C составляют 3,040(2); 2,861(3) Å.

По реакции окислительного присоединения между *трис*(2-метоксифенил)сурьмой, 2,5-дифторкарбоновой кислотой и гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире получен с выходом 72 % *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**258**) [94]. По данным РСА, в кристалле соединения **258** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул **a** и **b**, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. В молекулах атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Также в кристалле присутствует сольватная молекула диэтилового эфира. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости молекул **258a** и **258b** составляют $359,9(3)$ и $359,8(3)^\circ$ соответственно. Аксиальные углы OSbO составляют $174,60(16)^\circ$ (**1a**) и $175,51(17)^\circ$ (**1b**). Длины связей Sb–C имеют близкие значения:

2,097(7)–2,127(6) Å в **258a**, 2,107(7)–2,115(6) Å в **258b**. Расстояния Sb–O (2,112(5); 2,131(5) Å в **258a**, 2,107(5); 2,128(5) Å в **258b**) соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O. Бидентатные карбоксилатные лиганды координируют на атом металла менее симметрично в молекуле **258a**, при этом внутримолекулярные расстояния Sb···O(=C) равны 3,116(7), 3,063(7) Å в **258a**, а в **258b** – 3,120(6), 3,126(7) Å. В молекулах в **258a** и **258b** наблюдаются короткие расстояния между атомами кислорода метокси-групп и атомами сурьмы (3,080(6); 3,138(7); 3,164(4) Å для **258a**, 3,023(6); 3,085(5); 3,194(7) Å для **258b**), что повышает КЧ атома сурьмы до 10.

Взаимодействие *трис*(2-метокси,5-хлорфенил)сурьмы с карбоновой кислотой в присутствии третбутилгидропероксида (1:2:1 мол.) в эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием дикарбоксилатов *трис*(2-метокси,5-хлорфенил)сурьмы [(MeO-2)(Cl-5)C₆H₃]₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl (**259**), CH₂CH₂Ph (**260**), C≡CH (**261**), C≡CPh (**262**)) [95]. Согласно данным РСА, атомы сурьмы в **259–262** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы OSbO равны 176,67(14); 174,88(5); 173,59(15); (174,22(14)°), 172,61(6)°, аксиальные связи Sb–O (2,121(5), 2,125(5) Å (**259**), 2,085(1), 2,097(1) Å (**260**), 2,087(4)–2,137(4) Å (**261**), 2,1109(17), 2,1017(17) Å (**262**)) и экваториальные связи Sb–C (2,104(7)–2,120(6) Å (**259**), 2,110(2)–2,120(2) Å (**260**), 2,075(6)–2,133(6) Å (**261**), 2,108(3)–2,115(2) Å (**262**)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров. Внутримолекулярные расстояния Sb···O=C (3,018(3), 3,179(3) Å (**259**), 3,098(3), 3,135(3) Å (**260**), 3,204(3)–3,220(5) Å (**261**), 3,129(3), 3,158(3) Å (**262**)) и Sb···OMe (3,127(3)–3,161(3) Å (**259**), 3,077(3)–3,210(3) Å (**260**), 3,136(3)–3,172(3) Å (**261**), 3,139(3)–3,186(3) Å (**262**)).

Окисление *трис*(3-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты приводит к образованию *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**263**), особенности строения которого установлены методом рентгеноструктурного анализа [96]. Показано, что в молекулах соединения **263** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Связи Sb–C (2,104(4)–2,114(8) Å) короче расстояний Sb–O (2,113(3) Å), аксиальный угол OSbO составляет 178,48(15)°, углы CSbC равны 109,7(2)°, 118,4(2)°, 131,8(3)°, при этом значительное увеличение одного из углов связано с *цис*-конформацией карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. В структуре **263** присутствуют внутримолекулярные контакты Sb···O=C между атомами сурьмы и кислорода карбонильных групп карбоксилатных лигандов (3,089(3) Å). Формирование пространственной сетки в кристалле **263** обусловлено наличием слабых водородных связей с участием атомов бора карбоксилатных лигандов и фтора арильных лигандов: B···H (3,19 Å) и F···B (3,45 Å).

Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-дигидроксибензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре синтезирован и структурно охарактеризован сольват 4-карбоксихлороформат-О,О'-*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с хлороформом (5-Br-2-MeOC₆H₃)₃Sb[O,O'C₆H₃COOH-4] · 2CHCl₃ (**264**) [97]. По данным рентгеноструктурного анализа, атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с одним из атомов кислорода пирокатехолатного лиганда в аксиальном положении. Длины связи Sb–C лежат в интервале значений 2,107(5)–2,131(5) Å. Экваториальные углы CSbC равны 95,9(2)–125,7(1)°. Длины связей Sb–O неравноценны (2,095(4) и 2,013(3) Å), но близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å). В кристалле **264** присутствуют тесные контакты атомов водорода хлороформа с атомами кислорода катехолатного лиганда (2,40 Å) и атома водорода катехолатного лиганда с атомами хлора молекул хлороформа (2,95 Å). В кристаллах соединение **264** находится в виде димеров, где две молекулы связываются между собой двумя водородными связями O(6)···H(7) (1,864 Å) при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и кислорода 2,57 Å.

Синтез *бис*(тиофен-2-альдоксимато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**265**) осуществляли окислительной реакцией присоединения *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с тиофен-2-альдоксимом в присутствии трет-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1:2 реагентов [98]. По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых незначительно отличаются. Координационный полиэдр атомов сурьмы в молекуле представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Сумма экваториальных углов CSbC равна 360°, значения отдельных углов различаются от теоретических 120° не

более чем на $8,6(8)^\circ$. Аксиальный угол OSbO равен $175,8(4)^\circ$. Среднее значение длин связей Sb–C составляет $2,13(2)$ Å. Расстояния Sb–O равны $2,08(1)$ Å. Расстояния между атомом Sb и атомами N иминоксигруппы $2,80(2)$ – $2,94(2)$ Å. Расстояния между атомами N и O не зависят от расстояний между атомами Sb и N; они равны $1,39(2)$ – $1,43(2)$ Å. В молекулах имеются контакты между атомами Sb и O метоксигрупп, соответствующие расстояния составляют $3,13(1)$ – $3,23(1)$ Å. Молекулы в кристалле связаны межмолекулярными водородными связями между атомами H и Br ($2,883$ Å), S ($2,992$ Å) и N ($2,715$ Å). В молекулах имеются внутримолекулярные короткие контакты между атомом O иминоксигруппы и S ($2,72(1)$ – $2,80(1)$ Å), а также атомом O метоксигруппы ($2,93(2)$ – $3,03(2)$ Å).

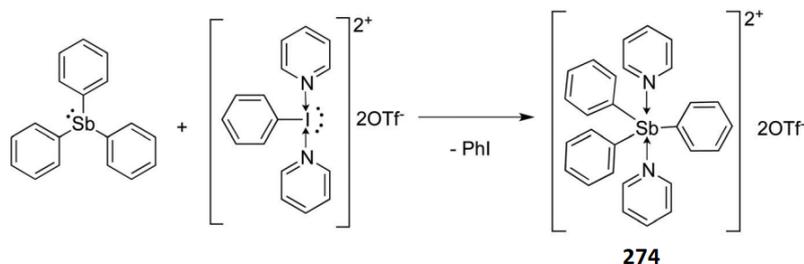
Окисление *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии пентафторбензойной кислоты, 2-бромбензальдоксима и 4-метилбензолсульфоновой кислоты (1:1:2 мольн.) приводит к образованию *бис*(пентафторбензоата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**266**), *бис*(2-бромбензальдоксимата)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**267**), *бис*(4-метилбензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**268**) соответственно [99]. По данным РСА, атомы сурьмы в кристаллах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных, оксиматных и сульфонатных лигандов в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют $176,4(1)^\circ$ для **266**, $169,1(1)^\circ$ для **267**, $169,72(9)^\circ$ для **268**). Расстояния Sb–O составляют $2,086(2)$ и $2,120(2)$ Å для **266**, $2,069(3)$ и $2,072(3)$ Å для **267**, $2,134(3)$ и $2,118(3)$ Å для **268**. Длины связей Sb–C изменяются в интервалах $2,097(3)$ – $2,108(3)$ Å для **266**, $2,119(6)$ – $2,123(6)$ Å для **267**, $2,104(3)$ – $2,123(3)$ Å для **268**.

Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и дибромфторуксусной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) получены *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**269**) и *бис*(дибромфторацетат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**270**) [100]. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OSbO равны $178,2(3)^\circ$ (**269**) и $174,0(4)^\circ$ (**270**); сумма углов CSbC в экваториальной плоскости 360° . Длины связей Sb–O составляют $2,108(9)$, $2,111(8)$ Å (**269**) и $2,124(12)$, $2,131(12)$ Å (**270**); интервалы изменения длин связей Sb–C составляют $2,090(11)$ – $2,21(3)$ Å и $2,090(14)$ – $2,096(16)$ Å. Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми водородными связями типа $O \cdots H$ $2,53$ – $2,70$ Å (**269**) и $2,57$ – $2,60$ Å (**270**), $F \cdots H$ $2,46$ – $2,59$ Å (**269**) и $Br \cdots H$ $3,02$ Å (**270**). В **270** также наблюдаются короткие контакты $C \cdots F$ между арильными лигандами соседних молекул $3,079$ и $3,085$ Å.

Окислительное присоединение к *трис*(2-метоксифенил)сурьме кислотных остатков 4-метилбензолсульфоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире при комнатной температуре приводит к синтезу *бис*(4-метилбензолсульфонато)*трис*(2-метоксифенил)сурьмы, которая после перекристаллизации из бензола охарактеризована в виде сольвата с бензолом $(2-MeOC_6H_4)_3Sb[OSO_2C_6H_4Me-4]_2 \cdot 2PhH$ (**271**) [101]. По данным РСА, атомы сурьмы в **271** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Значение угла OSbO составляет $175,49(9)^\circ$. Длины связей Sb–C лежат в интервале значений $2,093(3)$ – $2,098(3)$ Å. Формирование кристаллической структуры в соединении **271** обусловлено наличием слабых межмолекулярных водородных связей $S=O \cdots H-C$ $2,61$ – $2,7$ Å.

Две работы посвящены исследованию особенностей строения дикарбоксилатов триарилсурьмы: *бис*[(2E)-3-фенилпроп-2-еноата] *трис*(*пара*-толил)сурьмы $p-Tol_3Sb[OC(O)CH=CHPh]_2$ (**272**) [102] и *бис*(гекса-2,4-диеноата) трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CCH=CH-CH=CH-CH_3)_2$ (**273**) [103], полученные из триарилсурьмы, пероксида водорода, карбоновой кислоты в эфире и имеющие строение тригональной бипирамиды.

В случае реакций $[PhI(пиридин)_2]^{2+}$, $PhI(OAc)_2$ и $PhI(OTf)(OAc)$ с Ph_3Sb образуются дикатионные комплексы Sb(V), легированные пиридином, например **274** [104].



Реакция с $\text{PhI}(\text{OAc})(\text{OTf})$ была менее селективной, при этом имело место образование оксо-мостиковой формы дисурьмы.

Окисление *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксибензойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**275**), дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**276**), μ -оксо-[гексаакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксибензоато)дисурьмы] (**277**), μ -оксо-[гексаакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] (**278**) соответственно [105]. По данным РСА, кристалл сольвата **275** с хлороформом состоит из centrosymmetric биядерных молекул, содержащих цикл Sb_2O_2 с тетрагональной координацией атомов сурьмы (длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ равны 1,961(4) и 2,041(5) Å, расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ составляют 2,114(6)–2,153(6) Å). В сольвате **276** с бензолом атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях ($\text{Sb}-\text{O}$ 2,075(4); 2,105(4) Å), карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ($\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ 3,023(6); 3,077(8) Å), длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ (2,104(5)–2,112(5) Å) значительно меньше, чем в **275**. Интервалы изменения длин связей $\text{Sb}-\text{C}$ в практически линейной биядерной молекуле сольвата **277** с ацетонитрилом (угол SbOSb равен 178,05(18)°) составляют 2,101(5)–2,106(5) и 2,100(5)–2,104(5) Å. Длины связей атомов сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,925(4); 1,936(4) Å) меньше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода и расстояний между атомом сурьмы и терминальным карбоксильным лигандом ($\text{Sb}-\text{O}$ 2,263(4); 2,214(4) Å). Карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ($\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ 3,484(8), 3,512(9) Å) в меньшей степени, чем в **276**. В кристалле сольвата **278** с бензолом присутствуют два типа кристаллографически независимых угловых молекул (углы SbOSb 163,75(18)°; 164,27(19)°) разница длин $\text{Sb}-\text{O}_{\text{мост}}$ (1,939(11)–1,981(13) Å) и $\text{Sb}-\text{O}_{\text{терм}}$ (2,096(11)–2,208(11) Å) не такая резкая, как в случае комплекса **277**.

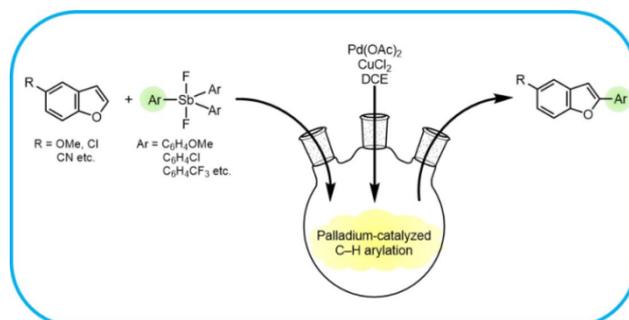
Установлено, что, независимо от соотношения исходных реагентов, продуктами реакции трифенил- и три-(*пара*-толил)сурьмы с 2,5-динитрофенолом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире являются биядерные соединения сурьмы $[\text{Ar}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,5]_2\text{O}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$ **279**, 4- MeC_6H_4 **280**), пентакоординированные атомы сурьмы в которых связаны между собой через атомы кислорода [106]. Углы $\text{O}_{\text{акс}}\text{SbO}_{\text{акс}}$ (175,31(8)–178,17(9)°) мало различаются. Фрагменты $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ молекул изогнуты (углы SbOSb составляют 139,70(10) и 142,32(12)° соответственно).

По аналогичной схеме из трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмы с 2,4-дифтор-, 2-хлор-4-фтор- и 2,5-дифторфенолами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:1:1 мольн.) в диэтиловом эфире получены с выходом до 98 % μ_2 -оксо-*бис*[(2,4-дифторфеноксо)трифенилсурьма] (**281**), μ_2 -оксо-*бис*[(2-хлор-4-фторфеноксо)трифенилсурьма] (**282**) и μ_2 -оксо-*бис*[(2,5-дифторфеноксо)-*трис*(*пара*-толил)сурьма] (**283**) [107]. Соединения идентифицированы методом РСА. Показано, что атомы сурьмы в соединениях **281–283** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных позициях. Молекулы соединения **282** centrosymmetric, инверсионный центр представлен мостиковым атомом кислорода. Аксиальные углы OSbO мало различаются и составляют 176,32(11), 179,00(10)° в **281**; 178,6(4)° в **282**; 176,3(2), 175,8(2)° в **283**. Фрагменты $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ молекул **281–283** изогнуты, углы SbOSb составляют 140,87(13); 141,0(10); 142,3(3)°. Средние значения расстояний $\text{Sb}-\text{C}$ в соединениях **281–283** составляют 2,111(3); 2,202(9); 2,110(8) Å соответственно. Терминальные связи $\text{Sb}-\text{O}$ длиннее, чем связи $\text{Sb}-\text{O}$ с мостиковым атомом кислорода. Организация молекул в кристаллах соединений обусловлена водородными связями с участием атомов фтора $\text{H}\cdots\text{F}$ 2,47–2,62 (**281**), 2,57 (**282**), 2,50–2,52 (**283**) Å, а также за счет $\text{CH}\cdots\pi$ взаимодействий колец арильных и ароксидных лигандов.

Представлен улучшенный путь к комплексам сурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{NSO})_2$, заключающийся в добавлении раствора тионилхлорида в ТГФ к жидкому аммиаку для получения аниона $[\text{NSO}]^-$ с последующим прибавлением к реакционной смеси соответствующего сухого дибромида триарилсурьмы при –78 °C [108]. Выход соответствующих комплексов $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{NSO})_2$ (**284**), $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{NSO})_2$ (**285**) и $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{NSO})_2$ (**286**) составлял 58–78 %.

Pd-катализируемое региоселективное C–H арилирование является полезным инструментом для химической модификации ароматических гетероциклов, а производные 2-арилбензофурана представляют интерес как биологически активные вещества. Показано, что реакция дифторидов триарилсурьмы с бензофуранами в аэробных условиях в 1,2-ДХЭ с использованием

5 мол. % Pd(OAc)₂ и 2 экв. CuCl₂ при 80 °С давал множество 2-арилбензофуранов с выходами от умеренных до высоких [109].

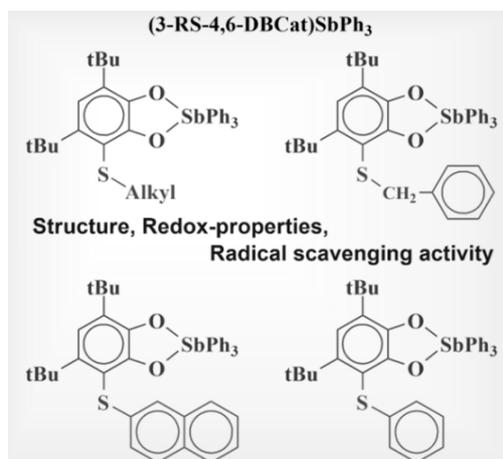


Реакция чувствительна к электронной природе заместителей в бензольном кольце дифторидов триарилсурьмы: электронодонорная группа показала более высокую реакционную способность, чем электроноакцепторная группа. Рентгеноструктурный анализ монокристалла дифторида *трис*(4-метилфенил)сурьмы (**287**) показал, что центральный атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную геометрию.

Весьма большим блоком представлены дигалогениды триарилсурьмы. Так, строение дихлорида трифенилсурьмы (**288**) изучено в работе [110]. При взаимодействии *трис*(3-фторфенил)сурьмы с хлором, бромом и иодом в бензоле получены дихлорид, дибромид и диодид *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**289–291**) [111]. Дихлорид и дибромид были также получены в реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с дигалогенидами меди в ацетоне. Дифторид *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**292**) получен по реакции обмена из дихлорида *трис*(3-фторфенил)сурьмы и фтористого натрия. По данным РСА, центросимметричные молекулы дихлорида и дибромиды и четыре типа кристаллографически независимых молекул диодида имеют конфигурацию тригональной пирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

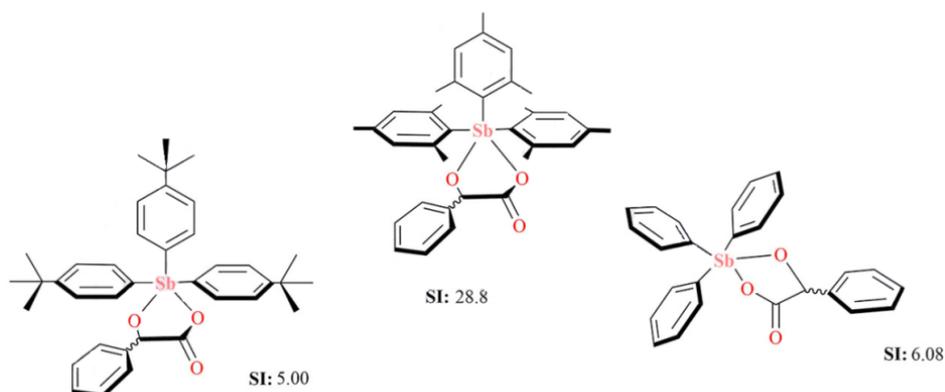
Взаимодействием дибромиды *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы и фторида натрия в водно-ацетоновом растворе получен с выходом 92 % дифторид *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы (**293**), кристаллизующийся из смеси ацетонитрил–октан [112]. По данным РСА, кристаллы **293** жёлто-коричневого цвета имеют мало искажённую тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами галогена. Длины связей Sb–С равны 2,09(4); 2,08(5) и 2,06(4) Å, валентные углы CSbC составляют 116,99(2); 122,05(2); 120,86(1)°. Значения длин связей Sb–F равны 1,995(3) и 1,936(3). Атомы кислорода метокси-групп координируются на атом металла [внутримолекулярные расстояния Sb⋯OMe 3,25(5); 3,04(3) и 3,11(5) Å]. Валентные углы Sb⋯O (O(3)–Sb(1)–O(1), O(1)–Sb(1)–O(2), O(2)–Sb(1)–O(3)) равны 108,2(9), 114,4(7) и 115,3(9)° соответственно. Аксиальный угол FSbF равен 179,13(9)°, экваториальные углы имеют значения 114,78(3), 116,01(2) и 113,45(2)°.

Ряд 3-алкилтио/арилтиозамещенных 4,6-ди-*трет*-бутилкатехолатов трифенилсурьмы(V) типа (3-RS-4,6-DBCat)SbPh₃, где R = *n*-бутил (**294**), *n*-гексил (**295**), *n*-октил (**296**), циклопентил (**297**), циклогексил (**298**), бензил (**299**), фенил (**300**) и нафтил-2 (**301**), синтезировали из соответствующих тиоэфиров катехола и Ph₃SbBr₂ в присутствии основания [113]



Кристаллические структуры соединений **294**, **295**, **296** и **298** были определены с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Координационный полиэдр **294–296** лучше описать как тетрагональную пирамиду с разной степенью искажения, а **298** – как искаженную тригональную бипирамиду ($\tau = 0,014; 0,177; 0,26; 0,56$ соответственно).

Синтезирован и охарактеризован ряд циклометаллатов и двух *трис*-арильных комплексов Sb(V) с μ^2 -пероксомостиком, полученных из R/S-миндальной кислоты (= R/S-ManH₂) [114].



Строение циклометаллатов 1Sr/s, [Sb(*o*-тол)₃(ман)], 2Sr/s, [Sb(*m*-тол)₃(ман)], 4Sr/s, [Sb(*o*-PhOMe)₃(ман)], 5Sr/s, [Sb(Mes)₃(ман)] и 6Sr/s, [Sb(*p*-*tert*-BuPh)₃(ман)] подтверждено PCA. Комплексы 3Sr/s, [(Sb(*p*-тол)₃(манH)₂O₂)] в твердом состоянии содержат мостиковый анион O₂²⁻, но в растворе ДМСО превращаются в циклометаллаты с сопутствующим выделением H₂O₂ и образованием комплексов [Sb(*p*-тол)₃(ман)], 3Sr'/s'. Все комплексы прошли первоначальное тестирование как против фибробластов человека, так и против промастигот *L. major* V121. Было обнаружено, что значения IC₅₀ находятся в диапазоне от 2,07 (6Sr) до >100 (4Sr) мкм и от 0,21 (5Ss) до >100 (4Ss) мкм для фибробластов и паразитов соответственно. Два комплекса оказались неэффективными, не проявляющими токсичности (4S/r). Несмотря на степень токсичности для млекопитающих, селективность большинства комплексов превышала SI, равный трем, и поэтому были оценены по их антиамастиготной активности. Отличная антиамастиготная активность наблюдалась для комплексов как при 10 мкм, так и при 5 мкм, с процентным значением заражения в диапазоне от 0,15 до 3,00 % для тех, которые тестировались при 10 мкм и 0,25–2,50 % для комплексов при 5 мкм.

В работе [115] описан синтез [*o*-MePhS(C₆H₄)SbPh₃]²⁺ (**302**) и [*o*-MePhS(C₆H₄)Sb(*p*-Tol)₃]²⁺ (**303**) – две дикатионные стибониево-сульфониевые бифункциональные кислоты Льюиса, полученные метилированием производных фенилтиоэфира [*o*-PhS(C₆H₄)SbPh₃]⁺ и [*o*-PhS(C₆H₄)Sb(*p*-Tol)₃]⁺ соответственно.

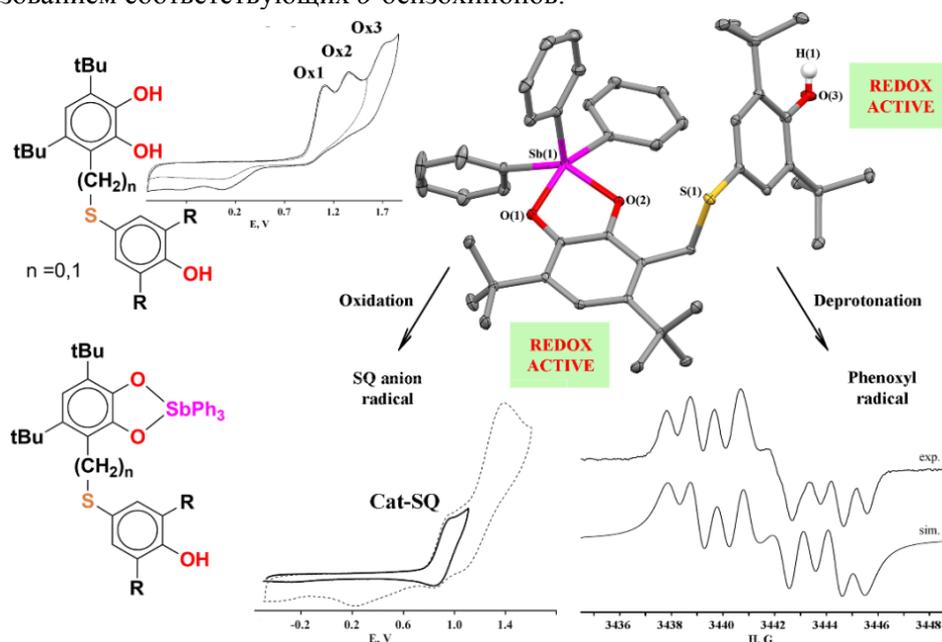


Оценка транспортных свойств хлор-анионов этих производных с использованием однослойных везикул ПОФХ, нагруженных хлоридом, показывает, что **303** можно использовать в качестве прехлорофора, который легко активируется восстановлением сульфониового фрагмента. Эта активация, которая наблюдалась в водном растворе, также может осуществляться *in situ* в присутствии однослойных везикул ПОФС, нагруженных хлоридом.

В работе [116] сообщается о энантиоселективном переносном гидрировании бензоксазинов, катализируемом новой хиральной парой катион/анион сурьмы. Ряд хиральных катализаторов пниктогена может быть получен из триарилстибина с легкодоступными аналогами миндальной

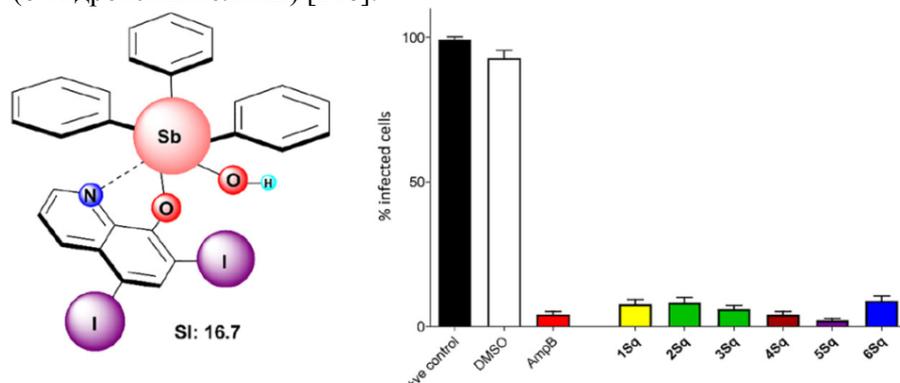
кислоты, и катализатор демонстрирует замечательную эффективность энантиоконтроля даже при загрузке 0,05 мол. %.

Новые полифункциональные пространственно затрудненные 3,5-ди-трет-бутилкатехолы с дополнительной фенольной группой в шестом положении, соединенной мостиковым атомом серы – (6-(CH₂-S-tBu₂Phenol)-3,5-DBCat)H₂ (L1), (6-(S-tBu₂Фенол)-3,5-ДБКат)H₂ (L2) и (6-(S-Фенол)-3,5-ДБКат)H₂ (L3) (3,5-ДБКат дианион 3,5-ди-трет-бутилкатехолат), – синтезированы и подробно охарактеризованы [117]. Реакция обмена катехолов L1 и L3 с дибромидом трифенилсурьмы(V) в присутствии триэтиламина приводит к соответствующим катехолатам трифенилсурьмы(V) (6-(CH₂-S-tBu₂Phenol)-3,5-DBCat)SbPh₃ (**304**) и (6-(S-Фенол)-3,5-ДБКат)SbPh₃ (**305**). Электрохимические свойства катехолов L1–L3 и катехолатов **304** и **305** исследовали методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическое окисление L1–L3 на первой стадии протекает с образованием соответствующих *o*-бензохионов.



Второй процесс представляет собой окисление фенольной части. Комплексы **304** и **305** значительно расширяют свои окислительно-восстановительные возможности за счет того, что могут выступать как донорами электронов за счет катехолатного металлоцикла, способного к последовательному окислению, так и донорами атомов водорода, образуя устойчивый феноксильный радикал.

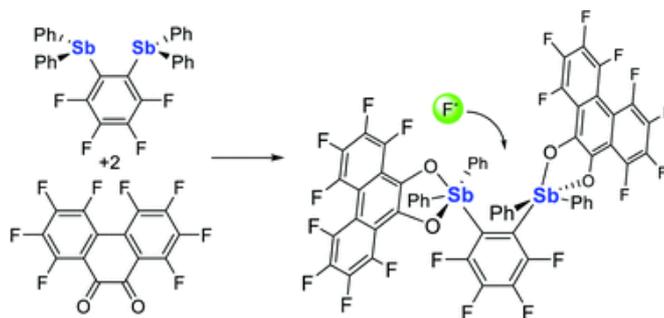
В поисках единой комбинации антилейшманиозных комплексов были синтезированы и охарактеризованы шесть гетероплетных сурьмаорганических гидроксидохинолинолатных комплексов общей формулы [SbPh₃(C₉H₄NORR')(OH)] (**306–312**), полученных из галогенидзамещенных хинолинолов (8-гидроксихинолины) [118].



Рентгеновская дифракция монокристаллов всех комплексов показывает общее искаженное шестикординатное октаэдрическое окружение с центральным атомом Sb(V), арильными груп-

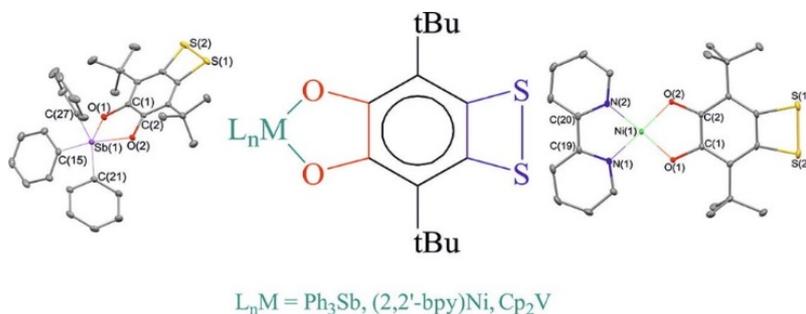
пами и атомом азота хинолинолатного лиганда, связанными в экваториальных плоскостях, с двумя атомами кислорода (гидроксил и хинолинолят) в аксиальной плоскости в почти линейной конфигурации. Комплексы показали превосходную антипромастиготную активность (IC50: 2,03–3,39 мкм) и различную цитотоксичность для млекопитающих (IC50: 12,7–46,9 мкм), что привело к диапазону индекса селективности 4,52–16,7. Все комплексы продемонстрировали превосходную антиамастиготную активность с диапазоном процента заражения от 2,25 до 9,00 %. Все комплексы работали значительно лучше, чем исходные хинолинолы и сопоставимые карбоксилатные комплексы $[\text{SbPh}_3(\text{O}_2\text{CRR}')_2]$, что указывает на синергетическую роль Sb(V) и хинолинольных фрагментов в повышении смертности паразитов. Два комплекса $[\text{SbPh}_3(\text{C}_9\text{H}_4\text{NOBr}_2)(\text{OH})]$, $[\text{SbPh}_3(\text{C}_9\text{H}_4\text{NOI}_2)(\text{OH})]$ обеспечивают идеальное сочетание высокой селективности и хорошей активности по отношению к лейшманиальным амастиготам.

В работе [119] сообщается о синтезе бидентатных кислот Льюиса на основе соединений сурьмы, имеющих в своем составе фрагмент $o\text{-C}_6\text{F}_4$.



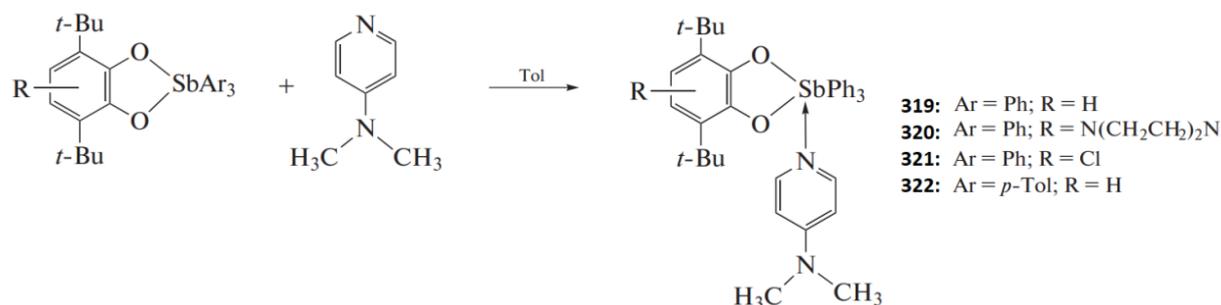
Эти соединения могут быть легко получены реакцией $o\text{-C}_6\text{F}_4(\text{SbPh}_2)_2$ с o -хлоранилом или октафторфенантра-9,10-хиноном с образованием соответствующих дистиборанов **313** и **314** общей формулы $o\text{-C}_6\text{F}_4(\text{SbPh}_2(\text{диолат}))_2$ с диолатом = тетрахлоркатехолат для **313** и октафторфенантрен-9,10-диолат для **314** соответственно. В то время как **313** очень плохо растворим, его аналог октафторфенантрен-9,10-диолата **314** легко растворяется в CH_2Cl_2 и быстро превращается в соответствующий фторид-хелатный комплекс $[\text{7-}\mu\text{-F}]^-$, который был выделен в виде соли $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$. В целом, экспериментальные результаты в сочетании с компьютерным анализом и расчетами сродства к анионам фтора показывают, что **313** является одним из самых сильных хелаторов анионов фтора на основе сурьмы, приготовленных на сегодняшний день. Другой примечательный аспект этой работы касается использования лиганда октафторфенантрен-9,10-диолата и его способности придавать благоприятные свойства растворимости и кислотности по Льюису.

Описан синтез катехолатных комплексов $(\text{ditCat})\text{SbPh}_3$ (**315**), $(\text{ditCat})\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})$ (**316**) и $(3,6\text{-tBu-ditCat})\text{VCp}_2$ (**317**), содержащих аннелированный дитиетовый цикл бифункционального o -хинона, аннелированного дитиетовым кольцом (ditQ) с SbPh_3 , $(2,2'\text{-bpy})\text{Ni}(\text{CO})_2$ и VCp_2 соответственно [120].



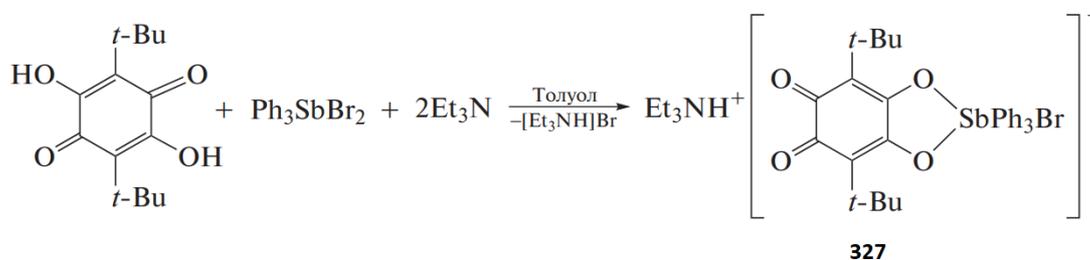
Структура комплекса **315** подтверждена рентгеноструктурным анализом. Отметим, что комплекс **315** в толуоле обратимо связывает молекулярный кислород с образованием спироэндопероксида $(3,6\text{-tBu-ditCat})\text{SbPh}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**318**).

Получен ряд катехолатных комплексов триарилсурьмы(V) с p -диметиламинопиридином и p -цианопиридином общего вида $[(\text{Cat})\text{SbAr}_3(p\text{-Me}_2\text{N-Py})]$ (**319–322**) и $[(\text{Cat})\text{SbAr}_3(p\text{-CN-Py})]$ (комплексы **323–326**) и изучены их молекулярное строение и электрохимические свойства [121].

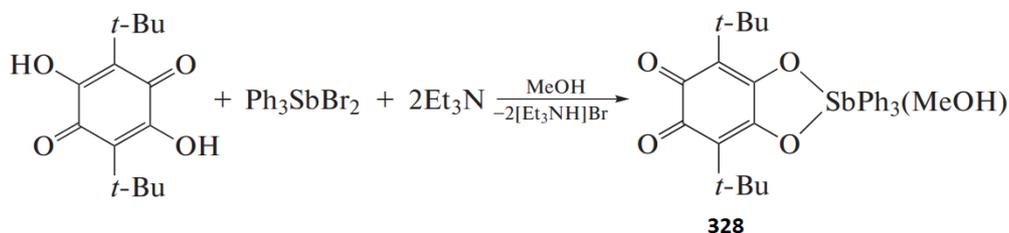


В качестве редокс-активного лиганда использованы 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинон, 4,5-пиперазин-1,4-диил-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинон, 4,5-дихлор-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинон. Молекулярное строение ряда комплексов в кристаллическом состоянии установлено методом РСА. Все комплексы имеют искаженное октаэдрическое строение, дополнительный нейтральный пиридиновый лиганд занимает одно из апикальных положений.

2,5-Дигидрокси-3,6-ди-*tert*-бутил-*n*-бензохинон (QtBuDiol) взаимодействует с Ph₃SbBr₂ в толуоле в присутствии триэтиламина с образованием ионного комплексного соединения [Et₃NH]⁺[(Dionet-BuDiolate)SbPh₃Br]⁻ (**327**) [122].

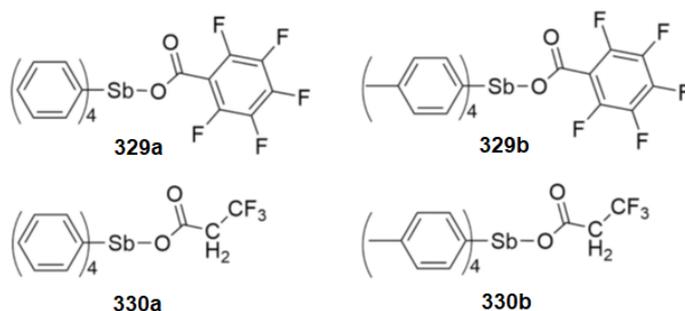


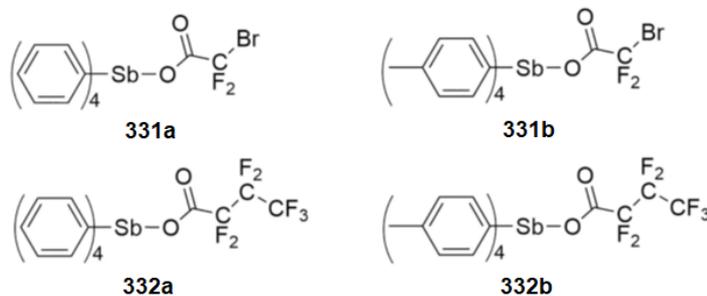
Данная реакция в среде метанола приводит к полному вытеснению бромид ионов из координационной сферы сурьмы с образованием соответствующего 1,2-диолат трифенилсурьмы(V) (Dionet-BuDiolate)SbPh₃ · MeOH (**328**).



Молекулярное строение комплексов установлено методом РСА. В обоих комплексах наблюдается хиноидный тип распределения связей в шестичленном углеродном цикле и двойные связи С=О в фрагментах Ph₃SbO₂C₆(*t*-Bu)₂O₂. Формально комплексы можно рассматривать как производные 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с металлоорганическим фрагментом Ph₃SbO₂ в положениях 4 и 5 хинонового кольца.

Восемь карбоксилатов тетраарилсурьмы общей формулы Ar₄SbOC(O)R с Ar = Ph (*a*), *p*-Tol (*b*), R = C₆F₅ (**329**), CH₂CF₃ (**330**), CF₂Br (**331**), CF₂CF₂CF₃ (**332**) синтезированы и охарактеризованы [123].

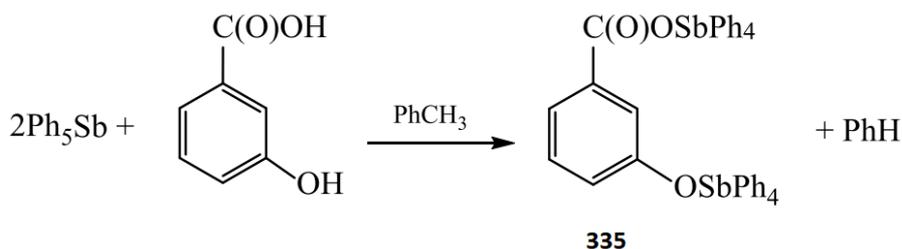




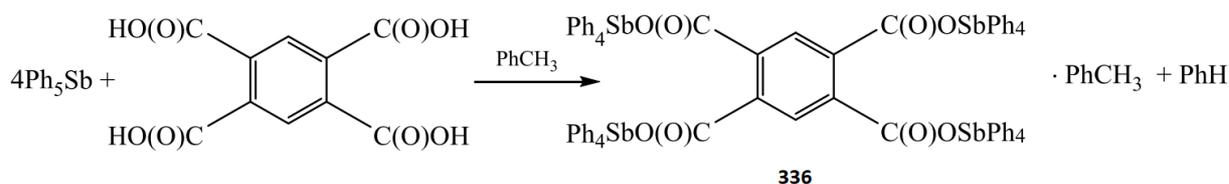
Все структуры были аналитически охарактеризованы с помощью FT-IR, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Ранее синтезированные структуры также были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции, и их твердотельные структуры имели типичную тригонально-бипирамидальную геометрию с центральным атомом сурьмы с карбоксильным атомом кислорода и одним из атомов углерода арильной группы, занимающим аксиальное положение с остальными тремя арильными группами в экваториальной плоскости. Все комплексы были проверены на их антилейшманиальную активность и цитотоксичность по отношению к макрофагам млекопитающих. Было замечено, что аналоги тетрафенилсурьмы гораздо более эффективны по сравнению с комплексами тетра(*n*-толил)сурьмы со значениями IC_{50} в диапазонах 2,90–7,75 мкм и 64,97–124,71 мкм соответственно для промастиготного анализа и 70,87–76,28 мкм, 9,08–10,18 мкм для макрофагов. Интересно, что кривая доза – реакция для карбоксилатов тетрафенилсурьмы представляет собой стандартную сигмовидную кривую, в то время как для всех тетра-*n*-толильных комплексов сурьмы наблюдается необычная перевернутая U-образная форма, что свидетельствует о том, что они эффективны только в малых дозах. Все карбоксилаты тетрафенилсурьмы были оценены на предмет их антимастиготной активности и показали многообещающие результаты: 1,00 % \pm 1,44 (1a), 5,25 % \pm 1,72 (2a), 20,75 % \pm 8,46 (3a), 5,75 % \pm 1,62 (4a) при 10 мкм.

Метакрилат тетрафенилсурьмы (**333**) и кротонат тетрафенилсурьмы (**334**) получены действием кислот на Ph_5Sb либо на Ph_4SbBr в присутствии Et_2NH [124]. По данным РСА оба соединения представляют собой искаженные тетрагонально-пирамидальные комплексы. Полимеризацией стирола с добавками $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ и $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ синтезирован прозрачный сурьмасодержащий полистирол, растворимый в хлороформе, дихлорметане, ТГФ.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой в диоксане при нагревании протекает с участием карбоксильной и гидроксильной групп с образованием 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы (**335**) [125].



1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая кислота в реакции с пентафенилсурьмой проявляет себя как полифункциональное соединение и образует тетраядерный комплекс – 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат *тетракис*(тетрафенилсурьмы) (**336**).



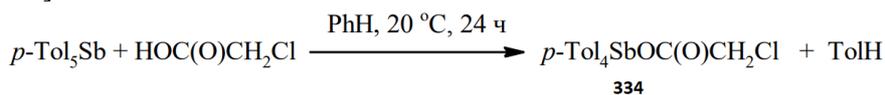
Особенности строения синтезированных соединений установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействием пентаарилсурьмы Ar_5Sb ($Ar = Ph, 4-MeC_6H_4$) с фторсодержащими карбоновыми кислотами получены карбоксилаты тетраарилсурьмы $Ph_4SbOC(O)R$ ($R = CF_2Br$ **337**, $CF_2CF_2CF_3$ **338**), $(4-MeC_6H_4)_4SbOC(O)CF_2CF_3$ **339** и $(4-MeC_6H_4)_4SbOC(O)CF_2CF_2CF_3$ **340** [126]. Несмотря на избыточное количество карбоновой кислоты в реакционной смеси, сольваты карбоксилатов тетраарилсурьмы $Ar_4SbOC(O)R \cdot HOOC(O)R$ с ней не образуются. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в соединениях **337–340** атомы Sb имеют координацию искаженной в разной степени тригональной бипирамиды. Кристаллы **339** и **340** содержат по два типа кристаллографически независимых молекул. Аксиальные углы CSbO в **337**, **338**, **339**, **340** равны $175,32(14)^\circ$, $178,87(8)^\circ$, $178,56(13)^\circ$ и $178,33(10)^\circ$, $178,16(13)^\circ$ и $179,58(15)^\circ$ соответственно. Внутримолекулярные расстояния $Sb \cdots O$ с карбонильным атомом кислорода составляют $3,506(4) \text{ \AA}$ (**337**), $3,517(6) \text{ \AA}$ (**338**), $3,565(6) \text{ \AA}$ (**339**), $3,527(6) \text{ \AA}$ (**340**). Вторые карбонильные атомы кислорода в кристаллах **339** и **340** не участвуют в координации с центральным атомом металла.

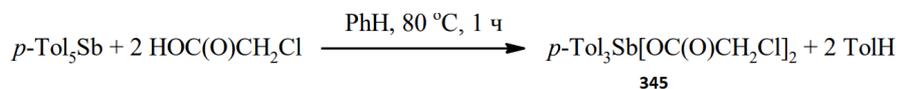
Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной и 2,3,4,5,6-пентафторбензойной кислотами в бензоле получены с выходом до 98 % 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы (**341**) и 2,3,4,5,6-пентафторбензоат тетрафенилсурьмы (**342**), которые также были синтезированы по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и дикарбоксилатов трифенилсурьмы [127]. Соединения идентифицированы методом РСА. Показано, что атомы сурьмы в соединениях **341**, **342** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных позициях. Согласно данным РСА, аксиальные углы OSbO несколько различаются и составляют $177,90(5)^\circ$ в **341** и $179,00(5)^\circ$ в **342**. Расстояния $Sb-C_{экв}$ в соединениях **341** и **342** составляют $2,116(2)$; $2,119(2)$; $2,118(2)$ и $2,1073(17)$; $2,1158(18)$; $2,1152(19) \text{ \AA}$ соответственно, что значительно короче длин связей $Sb-C_{акс}$ ($2,169(2)$ и $2,1617(19) \text{ \AA}$). Организация молекул в кристаллах соединений обусловлена водородными связями и $CN \cdots \pi$ -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов. Основным отличием структур **341** и **342** являются различные длины связей $Sb-O$ ($2,2864(18)$ и $2,3168(18) \text{ \AA}$), что обусловлено увеличением электроотрицательности карбоксильного лиганда в **342**, вызванного присутствием пяти электроотрицательных атомов фтора в бензоатном заместителе.

По реакции замещения между пентафенилсурьмой и пентафторпропионой кислотой и по реакции перераспределению лигандов между пентафенилсурьмой и *бис*(пентафторпропионатом) трифенилсурьмы получен пентафторпропионат тетрафенилсурьмы (**343**) [128]. По данным РСА, атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатного и атомом углерода фенильного лигандов в апикальных положениях. Аксиальный угол CSbO составляет $178,19(1)^\circ$, сумма экваториальных углов CSbC равна $355,78(14)^\circ$. Среднее значение длин связей $Sb-C_{экв}$ составляет $2,129(4) \text{ \AA}$, при этом длина связи $Sb-C_{акс}$ сопоставима с экваториальными и имеет значение $2,124(3) \text{ \AA}$. Расстояние $Sb-O$ составляет $2,325(3) \text{ \AA}$. Характерной особенностью всех карбоксилатов тетраарилсурьмы является наличие внутримолекулярного контакта атома сурьмы с карбонильным атомом кислорода. Данное расстояние $Sb \cdots O=C$ составляет $3,492(5) \text{ \AA}$. Это взаимодействие приводит к увеличению одного из экваториальных углов, расположенного со стороны внутримолекулярного контакта, до $122,67(14)^\circ$. Организация молекул в кристалле обусловлена водородными связями с участием карбонильного атома кислорода.

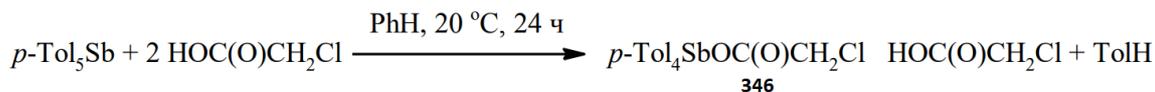
Хлорацетат тетра(*пара*-толил)сурьмы $p-Tol_4SbOC(O)CH_2Cl$ (**344**) синтезирован из эквивалентных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в бензоле при комнатной температуре [129].



Нагревание исходных реагентов при мольном соотношении 1:2 в кипящем бензоле (1 ч) приводит к образованию *бис*(хлорацетато)три(*пара*-толил)сурьмы $p-Tol_3Sb[OC(O)CH_2Cl]_2$ (**345**).



При комнатной температуре реакция протекает с образованием аддукта хлорацетата тетра(*para*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HOOC(O)CH}_2\text{Cl}$ (**346**).



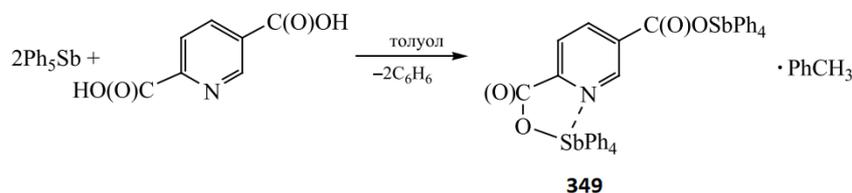
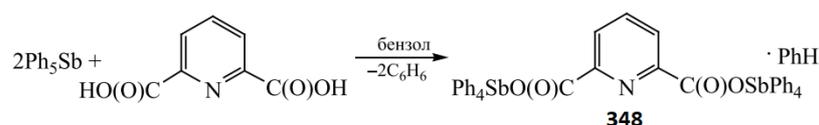
По данным РСА расстояния Sb–O составляют 2,2613(18) Å для **344**, 2,151(4) и 2,160(4) Å для **345** и 2,405(9) Å для **346**. Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,110(2)–2,128(2) Å для **344**, 2,107(5)–2,112(5) Å для **345**, 2,060(8)–2,205(9) Å для **346**). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа C=O⋯H (2,68–2,68 Å для **344**, 2,56–2,63 Å для **345**, 2,23–2,71 Å для **346**). В кристаллах **344** и **346** присутствуют межмолекулярные контакты Cl⋯H (2,87–2,88 Å и 2,80–2,89 Å).

Взаимодействием пента(*para*-толил)сурьмы с ферроценкарбоновой кислотой в бензоле (нагревание при 80 °C в течение 15 минут) получен ферроценкарбоксилат тетра(*para*-толил)сурьмы $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{SbOC(O)C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ (**347**) [130]. Комплекс **347** охарактеризован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре **347** присутствуют полосы, характеризующие колебания связей Sb–C, Sb–O, CO₂-группы и ферроценового фрагмента. По данным рентгеноструктурного анализа в молекуле кристалла **347** координация атома сурьмы искаженная октаэдрическая вследствие того, что карбоксилатный лиганд является бидентатным хелатирующим. Диагональные углы в октаэдре составляют 147,5(2); 156,7(2); 167,0(2)°. Расстояния Sb–O(1) и Sb–O(2) равны 2,475(6) и 2,313(5) Å, связи Sb–C существенно различаются (2,114(6); 2,142(6), 2,152(6); 2,168(6) Å). Структурная организация кристалла обусловлена в основном взаимодействиями C–H⋯π-типа.

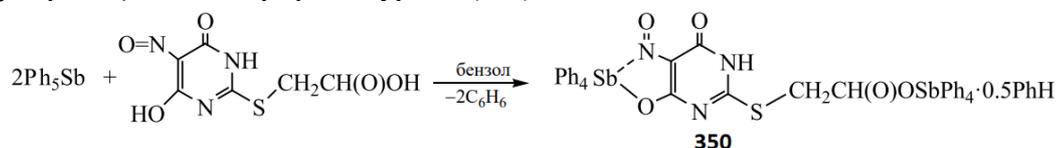
Соединения сурьмы, содержащие четыре связи Sb–C

В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы Ar₄SbX (где X – электроотрицательный лиганд) лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Таким способом получены ароксиды, оксиматы, β-дикетонаты и карбоксилаты тетрафенил- и тетра(*para*-толил)сурьмы [124, 131–135].

В реакциях с пентафенилсурьмой такие полифункциональные карбоновые кислоты, как пиридин-2,6- и 2,5-дикарбоновые кислоты, проявляют себя как бифункциональные соединения, образуя пиридин-2,6- и 2,5-дикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (**348** и **349** соответственно) [136].

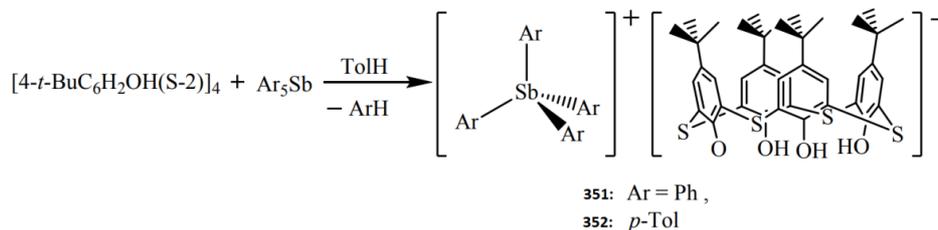


При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2-[(6-гидрокси-5-нитрозо-4(3*H*)-оксопиримидин-2-ил)сульфанил]уксусной кислотой с участием карбоксильной группы и гидроксильной группы в пиридиноловом кольце образуется 2-[[5-нитрозо-4(3*H*)-оксо-6-(тетрафенилстибоксипиримидин-2-ил)-сульфанил]ацетат тетрафенилсурьмы (**350**).



Особенности строения синтезированных соединений установлены методом РСА.

Пентафенилсурьма и пента(*para*-толил)сурьма реагируют с каликсареном [4-*t*-BuC₆H₂OH(S-2)]₄ (CArH) с отщеплением арена и образованием ионных продуктов [Ph₄Sb]⁺ [CAr]⁻·TolH (**351**), [p-Tol₄Sb]⁺ [CAr]⁻·H₂O (**352**) с выходом до 96 % [137].



Соединения идентифицированы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, соединения 1 и 2 представляют собой ионные комплексы с сольватными молекулами толуола (**351**) и воды (**352**). Катион имеет тетраэдрическую координацию атома сурьмы с арильными лигандами в вершинах полиэдра, анион представлен депротонированной формой *p-трет*-бутилтиакаликс[4]арена. Три *трет*-бутильные группы, фенильное кольцо и сольватированный толуол в структуре соединения **351** и два *трет*-бутильных фрагмента в структуре соединения **352** разупорядочены по двум позициям. Тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионах соединений **351** и **352** искажена в незначительной степени. Углы CSbC отклоняются от теоретического значения и варьируются в пределах 106,0(4)–117,7(4)° (**351**), 105,75(15)–112,84(15)° (**352**). Среднее значение длин связей Sb–C составляет 2,101(3) и 2,106(4) Å в структурах **351** и **352** соответственно. Анион [CAr] находится в конформации конуса, верхний обод которого представлен *трет*-бутильными группами в *para*-положении, а нижний – гидроксигруппами, одна из которых депротонирована. Длина одной связи C_{Ar}–O (1,318(4) (**351**) и 1,326(4) (**352**) Å) меньше среднего значения длин связей C_{Ar}–OH (1,338(4) (**351**) и 1,343(4) (**352**) Å), что свидетельствует о повышении ее кратности и локализации отрицательного заряда именно на этом атоме кислорода. При этом протоны образуют внутримолекулярные водородные связи с соседним атомом кислорода. Расстояния H···O составляют 2,16; 1,69; 1,77 Å в **351** и 1,92; 1,79; 1,76 Å в **352**. Двугранные углы между противоположными феноксидными кольцами составляют 60,64 и 87,07° (**351**) и 83,85 и 80,42° (**352**), что указывает на менее симметричный анион в структуре **351**, чем в **352**. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием водородных связей между ионами с участием атомов кислорода и серы, а также CH···π-взаимодействий, при этом ионы в кристалле соединения **351** образуют цепочки, а в кристалле соединения **352** – слои.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и камфора-10-сульфоновой кислоты в бензоле получен и структурно охарактеризован сольват камфора-10-сульфоната тетрафенилсурьмы с бензолом Ph₄SbOSO₂C₁₀H₁₅O·[Ph₄Sb]⁺[OSO₂C₁₀H₁₅O]⁻·2PhH (**353**) [138]. По данным рентгеноструктурного анализа, в кристалле присутствуют молекулы аренсульфоната тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO 178,1(5), расстояние Sb–O составляет 2,495(12) Å), наряду с тетраэдрическими катионами тетрафенилстибония, камфора-10-сульфонатными анионами и сольватными молекулами бензола. Длины связей Sb–C и S–O в молекуле **353** изменяются в интервалах 2,071(18)–2,124(17) Å и 1,449(13)–1,485(12) Å. Тетраэдрические катионы тетрафенилстибония несколько искажены [CSbC 99,0(6)°–119,0(6)°, расстояния Sb–C равны 2,088(14)–2,175(17) Å], длины связей S–O в анионах составляют 1,425(13)–1,476(11) Å. Структурная организация в кристалле **353** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа S=O···H–C (2,34–2,68 Å).

Сходными геометрическими характеристиками обладает полученный из эквимольных количеств пентафенилсурьмы и 1-нафталинсульфоновой кислоты в бензоле гидрат 1-нафталинсульфоната тетрафенилсурьмы Ph₄SbOSO₂Naft-1·H₂O (**354**) [139]. По данным РСА, атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (угол CSbO 172,3(6)°, расстояние Sb···O составляет 2,84(1) Å). Длины связей Sb–C и S–O в **354** изменяются в узком интервале значений (2,000(13)–2,132(13) Å

и 1,441(4)–1,456(4) Å. Структурная организация в кристалле **354** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа S=O⋯H–C 2,50–2,71 Å.

В полученном по этой же схеме сольвате 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*para*-толил)сурьмы с ацетоном $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot 2,4 \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ (**355**) по данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию (CSbC 99,85(9)–123,74(9)°) [140], однако присутствует координация одного из атомов кислорода сульфогруппы с центральным атомом металла (расстояние Sb⋯O составляет 2,814(4) Å), поэтому правильнее считать координацию центрального атома металла тригонально-бипирамидальной (аксиальный угол O(1)Sb(1)C(11) 172,78(8)°, экваториальные углы составляют 123,74(8), 114,60(8), 102,92(8)°). Длины связей Sb–C в **355** изменяются в узком интервале значений (2,091(2)–2,111(2) Å). Структурная организация в кристалле **355** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O⋯H–C 2,25–2,69 Å.

Взаимодействием пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы с 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получены с выходом до 90 % (2-карбокситетрафенилсульфонаты тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**356**) и тетрафенилстибония $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**357**) [141]. Соединения **356** и **357** были также синтезированы из хлоридов тетрафенилфосфония, -стибония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом до 89 %. Комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа. Представляют собой бесцветные кристаллы с т. пл. 202 °C (**356**) и 160 °C (**357**), растворимые в аренах и полярных растворителях.

Аренсульфонаты тетраарилсурьмы можно получать по реакции обмена. Так, взаимодействием хлорида тетра(*para*-толил)стибония $p\text{-Tol}_4\text{SbCl}$ (**358**) с бензолсульфоновой кислотой в воде синтезирован бензолсульфонат тетра(*para*-толил)стибония $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{Ph}$ (**359**) [142]. По данным РСА, хлорид тетра(*para*-толил)стибония $p\text{-Tol}_4\text{SbCl}$ (**358**) имеет молекулярное строение с искаженной тригонально-бипирамидальной координацией атома сурьмы (углы CSbC варьируются в пределах 96,12(8)–124,83(8)°, аксиальный угол CSbCl составляет 174,91(6)°, расстояния Sb–C и Sb–Cl составляют 2,107(2)–2,170(2) и 2,7230(13) Å). Аналогичное строение имеет бензолсульфонат тетра(*para*-толил)стибония $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{Ph}$ (**359**), в котором аксиальный угол CSbO составляет 176,44(13)°, а расстояния Sb–C и Sb–O составляют 2,105(4)–2,150(4) и 2,409(3) Å.

Гексабромоплатинаты органилтрифенилфосфония и -стибония синтезированы при взаимодействии гексабромоплатината калия с бромидом органилтрифенилфосфония в ацетонитриле или воде [143]. Комплексы $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ (**360**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtBr}_6]$ (**361**) получены перекристаллизацией из диметилсульфоксида; комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO}-S)]$ (**362**), $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{Et}_2\text{SO}-O]_2[\text{PtBr}_6]$ (**363**) – перекристаллизацией гексабромоплатинатов бензилтрифенилфосфония и тетрафенилстибония из диэтилсульфоксида. По данным рентгеноструктурных исследований атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, атомы сурьмы – искаженную тригонально-бипирамидальную координацию за счет взаимодействия Sb⋯O=SEt₂.

Взаимодействием дицианоидиодаурата калия с галогенидами тетра(*para*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония в водном растворе синтезированы кристаллические комплексы золота красного цвета $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**364**), $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**365**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**366**), строение которых установлено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА [144]. Катионы тетра(*para*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Дицианоидиодауратные анионы имеют плоское строение с квадратной координацией атома золота. Образование пространственной сетки кристаллов обусловлено слабыми водородными связями CN⋯H–C между катионами и анионами (2,39; 2,59 Å в **364**; 2,70; 2,48; 2,52; 2,68 Å в **365** и 2,73; 2,50; 2,67; 2,44 Å в **366**).

При кристаллизации продуктов реакций пентафенилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой и пента(*para*-толил)сурьмы с бромоводородной кислотой из смеси бензол – октан на воздухе наряду с целевыми продуктами – 2,4-динитробензолсульфонатом тетрафенилсурьмы и бромидом тетра(*para*-толил)сурьмы – выделены новые ионные комплексы сурьмы с трехкоординированным атомом углерода в катионе $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot 2,4]^- \cdot 3\text{PhH}$ (**367**) и $[(p\text{-Tol}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+\text{Br}^-$ (**368**) [145]. Катионы имеют практически плоские центральные фрагменты CO₃Sb₃. Углы ОСО и COSb близки к 120°, связи С–О изменяются в интервале

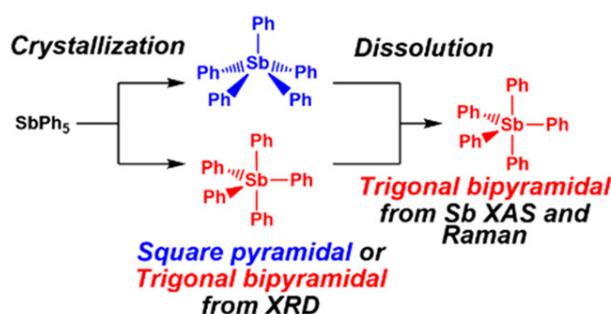
1,277(4)–1,290(3) Å, расстояния Sb–O (2,266(2)–2,299(2) Å). Установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия целевых продуктов указанных реакций с карбонатами бис(тетраарилсурьмы), которые также образуются в условиях реакций из пентаарилсурьмы и углекислого газа воздуха.

В работе [146] сообщается о энантиоселективном переносном гидрировании бензоксазинов, катализируемом новой хиральной парой катион/анион сурьмы.



Ряд хиральных катализаторов пниктогена может быть быстро получен из триарилстибина с легкодоступными аналогами миндальной кислоты, и катализатор демонстрирует замечательную эффективность энантиоконтроля даже при загрузке 0,05 мол. %. Кроме того, свойства катализатора и понимание механизма были исследованы с помощью исследований нелинейных эффектов и ^1H ЯМР.

Пентафенилсурьма ранее кристаллизовалась либо в квадратно-пирамидальной, либо в тригонально-бипирамидальной геометрии. Исследование структуры SbPh_5 в растворенном состоянии позволило заключить, что в растворе пентафенилсурьма сохраняет квадратно-пирамидальную геометрию. Этот факт, несовместимый с VSEPR геометрией, которую также принимает BiPh_5 в твердом состоянии, контрастирует с тригонально-бипирамидальной геометрией PPh_5 и AsPh_5 . В работе [147] представлены кристаллографические, спектроскопические и расчетные данные, показывающие, что SbPh_5 фактически принимает в растворе тригонально-бипирамидальную геометрию, соответствующую VSEPR.



Отмечено, что данные дифракции высокого разрешения позволяют пересмотреть τ для не-сольватированной SbPh_5 до 0,216.

Отметим, что в работах [148, 149], проводимых по этой теме параллельно в лаборатории рентгеноструктурного анализа Южно-Уральского государственного университета, установлено, что молекулы пентафенилсурьмы, пента(*para*-толил)сурьмы и их сольватов с бензолом, диоксаном, тетрагидрофураном и ксилолом имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию.

Таким образом, исследования в области строения сурьмаорганических соединений представляют значительный интерес для многих химиков, что подтверждается также и обнаруженными недавно фактами при изучении структур необычных соединений сурьмы, таких как [*p*- To_4Sb] $\{[\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{Li}\}$ (**369**) [150] и $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2\cdot\text{PhH}$ (**370**) [151].

Список источников

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
3. Gericke R., Wagler J. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6359. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00466.
4. Helling C., Wölper C., Cutsail G.E. et al. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 26. P. 13390. DOI: 10.1002/chem.202001739.
5. Helling C., Haak J., Wölper C. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 5124. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00251.
6. Deka R., Sarkar A., Gupta A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 22. P. 2143. DOI: 10.1002/ejic.202000094.
7. Musongong J.T., Otang M.E., Mash B.L. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 6341. DOI: 10.1039/d0dt01163k.
8. Philipp M.S.M., Krahfuss M.J., Radacki K., Radius U. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 38. P. 4007. DOI: 10.1002/ejic.202100632.
9. Ritter C., Michel N., Rinow A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 21. P. 2514. DOI: 10.1002/ejic.202100303.
10. Helling C., Wölper C., Schulz S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 4225. DOI: 10.1002/ejic.202000747.
11. Weinert H.M., Wölper C., Schulz S. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 3775. DOI: 10.1039/D2SC00314G.
12. Ugandhar U., Navaneetha T., Ali J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6689. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03238.
13. Inaba R., Oka K., Iwami T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 7318. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00158.
14. Siddiqui M.M., Sarkar S.K., Nazish M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 1301. DOI: 10.1021/jacs.0c12084.
15. Sharma D., Balasubramaniam S., Kumar S. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 8889. DOI: 10.1039/D1CC03038H.
16. Li N., Fan Q., Xu L. et al. // Mol. Catal. 2021. V. 511. P. 111727. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111727.
17. Suteu R., Rat C.I., Silvestru C. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. e5393. DOI: 10.1002/aoc.5393.
18. Kumar G.R., Yang M., Zhou B., Gabbai F.P. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 66. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.021.
19. Zhou C., Lei J., Liu Y. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. e5881. DOI: 10.1002/aoc.5881.
20. Coughlin O., Krämer T., Benjamin S.L. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1726. DOI: 10.1039/D0DT00024H.
21. Kořenková I.M., Kremláček I.V., Hejda M. et al. // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 1144. DOI: 10.1002/chem.201904953.
22. Ritter C., Bergunde J., Weigend F., Hänisch C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. Bd. 647. S. 1830. DOI: 10.1002/zaac.202100214.
23. Walley J.E., Warring L.S., Kertész E. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 4733. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03683.
24. Ritter C., Weigend F., Hänisch C. // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 8536. DOI: 10.1002/chem.202002279.
25. Krüger J., Haak J., Wölper C. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 5878. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00249.
26. Nag E., Kulkarni A., Gorantla S.M.N.V.T. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 1791. DOI: 10.1039/D1DT03398K.
27. Dunaj T., Dollberg K., von Hänisch C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 7551. DOI: 10.1039/D2DT00472K.

28. Bujak M., Stammer H.-G., Vishnevskiy Y.V., Mitzel N.W. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 70. DOI: 10.1039/D1CE01268A.
29. Fritzsche A.-M., Scholz S., Krasowska M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V.22.P. 10189. DOI: 10.1039/C9CP06924K.
30. Gini A., Paraja M., Galmés B. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 7086. DOI: 10.1039/D0SC02551H.
31. Egorova I., Zhidkov V., Zubakina I. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 907. P. 121077. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2019.121077.
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133.
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 361. DOI: 10.1134/S0036023621030153.
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Novikov A.S., Adonin S.A. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 14339. DOI: 10.1039/D0NJ02774J.
35. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Comm. 2022. V. 32. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035.
36. Tang N., Song X., Yang T. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 942. P. 12820. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121820.
37. Olaru M., Kegyes K.T., Rat C.I. // Rev. Roum. Chim. 2020. V. 65. P. 719. DOI: 10.33224/rch.2020.65.7-8.10.
38. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202.
39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1115. DOI: 10.1134/S0036023614100167.
40. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1073. DOI: 10.1134/S0036023612080128.
41. Gehlhaar A., Wölper C., Vight F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. e202100883. DOI: 10.1002/ejic.202100883.
42. Matsumura M., Matsushashi Y., Kawakubo M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 222. DOI: 10.3390/molecules26010222.
43. Murata Y., Kakusawa N., Arakawa Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 928. P. 121545. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121545.
44. Zhang D., Le L., Qiu R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 3104. DOI: 10.1002/anie.202011491.
45. García-Romero Á., Martín-Álvarez J.M., Miguel D. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 19206. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03004.
46. Sakabe M., Ooizumi A., Fujita W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 4373. DOI: 10.1002/ejic.202000795.
47. Waters J.E., Berger G., Peel A.J. et al. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 12036. DOI: 10.1002/chem.202101291.
48. Effendy Marchetti F., Di Nicola C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 534. P. 120825. DOI: 10.1016/j.ica.2022.120825.
49. Islam S., Hossain M.I., Karim M.M., Bhoumik N.C. // J. Chem. Cryst. 2022. V. 52. P. 17. DOI: 10.1007/s10870-021-00884-3.
50. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Изв. АН. Серия хим. 2021. № 10. С. 1946. EDN: LYGGTO.
51. Gericke R., Wagler J. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 18122. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02735.
52. Patty J.B., Havenridge S., Tietje-Mckinney D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 478. DOI: org/10.1021/jacs.1c10778.
53. Krüger J., Wölper C., Auer A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. e202100960. DOI: org/10.1002/ejic.202100960.
54. You D., Smith J.E., Sen S., Gabbai F.P. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4169. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00193.
55. Krüger J., Wölper C., Schulz S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 60. P. 3572.

DOI: 10.1002/anie.202013618.

56. Gangadharappa S.C., Maisuls I., Schwab D.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 21353. DOI: 10.1021/jacs.0c09467.

57. LiY.-Z., YuanZ.-R., GangulyR. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 942. P. 121817. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121817.

58. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Druzhkov N.O., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 952. P. 121994. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121994.

59. Helling C., Wölper C., Schulz S. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11835. DOI: .org/10.1039/D0DT01937B.

60. Lo Y.-H., Gabbai F.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. Bd. 646. S. 636. DOI: 10.1002/zaac.201900186.

61. Cairns K.R., Greenacre V.K., Grose L.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 912. P. 121176. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121176.

62. Ma T., Yang P., Dammann I. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 2978. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03322.

63. Plajer A.J., Crusius D., Jethwa R.B. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 2393. DOI: 10.1039/D0DT03732J.

64. Helling C., Cutsail G.E., Weinert H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 7561. DOI: 10.1002/anie.202000586.

65. Wächtler E., Gericke R., Block T. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 15541. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02615.

66. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 1. С. 21. DOI: 10.14529/chem210102.

67. Piesch M., Gabbai F.P., Scheer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. Bd. 647. S. 266. DOI: 10.1002/zaac.202000249.

68. Rodrigues R.R., Gabbai F.P. // Molecules. 2021. P. 1985. DOI: 10.3390/molecules26071985.

69. Smith J.E., Yang H., Gabbai F.P. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 3886. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00371.

70. Al Mamun Md.A., Rajbangshi S., Ghosh S. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 953. P. 122034. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122034.

71. Chupina A.V., Shayarov V., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1522. DOI: 10.1039/C9DT04043A.

72. Taylor W.V., Cashman B.K., Xie Z.-L. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 6733. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03366.

73. Wenger J.S., Wang X., Johnstone T.C. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16048. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02229.

74. Astaf'eva T.V., Rummyantsev R.V., Arsenyev M.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 958. P. 122190. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122190.

75. Domasevitch K.V., Senchuk G.A. // Acta Cryst., Sect. E: Cryst. Commun. 2021. V. 77. P. 1229. DOI: 10.1107/S2056989021011294.

76. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сопина Д.М. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 9. С. 1438. DOI: 10.31857/S0044460X21090158.

77. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X.

78. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156.

79. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066.

80. Шарутин В.В., Потемкин В.А., Ефремов А.Н. и др. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 707. EDN: KTJZZJ.

81. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC_id88696.

82. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.

83. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluorine Chem. 2020. V. 234. P. 109517. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109517.
84. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 22. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
85. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 907. DOI: 10.31857/S0044457X20070193.
86. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 9. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156.
87. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Фоминых А.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 136. DOI: 10.31857/S0044460X20010175.
88. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Comm. 2020. V. 30. P. 97. DOI: .org/10.1016/j.mencom.2020.01.032
89. Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem210101.
90. Хайбуллина О.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 1. С. 39. DOI: 10.14529/chem210104.
91. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 4. С. 26. DOI: 10.14529/chem220402.
92. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 4. С. 91. DOI: 10.14529/chem210407.
93. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 4. С. 101. DOI: 10.14529/chem210408.
94. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410.
95. Лобанова Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 2. С. 23. DOI: 10.14529/chem200203.
96. Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15. № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem230104.
97. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 120. DOI: 10.14529/chem220213.
98. Artem'eva E.V. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 1. С. 35. DOI: 10.14529/chem200104.
99. Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 4. С. 34. DOI: 10.14529/chem220403.
100. Сенчурин В.С., Филимонова Д.М., Хроменко В.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 3. С. 14. DOI: 10.14529/chem210302.
101. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 3. С. 16. DOI: 10.14529/chem220302.
102. Murgin A.L., Ovsetsina T.I., Maleeva A.I. et al. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. No. 3. P. 449. DOI: 10.1134/S1063774520030220.
103. Fukin G.K., Varanov E.V., Romyantsev R.V. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. P. 1841. DOI: 10.1007/s11224-020-01548-2.
104. Egalahewa S., Aprile A., Dutton J.L. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 7507. DOI: 10.1039/D0DT00777C.
105. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem220101.
106. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 45. DOI: 10.31857/S0132344X19120065.
107. Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem200201.
108. McGeachie L.J.R., Carpenter-Warren C.L., Cordes D.B. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. Bd. 646. S. 1795. DOI: 10.1002/zaac.202000238.
109. Kitamura Y., Murata Y., Iwai M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 97. DOI: 10.3390/molecules26010097.

110. *Yakubenko A.A., Puzyk A.M., Korostelev V.O. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 7882. DOI: 10.1039/D2CP00286H.
111. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 835. DOI: 10.31857/S0044460X21050127.
112. *Белов В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 1. С. 59. DOI: 10.14529/chem220107.
113. *Smolyaninov I.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Poddel'sky A.I.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 2171. DOI: 10.3390/molecules26082171.
114. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C.* // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 203. P. 110932. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110932.
115. *Park G., Gabbai F.P.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 10107. DOI: 10.1039/D0SC04417B.
116. *Zhang J., Wei J., Ding W.-Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 6382. DOI: 10.1021/jacs.1c02808.
117. *Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Smolyaninova S.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 1770. DOI: 10.3390/molecules25081770.
118. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 219. P. 111385. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111385.
119. *You D., Zhou B., Hirai M., Gabbai F.P.* // Org. Biomol. Chem. 2021. V. 19. P. 4949. DOI: 10.1039/D1OB00536G.
120. *Martyanov K.A., Kuropatov V.A., Rumyantsev R.V., Cherkasov V.K.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 528. P. 120604. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120604.
121. *Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Баранов Е.В., Поддельский А.И.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 466. DOI: 10.31857/S0132344X20060080.
122. *Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Фукин Г.К.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 340. DOI: 10.31857/S0132344X20050059.
123. *Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864.
124. *Гущин А.В., Малеева А.И., Кипелкин Е.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 227. DOI: 10.31857/S0044460X21020116.
125. *Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 12. С. 1927. DOI: 10.31857/S0044460X20120161.
126. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремова А.Н., Артемьева Е.В.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
127. *Ефремов А.Н.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 4. С. 51. DOI: 10.14529/chem200402.
128. *Ефремов А.Н.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 3. С. 67. DOI: 10.14529/chem200302.
129. *Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23. DOI: 10.14529/chem220303.
130. *Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 4. С. 63. DOI: 10.14529/chem210404.
131. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61. № 9. С. 1490. DOI: 10.1134/S0022476620090085.
132. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 482. DOI: 10.1134/S0036023620040178.
133. *Гришанина Е.К.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 44. DOI: 10.14529/chem220305.
134. *Сопина Д.М.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem220106.
135. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15. № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105.
136. *Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Петрова К.Ю.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127.
137. *Ефремов А.Н., Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105.

138. Красносельская В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 33. DOI: 10.14529/chem220204.
139. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 1. С. 24. DOI: 10.14529/chem220103.
140. Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 25. DOI: 10.14529/chem220203.
141. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304.
142. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406.
143. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 8. С. 1283. DOI: 10.31857/S0044460X20080168.
144. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 9. С. 554. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
145. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158.
146. Zhang J., Wei J., Ding W.-Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. No. 17. P. 6382. DOI: 10.1021/jacs.1c02808.
147. Lindquist-Kleissler B., Weng M., Le Magueres P. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. No. 12. P. 8566. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00496.
148. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202.
149. Шарутин В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem220201.
150. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201.
151. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301.

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

Статья поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

The article was submitted 27 October 2023.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЛЬВАТА БИС[3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТА] ТРИС(2-МЕТОКСИ)(5-БРОМ)ФЕНИЛСУРЬМЫ [C₆H₃(2-OMe)(5-Br)]₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ · PhH · ½ C₈H₁₈

Н.М. Тарасова[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] tarasovanm@susu.ru

Аннотация. Бис[3,5-динитробензоат] трис(2-метокси)(5-бром)фенилсурьмы (**1**) получен методом окислительного присоединения из 3,5-динитробензойной кислоты и триарилсурьмы в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире и выделен после перекристаллизации из смеси бензол-октан в виде кристаллосольвата с молекулами бензола и октана в кристаллической решетке. Строение сольвата **1** установлено с применением ИК-спектроскопии и метода рентгеноструктурного анализа (РСА). В ИК-спектре комплекса **1**, кроме полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям Sb-C, C_{Ar}-O-Me и карбонильных групп, присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C-Br (524 и 555 см⁻¹). Из данных РСА следует, что атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с карбоксилатными лигандами в аксиальном положении. Атом сурьмы и два атома кислорода не лежат на одной прямой и располагаются таким образом, что угол OSbO составляет 170,79°. Расстояния O...Sb (2,134(4) и 2,110(5) Å) близки к сумме ковалентных радиусов сурьмы и кислорода. Кроме того, согласно результатам РСА соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа P2₁/n. Структурная организация в кристалле формируется за счет коротких контактов атомов кислорода в составе нитрогрупп карбоксилатных лигандов с атомами углерода и брома арильных лигандов соседних молекул, а также водородных O...H (2,524–2,715 Å) связей. Кроме того, определенный вклад в формирование кристаллической структуры вносит π-π стекинг между ароматическими кольцами кристаллизационного бензола и метокси-бромфенильными лигандами. Ароматические кольца смещены относительно друг друга, и расстояние между ними составляет 3,367 Å. Согласно данным термоанализа сольвата **1** его температура плавления составляет 172,6 °С. Однако дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением соединения **1**, в связи с чем на ДСК кривой наблюдается экзотермический пик при 255,7 °С, соответствующий потере массы 31 % по данным ТГА. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2060562; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: синтез, дикарбоксилат трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, ДТА, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ соединения **1** и помощь в написании статьи.

Для цитирования: Тарасова Н.М. Синтез и строение сольвата бис[3,5-динитробензоата] трис(2-метокси)(5-бром)фенилсурьмы [C₆H₃(2-OMe)(5-Br)]₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ · PhH · ½ C₈H₁₈ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 54–62. DOI: 10.14529/chem240102

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIS(2-METOXY)(5-BROMO)PHENYLANTIMONY BIS[3,5-DINITROBENZOATE] SOLVATE
[C₆H₃(2-OMe)(5-Br)]₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ · PhH · ½ C₈H₁₈

N.M. Tarasova✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ tarasovanm@susu.ru

Abstract. Tris(2-methoxy)(5-bromo)phenylantimony bis[3,5-dinitrobenzoate] (**1**) was obtained from 3,5-dinitrobenzoic acid by oxidative addition to triarylantimony in the presence of tertiary butyl hydroperoxide in ether, and was isolated by recrystallization from a benzene-octane mixture in the form of a crystal solvate with benzene and octane molecules in its crystal lattice. The structure of solvate **1** was established by the IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). In the IR spectrum of complex **1**, in addition to the absorption bands related to the stretching vibrations of the Sb–C, C_{Ar}–O–Me, and carbonyl groups, there are bands corresponding to the stretching vibrations of the C–Br bonds (524 and 555 cm⁻¹). The X-ray diffraction data show that the antimony atoms in complex **1** have a distorted trigonal bipyramid coordination with carboxylate ligands in the axial position. The antimony atom and two oxygen atoms do not lie on the same straight line and are located in such a way that the OSbO angle is 170.79°. The O...Sb distances (2.134(4) and 2.110(5) Å) are close to the sum of the covalent radii of antimony and oxygen. In addition, according to the X-ray diffraction data, compound **1** crystallizes in the monoclinic crystal system, space group P2₁/n. The structural organization in the crystal is formed due to short contacts of oxygen atoms in the nitro groups of the carboxylate ligands with carbon and bromine atoms of the aryl ligands of neighboring molecules, as well as hydrogen O...H (2.524–2.715 Å) bonds. In addition, a certain contribution to the formation of the crystal structure is made by the π-π stacking between the aromatic rings of crystallization benzene and the methoxy-bromo-phenyl ligands. The aromatic rings are displaced in relation to each other and the distance between them is 3.367 Å. Melting point of solvate **1** is 172.6 °C, according to the thermal analysis data. However, further increase in temperature is accompanied by decomposition of compound **1**, and therefore an exothermic peak is observed on the DSC curve at 255.7 °C, corresponding to a mass loss of 31 % according to the TGA data. Complete tables of atom coordinates, bond lengths, and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2060562, deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)

Keywords: synthesis, tris(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony dicarboxylate, DTA, structural features, X-ray diffraction analysis

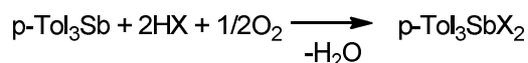
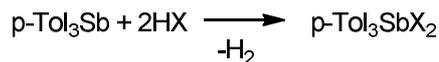
Acknowledgments. The author expresses deep gratitude to Professor V.V. Sharutin for the X-ray diffraction analysis of compound **1** and assistance in writing the article.

For citation: Tarasova N.M. Synthesis and structure of tris(2-methoxy)(5-bromo)phenylantimony bis[3,5-dinitrobenzoate] solvate [C₆H₃(2-OMe)(5-Br)]₃Sb[OC(O)C₆H₃(NO₂)_{2-3,5}]₂ · PhH · ½ C₈H₁₈. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):54–62. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240102

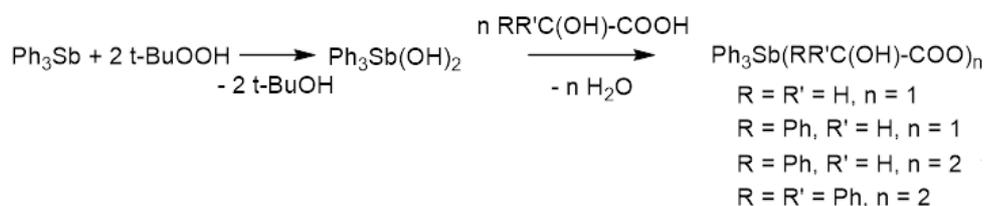
Введение

Интерес к синтезу новых соединений сурьмы во многом определяется расширяющимся потенциалом различных областей применения в практической деятельности: в фармацевтической промышленности, в качестве биоцидов, фунгицидов, а также реагентов в тонком органическом синтезе и компонентов каталитических систем при полимеризации, антиоксидантов и др. [1].

Известно, что взаимодействие три-*пара*-толилсурьмы с трифторуксусной, трихлоруксусной, йодуксусной, толуолсульфоновой кислотами (HX) в растворе толуола в присутствии или отсутствии кислорода воздуха приводит к образованию дикарбоксилатов триарилсурьмы по двум конкурирующим между собой направлениям с образованием производных пятивалентной сурьмы общей формулы p-Tol₃SbX₂ (X – остаток карбоновой кислоты) [2].



В основе другого эффективного способа синтеза соединений пятивалентной сурьмы лежит другая реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты HX и пероксида получают арильные производные пятивалентной сурьмы Ar_3SbX_2 . Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [3]. Именно по этой схеме были синтезированы *бис*-(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы [4], *бис*-(бромацетат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [5], *бис*-(2-нитробензоат) трифенилсурьмы [6], *бис*-(1-адамантанкарбоксилат) три-*м*-толилсурьмы [7], *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [8], дибензоат *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [9], *бис*-(2-метилбензоат) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [10], *бис*-(4-метилбензоат) *трис*-(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [11], *бис*-(2-нитробензоат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [12], *бис*-(хлорацетат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*-(бромацетат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*-(иодацетат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [13], *бис*-(4-нитрофенилацетат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*-(2-метоксибензоат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*-(фенилпропионат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [14], *бис*-(4-оксибензолсульфонат) трифенилсурьмы [15]. Серия α -гидроксикарбоксилатных комплексов трифенилсурьмы синтезирована по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, карбоновой кислоты и гидроперекиси третичного бутила [16].

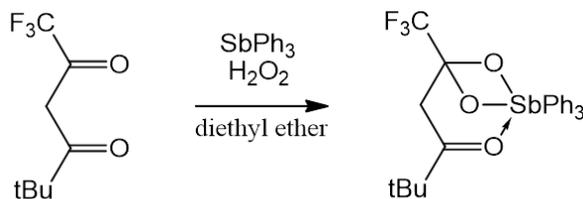


Отметим, что, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в *орто*-фталевой кислоте, ее взаимодействие с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода протекает по классической схеме реакции окислительного присоединения [17]. Особенностью молекулярной структуры дифталата трифенилсурьмы является отсутствие внутримолекулярной водородной связи, характерной для *орто*-фталевой кислоты.

По аналогичной схеме образуются *бис*-(4-оксибензоат) трифенилсурьмы [18], *бис*-(пропионат) трифенилсурьмы [19], *бис*-(иодацетат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы и *бис*-(пентафторбензоат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы [20], *бис*-(1-адамантанкарбоксилат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы и *бис*-(циклопропанкарбоксилат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы [21], *бис*-(хлорацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, *бис*-(4-нитрофенилацетат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы и дибензоат *трис*-(4-фторфенил)сурьмы [22], дикарбоксилаты *трис*-(3-фторфенил)сурьмы [23, 24], диакрилаты трифенилсурьмы [25, 26], дибензоат три(*мета*-толил)сурьмы [27], *бис*(2-нитробензоат) три(3-фторфенил)сурьмы [28], *бис*(фенилпропионат) трифенилсурьмы [29], *бис*(4-оксибензоат) трифенилсурьмы [30], *бис*(3-фторфенилацетат), *бис*(пентафторбензоат) и *бис*(2,3-дифторбензоат) *трис*-(3-фторфенил)сурьмы [31].

При взаимодействии эквимольных количеств триарилсурьмы, кислоты HX и пероксида водорода в эфире образуются соединения сурьмы мостикового типа $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, что, например, наблюдается в реакциях трифенилсурьмы с салициловой кислотой, когда с выходом 40 % образуется мостиковое соединение сурьмы, обладающее противоопухолевой активностью [32]. В аналогичных условиях из трифенилсурьмы и пропиоловой кислоты в присутствии пероксида водорода образуется μ_2 -оксо-*бис*[(пропиолато)трифенилсурьма] $[\text{Ph}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}]_2\text{O}$.

Взаимодействием трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире синтезирован комплекс (6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолато)трифенилсурьма [33].



Дикарбоксилаты триарилсурьмы, содержащие в арильных лигандах при атоме сурьмы различные функциональные группы [8, 14, 34–41], изучены в гораздо меньшей степени, чем соответствующие фенильные производные, однако именно некоторые их представители проявляют антилейшманиозные свойства [41], поэтому исследование синтеза и свойств подобных соединений представляется важной задачей.

В настоящей работе изучены синтез и особенности строения сольвата бис(3,5-динитробензоата) трис[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы с бензолом и октаном $[C_6H_3(2-OMe)(5-Br)]_3Sb[OC(O)C_6H_3(NO_2)_2-3,5]_2 \cdot PhH \cdot \frac{1}{2} C_8H_{18}$ (**1**).

Экспериментальная часть

Соединение **1** синтезировали по методике, описанной в [1], из триарилсурьмы и 3,5-динитробензойной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в растворе эфира (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1). После удаления растворителя и перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объем.) получали с выходом 86 % бесцветные кристаллы **1** (т. пл. 172,6 °С), которые анализировали методами элементного анализа, РСА и ИК-спектроскопии. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3098, 1678, 1543, 1474, 1439, 1342, 1284, 1254, 1049, 1014, 810, 725, 555, 524, 443. Найдено, %: С 40,24; Н 2,15. $C_{45}H_{39}Br_3N_4O_{15}Sb$. Вычислено, %: С 38,11; Н 2,28.

ИК-спектр соединения записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, образец готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}).

Температура плавления измерена на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводился на анализаторе Euro EA3028-NT

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* [42]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [43] и *OLEX2* [44]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

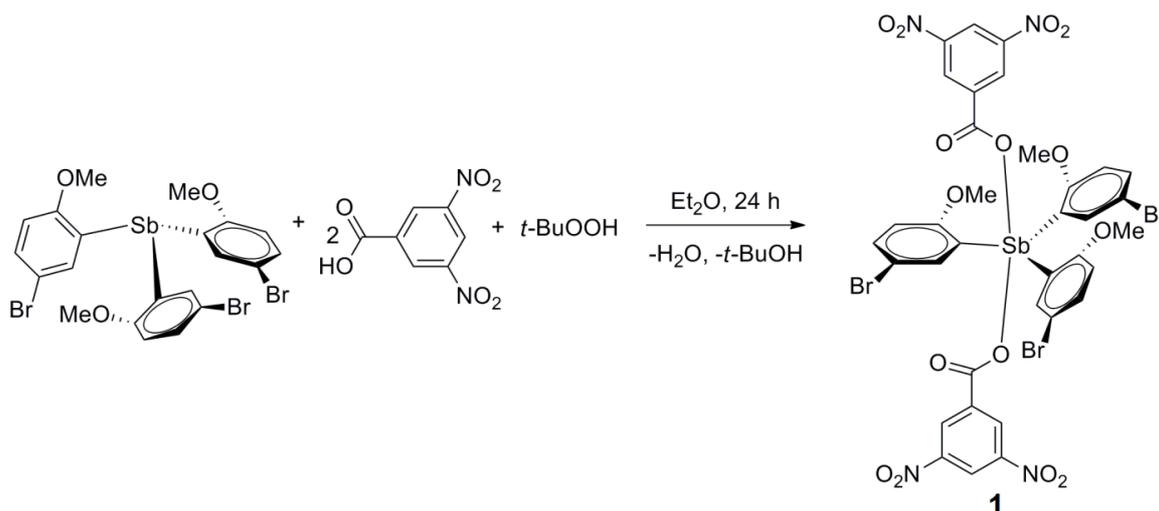
Параметр	1
Формула	$C_{45}H_{39}Br_3N_4O_{15}Sb$
<i>M</i>	1237,28
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
<i>a</i> , \AA	12,444(10)
<i>b</i> , \AA	31,104(19)
<i>c</i> , \AA	14,028(8)
α , град.	90
β , град.	114,23(3)
γ , град.	90
<i>V</i> , \AA^3	4951(6)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), g/cm^3	1,660
μ , mm^{-1}	3,048
<i>F</i> (000)	2452,0
Размер кристалла, мм	0,38 × 0,21 × 0,14

Параметр	1
Область сбора данных по 2θ , град.	6,268–47,864
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14, -35 \leq k \leq 35, -15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	74018
Независимых отражений	7606
Переменных уточнения	618
<i>GOOF</i>	1,182
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0528, wR_2 = 0,1085$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0630, wR_2 = 0,1124$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,75/-1,11

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2060562; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Соединение **1** было получено окислительным присоединением 3,5-динитробензойной кислоты к *трис*(5-бром)-3-метоксифенил)сурьме в присутствии гидропероксида третичного бутила (2:1:1 мольн.) и кристаллизовалось из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом и октаном.



В ИК-спектрах комплекса **1** наблюдаются характерные для данного типа соединений полосы [45, 46]. Так, при 443 см^{-1} располагается полоса средней интенсивности, относящаяся к колебаниям связи Sb-C. Валентным колебаниям карбонильных групп соответствует интенсивная полоса при 1678 см^{-1} . Высокой интенсивностью обладают полосы, соответствующие скелетным колебаниям ароматических колец при $725, 810, 1439, 1474 \text{ см}^{-1}$ и связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ при 3098 см^{-1} . Колебаниям $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{Me})$ в ИК-спектре **1** соответствуют интенсивные полосы при $1014, 1049, 1254$ и 1284 см^{-1} . Полосы средней интенсивности при 524 и 555 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связей C–Br. Индивидуальной особенностью ИК-спектров соединения **1** является наличие очень интенсивных полос поглощения, связанных с колебаниями NO_2 -групп при 1342 и 1543 см^{-1} .

Молекула *бис*(3,5-динитробензоата) *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды (рис. 1). Аксиальный угол OSbO составляет $170,79^\circ$. Расстояния $\text{O} \dots \text{Sb}$ в $2,134(4)$ и $2,110(5) \text{ Å}$ незначительно превышают сумму соответствующих ковалентных радиусов ($2,05 \text{ Å}$). Арильные лиганды находятся в пропеллерной конформации, разворачиваясь относительно экваториальной плоскости в силу стерических причин. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости молекул составляют $359,87^\circ$. Длины связей $\text{C}(11)-\text{Sb}(1)$ и $\text{C}(21)-\text{Sb}(1)$ отличаются незначительно $2,107(6)$ и $2,121(6) \text{ Å}$.

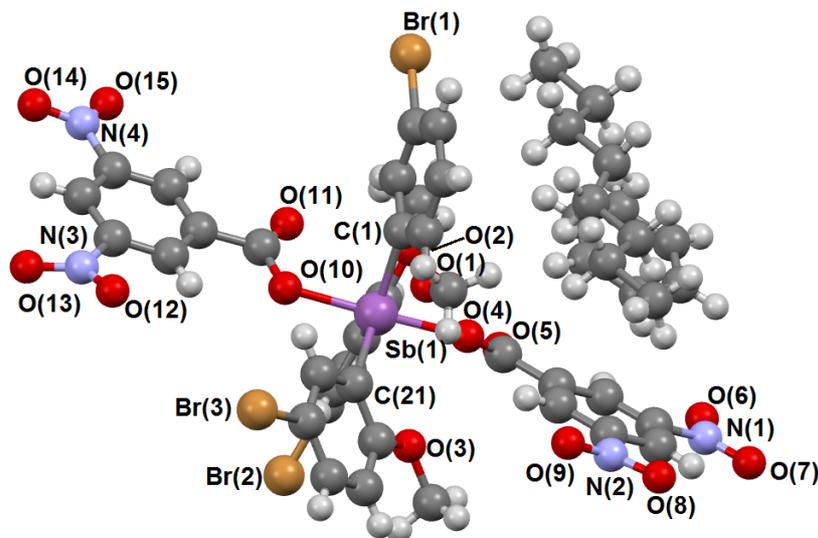


Рис. 1. Строение сольвата
 $[\text{C}_6\text{H}_3(2\text{-OMe})(5\text{-Br})_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}]_2 \cdot \text{PhN} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_8\text{H}_{18}]$ (1)

Структурная организация в кристалле формируется за счет коротких контактов O(8)...Br(1) (3,009 Å), O(12)...C(14) (3,189 Å), O(12)...C(32) (3,103 Å) и водородных O...H (2,524–2,715 Å) связей (рис. 2). Также следует указать на участие π - π -стекинга между ароматическими кольцами сольватного растворителя и метокси-бром-фенильного лиганда в образовании кристаллической структуры, плоскости ароматических колец в которой несколько смещены друг относительно друга при расстоянии между ними [C(46)–C(56)] в 3,367 Å (рис. 3).

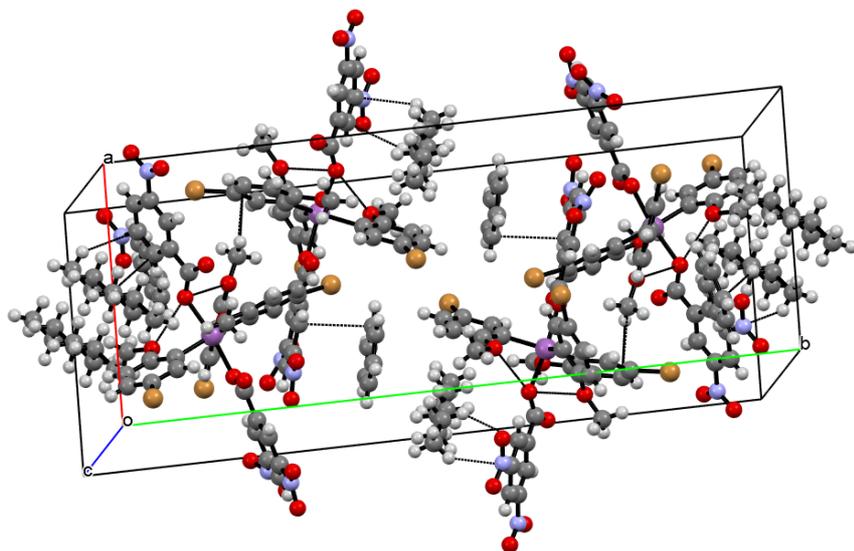


Рис. 2. Вид кристаллической ячейки сольвата 1
вдоль оси c

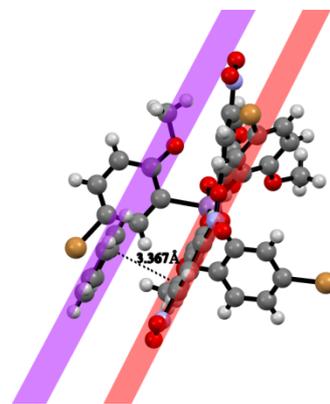


Рис. 3. Формирование
 π - π -стекинговых взаимодействий
в кристалле сольвата 1

Данные термического анализа показывают наличие эндотермического пика на кривой ДСК при температуре 172,6 °С, отвечающего температуре плавления комплекса (рис. 4). Отметим также эндотермический пик при 224,2 °С и соответствующий разложению комплекса 1 экзотермический пик при 255,7 °С.

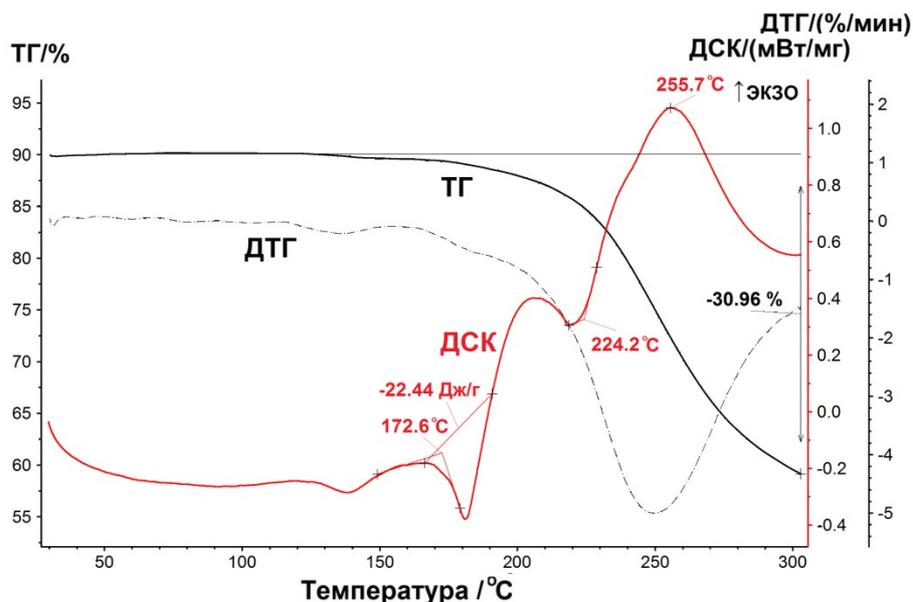


Рис. 4. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК сольвата
 $[\text{C}_6\text{H}_3(2\text{-OMe})(5\text{-Br})_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}]_2 \cdot \text{PhH} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_8\text{H}_{18}]$

Заключение

Таким образом, по реакции окислительного присоединения из *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы, 3,5-динитробензойной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1:2:1 в эфире получен *бис*(3,5-динитробензоат) *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы, строение которого после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
2. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No 1. P. 95. DOI: 10.1134/S1070363212010161.
3. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. P. 134. <http://hdl.handle.net/1811/22448>.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53, No 8. P. 1242. DOI: 10.1134/S0036023608080160.
5. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No 1. P. 22. DOI: 10.1134/S00360236200100.
6. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 7. EDN: NCYMUX.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56, No 7. P. 1060. DOI: 10.1134/S0036023611070242.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No 10. P. 1665. DOI: 10.1134/S1070363212100064.
9. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78, No 12. P. 2344. DOI: 10.1134/S1070363208120098.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56, No 7. P. DOI: 1064 10.1134/S0036023611070254.
11. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81, No 11. P. 2242 DOI: 10.1134/S1070363211110053.

12. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84, No 9. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. No 4. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202.
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33, No 3. P. 168. DOI: 10.1134/S1070328407030037.
16. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No 9. P. 947. DOI: 10.1134/S0036023614090162.
18. H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000. P. 2319. DOI: 10.1039/B002337J.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66, No 4. P. 707. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, No 1. P. 43. DOI: 10.1134/S003602361601023X.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No 8. P. 1902. DOI: 10.1134/S107036321608020X.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44, No 10. P. 635. DOI: 10.1134/S107032841810010X.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No 11. P. 1450. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
25. Гуцин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 1. С. 95.
26. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 32. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.030.
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No 10. P. 1115. DOI: 10.1134/S0036023614100167.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X.
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236.
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X.
32. Polychronis N.M., Vanti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004.
33. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pochekutova T.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53, No 11. P. 1737. DOI: 10.1134/S0036023608110119.
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156.
35. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Artem'eva E.V. et al. // J. Fluor. Chem. 2019. V. 228. P. 109393. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109393.
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X.
37. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутина В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
38. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089.

39. *Артемяева Е.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 11. С. 1184. DOI: 10.1134/S0044457X19110035.
40. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С.* // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKCTUP.
41. *Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.
42. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
43. 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.
44. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
45. *Ефремов А.Н., Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410.
46. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172.

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.
E-mail: tarasovanm@susu.ru

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2023 г.
The article was submitted 2 November 2023.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГИДРАТА БИС(2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА) ТРИФЕНИЛВИСМУТА

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉ senchurinvs@susu.ru

Аннотация. Взаимодействием трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *tert*-бутилгидропероксида в эфире получен гидрат бис(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристалла $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{6,5}\text{S}_2\text{Bi}]$, $M 819,71$: сингония моноклиная, группа симметрии $C2/c$, параметры ячейки: $a = 34,948(16)$, $b = 9,210(5)$, $c = 21,114(9) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90,00$ град., $\beta = 99,97(2)$ град.; $V = 6693(6) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,38 \times 0,14 \times 0,06$ мм; интервалы индексов отражений $-45 \leq h \leq 45$, $-11 \leq k \leq 11$, $-27 \leq l \leq 27$; всего отражений 52257; независимых отражений 7691; GOOF 1,026; $R_1 = 0,0325$, $wR_2 = 0,0776$; остаточная электронная плотность $0,98/-0,82 \text{ e/\AA}^3$; атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OBiO равен $171,58(12)^\circ$, сумма углов CBiC в экваториальной плоскости составляет 360° . Длины аксиальных связей Bi-O равны $2,274(3) \text{ \AA}$ и $2,284(3) \text{ \AA}$; интервал изменения длин экваториальных связей Bi-C составляет $2,188(5)-2,209(4) \text{ \AA}$. В структуре гидрата бис(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов; расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{S}$ составляют $3,178(10)$ и $3,261(10) \text{ \AA}$, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода ($3,59 \text{ \AA}$). Молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода из сульфонатных лигандов ($\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{S}$ $2,50 \text{ \AA}$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1919942, deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: трифенилвисмут, 2,4-диметилбензолсульфоновая кислота, бис(2,4-диметилбензолсульфонат) трифенилвисмута, гидрат, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Синтез и строение гидрата бис(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63–67. DOI: 10.14529/chem240103

Original article
DOI: 10.14529/chem240103

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIPHENYLBISMUTH BIS(2,4-DIMETHYLBENZENESULPHONATE) HYDRATE

V.V. Sharutin, V.S. Senchurin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

✉ senchurinvs@susu.ru

Abstract. The interaction of triphenylbismuth with 2,4-dimethylbenzenesulfonic acid in diethyl ether in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide have synthesized triphenylbismuth bis(2,4-dimethylbenzenesulfonate) hydrate. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) of crystals **1** $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{6,5}\text{S}_2\text{Bi}]$, $M 819.71$, monoclinic syngony, symmetry group $C2/c$; cell parameters:

$a = 34.948(16) \text{ \AA}$, $b = 9.210(5) \text{ \AA}$, $c = 21.114(9) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00$ degrees, $\beta = 99.97(2)$ degrees; $V = 6693(6) \text{ \AA}^3$; the crystal size is $0.38 \times 0.14 \times 0.06$ mm; intervals of reflection indexes are $-45 \leq h \leq 45$, $-11 \leq k \leq 11$, $-27 \leq l \leq 27$; total reflections 52257; independent reflections 7691; GOOF 1.026; $R_1 = 0.0325$, $wR_2 = 0.0776$; residual electron density is $0.98/-0.82 \text{ e/\AA}^3$] the bismuth atom have a distorted trigonal-bipyramidal coordination. The OBiO axial angles are $171.58(12)$ degrees; the sum of the CBiC angles in the equatorial plane is 360 degrees. The lengths of the Bi–O axial bonds are $2.274(3) \text{ \AA}$ and $2.284(3) \text{ \AA}$; The range of changes in the lengths of the Bi–C equatorial bonds is $2.188(5)–2.209(4) \text{ \AA}$. The structure of triphenylbismuth *bis*(2,4-dimethylbenzenesulfonate) hydrate contains intramolecular contacts between the bismuth and oxygen atoms of the sulfonate ligands; the Bi \cdots O=S distances are $3.178(10)$ and $3.261(10) \text{ \AA}$, which is less than the sum of the Van der Waals radii of bismuth and oxygen (3.59 \AA). A water molecule is connected by a hydrogen bond O–H \cdots O=S 2.50 \AA with the oxygen atom of the sulfonate ligands. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (no. 1919942, deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: triphenylbismuth, 2,4-dimethylbenzenesulfonic acid, triphenylbismuth *bis*(2,4-dimethylbenzenesulfonate), hydrate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S. Synthesis and structure of triphenylbismuth *bis*(2,4-dimethylbenzenesulphonate) hydrate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):63–67. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240103

Введение

Достижения в области арильных соединений пятивалентного висмута описаны в обзоре [1] и монографии [2], где преимущественно рассматриваются вопросы синтеза и химического поведения производных Ar_4BiX и Ar_3BiX_2 (где X – электроотрицательный лиганд). В меньшей степени изучены пентаарильные производные висмута, первым представителем которых является пентафенилвисмут [3], являющийся прекурсором производных Ar_4BiX . Действительно, именно из пентафенилвисмута и спирта или кислоты (HX) можно получить алкокситетрафенилвисмут [4] и другие соединения Ar_4BiX с электроотрицательным лигандом, среди которых следует выделить термоустойчивые аренсульфонаты тетрафенилвисмута [5–8]. К другим широко известным термоустойчивым производным пятивалентного висмута относят соединения Ph_3BiX_2 [9–19], также являющиеся прекурсорами в синтезе соединений Ph_4BiX , когда последние получают по реакции перераспределения из пентафенилвисмута и Ph_3BiX_2 .

В настоящей работе рассматривается синтез и особенности строения гидрата *bis*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута, полученного окислением смеси трифенилвисмута и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты (1:2 мольн.) *трет*-бутилгидропероксидом.

Экспериментальная часть

Синтез гидрата *bis*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута (1). Смесь 0,300 г (0,68 ммоль) трифенилвисмута, 0,303 г (1,36 ммоль) 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и 0,1 мл 70 %-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида (0,68 ммоль) в 15 мл эфира выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся мелкокристаллический продукт перекристаллизовывали из 20 мл смеси бензол – гептан (5 : 1 объемн.). Получили 0,38 г (68 %) неокрашенных кристаллов **1** с т. пл. $169 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3653, 3441, 3418, 3049, 2922, 1624, 1557, 1468, 1437, 1281, 1206, 1167, 1140, 1098, 1069, 1030, 984, 939, 924, 733, 725, 677, 573, 442. Найдено, %: C 49,69; H 4,28. Для $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{6,5}\text{S}_2\text{Bi}$ вычислено, %: C 49,82; H 4,15.

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

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили 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. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2

[20–22]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эки}}(\text{C})$). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{6,5}\text{S}_2\text{Bi}$
M	819,71
T, K	293
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	C2/c
a, Å	34,948(16)
b, Å	9,210(5)
c, Å	21,114(9)
α , °	90,00
β , °	99,97(2)
γ , °	90,00
V, Å ³	6693(6)
Z	8
ρ (выч.), г/см ³	1,627
μ , мм ⁻¹	5,437
F(000)	3240,0
Размер кристалла (мм)	0,38 × 0,14 × 0,06
Область сбора данных по θ , град	5,6–55,32
Интервалы индексов отражений	$-45 \leq h \leq 45, -11 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	52257
Независимых отражений	7691
Переменных уточнения	400
GOOF	1,026
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0325, wR_2 = 0,0689$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0545, wR_2 = 0,0776$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,98/–0,82

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структуре **1**

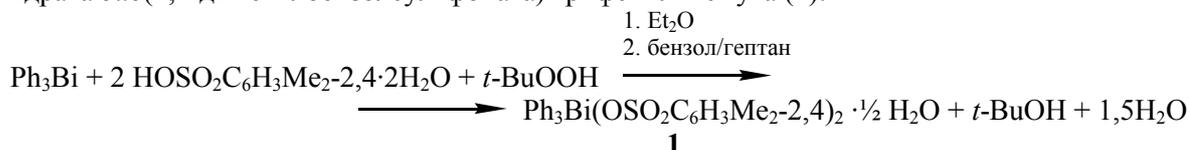
Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Bi(1)–O(1)	2,274(3)	O(1)Bi(1)O(4)	171,58(12)
Bi(1)–O(4)	2,284(3)	C(1)Bi(1)C(11)	115,39(17)
Bi(1)⋯O(3)	3,178	C(1)Bi(1)C(21)	109,99(17)
Bi(1)⋯O(5)	3,261	C(11)Bi(1)C(21)	134,62(17)
Bi(1)–C(1)	2,209(4)	O(1)Bi(1)C(1)	86,16(15)
Bi(1)–C(11)	2,192(5)	O(1)Bi(1)C(11)	91,97(16)
Bi(1)–C(21)	2,188(5)	O(1)Bi(1)C(21)	90,96(16)
S(1)–C(31)	1,762(6)	O(4)Bi(1)C(1)	85,43(15)
O(1)–S(1)	1,500(4)	O(4)Bi(1)C(11)	91,50(15)
S(2)–C(41)	1,772(4)	O(4)Bi(1)C(21)	92,05(16)
O(4)–S(2)	1,505(3)	Bi(1)O(1)S(1)	119,7(2)
		Bi(1)O(4)S(2)	122,30(19)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1919942; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

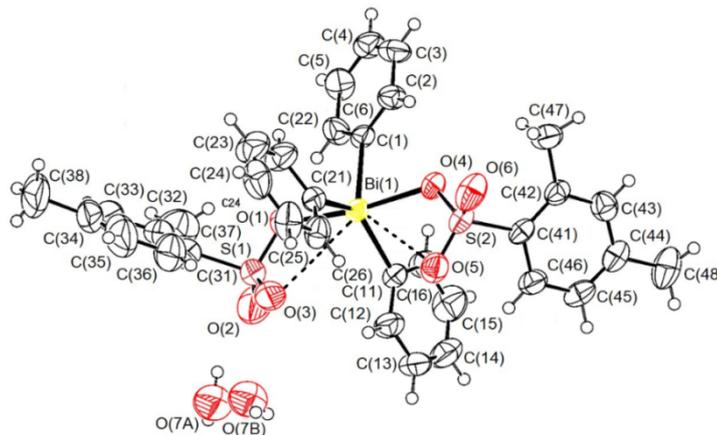
Нами изучено взаимодействие трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, а также структурно охарактеризован целевой продукт.

Реакция протекала по обычной схеме реакции окислительного присоединения с образованием гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута (1):



По данным РСА, атом висмута в соединении **1** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными 2,4-диметилбензолсульфонатными лигандами (см. рисунок). Аксиальный угол OBiO равен $171,58(12)^\circ$. Суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 360° . Длины экваториальных связей $\text{Bi}-\text{C}$ изменяются в интервале $2,188(5)\text{--}2,209(4) \text{ \AA}$ и имеют близкие значения к суммам ковалентных радиусов атомов висмута и sp^2 -гибридного углерода $2,21 \text{ \AA}$ [23]. В молекулах **1** присутствуют внутримолекулярные контакты $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{S}$, которые отличаются друг от друга ($3,178$ и $3,261 \text{ \AA}$) и значительно больше ковалентных связей $\text{Bi}-\text{O}$ ($2,274(3) \text{ \AA}$ и $2,284(3) \text{ \AA}$), однако меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода ($3,59 \text{ \AA}$) [24]. Это приводит к увеличению одного из экваториальных углов $\text{C}(11)\text{Bi}(1)\text{C}(21)$ со стороны контакта до $134,62(17)^\circ$.

В ИК-спектре соединения **1** полоса поглощения при 442 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{Bi}-\text{C}$. Колебания $\nu(\text{SO}_2)$ в сульфонатных группах характеризуются частотами 1206 см^{-1} (антисимметричные) и 1030 см^{-1} (симметричные). Гидратная молекула воды проявляется в спектре полосами при 3653 , 3441 и 3419 см^{-1} [25].



Общий вид гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута (1)

Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ $2,52$ и $2,56 \text{ \AA}$, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода ($2,62 \text{ \AA}$) [24]. Молекула воды связана водородной связью $\text{O}(7)-\text{H}(7)\cdots\text{O}(3)=\text{S}(1)$ $2,50 \text{ \AA}$ с атомом кислорода $\text{O}(3)$ одного из сульфонатных лигандов.

Выводы

Установлено, что взаимодействие трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута (1). 2,4-Диметилбензолсульфонатные лиганды, имеющие атомы кислорода с неподеленными электронными парами, обуславливают дополнительные невалентные внутримолекулярные взаимодействия с атомом висмута, что сопровождается увеличением КЧ центрального атома до 7.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.

2. Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский // Сурьма, висмут. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
3. Wittig G., Clauß K. // Lieb. Ann. 1952. Bd. 578, № 1. P. 136. DOI: 10.1002/jlac.19525780116.
4. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581.
5. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 7. С. 502. EDN: OOFOYX.
6. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD.
7. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакулина А.П. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176. EDN: IADDTV.
8. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 32. DOI: 10.14529/chem220104.
9. Rütther R., Huber F., Preut H. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. V. 539, no. 8. P. 110. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
10. Goswami M., Ellern A., Pohl N.L.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, no. 32. P. 8441. DOI: 10.1002/anie.201304099.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 334. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.
12. Robertson A.P.M., Budford N., McDonaid R., Ferduson M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014, V. 53. P. 3480. DOI: 10.1002/anie.201310613.
13. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306.
14. Ермакова В.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 65. DOI: 10.14529/chem170308.
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 935. EDN: OVZTIN.
16. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 343. EDN: PBCSBH.
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC_id55423.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173.
19. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125.
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. 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.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
23. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
24. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp811155623.
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

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

Сенчуринов Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

*Статья поступила в редакцию 29 сентября 2023 г.
The article was submitted 29 September 2023.*

НОВЫЕ АРЕНСУЛЬФОНАТЫ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин[✉], Е.С. Механошина, М.С. Головин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. Реакцией эквимольярных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты тетраорганилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7-1]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**6**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**7**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**9**). Особенности строения комплексов **1–9** установлены методом РСА. Кристаллы **1** $[\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{PS}, M 476,59$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 10,15(2)$, $b = 16,15(6)$, $c = 16,65(4)$ Å; $\beta = 92,62(4)$, $V = 2703(13)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,171$ г/см³], **2** $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}, M 498,55$; сингония ромбическая, группа симметрии P_{bca} ; параметры ячейки: $a = 18,344(10)$, $b = 12,947(8)$, $c = 21,051(12)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 5000(5)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,325$ г/см³], **3** $[\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}, M 548,49$; сингония ромбическая, группа симметрии $Pca2_1$; параметры ячейки: $a = 13,25(2)$, $b = 12,098(17)$, $c = 16,65(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 2669(7)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,365$ г/см³], **4** $[\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}, M 578,63$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,357(5)$, $b = 21,717(10)$, $c = 13,135(6)$ Å; $\beta = 115,479(18)$ град., $V = 2925(2)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,314$ г/см³], **5** $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}, M 613,46$; сингония ромбическая, группа симметрии P_{bca} ; параметры ячейки: $a = 14,945(15)$, $b = 15,291(19)$, $c = 25,06(3)$ Å; $V = 5728(11)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,423$ г/см³] состоят из тетраэдрических тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. В кристаллах комплексов **6** и **7** $[\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{PS}, M 570,57$; rhombic syngony, symmetry group $P2_12_12_1$; cell parameters: $a = 11,174(18)$, $b = 20,98(3)$, $c = 23,73(4)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ deg., $V = 5565(16)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,362$ г/см³] and **7** $[\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{S}_2, M 1059,04$; rhombic syngony, symmetry group $Pbca$; cell parameters: $a = 13,704(8)$, $b = 17,611(8)$, $c = 41,64(4)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ deg., $V = 10050(16)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,400$ г/см³] присутствуют аналогичные пары тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов. Комплекс **8** $[\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2, M 1038,70$; triclinic syngony, symmetry group $-C 1$; cell parameters: $a = 22,911(7)$, $b = 10,797(3)$, $c = 20,488(6)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 106,884(11)$, $\gamma = 90,00$ deg., $V = 4850(2)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,423$ г/см³] состоит из двухзарядных фосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых аренсульфонатных анионов, в отличие от **9** $[\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}, M 530,51$; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9,09(7)$, $b = 10,797(3)$, $c = 20,488(6)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 106,884(11)$, $\gamma = 90,00$ deg., $V = 4850(2)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,423$ г/см³], в котором содержатся аренсульфонатные анионы одного типа. Соединения **4**, **5**, **7** и **9** являются гидратами, молекулы воды в которых участвуют в структурировании кристалла (расстояния Н...О изменяются в интервале 2,08–2,72 Å). Длины связей Р–С варьируют в интервале 1,453(4)–2,316(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 91,0(3)–128,38(19)°. Расстояния S–O изменяются в пределах 1,314(2)–1,599(2) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172943 (**1**), № 2183774 (**2**), № 2292652 (**3**), № 2177234 (**4**), № 2177802 (**5**), № 2219877 (**6**), № 2172945 (**7**), № 2175821 (**8**), № 2175822 (**9**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: бромид тетраорганилфосфония, аренсульфоночная кислота, аренсульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

Для цитирования: Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. Новые аренсульфонаты тетраорганилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68–76. DOI: 10.14529/chem240104

Original article
DOI: 10.14529/chem240104

NEW TETRAORGANYLPHOSPHONIUM ARENESULFONATES

V.V. Sharutin[✉], E.S. Mekhanoshina, M.S. Golovin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation
[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium bromides with arenesulfonic acids in water leads to ionic tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Bu₄P][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (1), [Ph₃PEt][OSO₂C₁₀H₇-1] (2), [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4] (3), [Ph₃PCH₂CN][OSO₂Naft-1)] · H₂O (4), [Ph₃PCH₂C₆H₄(OH-2)] [OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5] · H₂O (5), [Ph₃PCH₂Ph][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (6), [Ph₃PC₃H₅-cyclo] [OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (7), [Ph₃PCH=CHPh₃][OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5]₂ · 2H₂O (8), [Ph₃PCH=CHPh₃][OSO₂C₆H₄(COOH-2)]₂ · 6H₂O (9), yielding up to 89%. The structural features of complexes 1–9 were established by X-ray diffraction. Crystals 1 [C₂₃H₃₄I₀O₆PS, *M* 476.59; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 10.15(2), *b* = 16.15(6), *c* = 16.65(4) Å; β = 92.62(4), *V* = 2703(13) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.171 g/cm³], 2 [C₃₀H₂₇O₃PS, *M* 498.55; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 18.344(10), *b* = 12.947(8), *c* = 21.051(12) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 5000(5) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.325 g/cm³], 3 [C₂₇H₂₁N₂O₇PS, *M* 548.49; rhombic syngony, symmetry group *P*ca2₁; cell parameters: *a* = 13.25(2), *b* = 12.098(17), *c* = 16.65(3) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 2669(7) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.365 g/cm³], 4 [C₃₅H₃₁O₄PS, *M* 578/63; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 11.357(5), *b* = 21.717(10), *c* = 13.135(6) Å; β = 115.479(18) deg., *V* = 2925(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.314 g/cm³], 5 [C₃₁H₂₇Cl₂O₅PS, *M* 613.46; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 14.945(15), *b* = 15.291(19), *c* = 25.06(3) Å; *V* = 5728(11) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³] consist of tetrahedral tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions with a tetrahedral sulfur atom. The crystals of complexes 6 [C₃₂H₂₇O₆PS, *M* 570.57; rhombic syngony, symmetry group *P*2₁2₁2₁; cell parameters: *a* = 11.174(18), *b* = 20.98(3), *c* = 23.73(4) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 5565(16) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.362 g/cm³] and 7 [C₅₆H₅₂O₁₃P₂S₂, *M* 1059.04; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 13.704(8), *b* = 17.611(8), *c* = 41.64(4) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 10050(16) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.400 g/cm³] contain similar pairs of tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions. Complex 8 [C₅₀H₄₂Cl₄O₈P₂S₂, *M* 1038.70; triclinic syngony, symmetry group *-C* 1; cell parameters: *a* = 22.911(7), *b* = 10.797(3), *c* = 20.488(6) Å; α = 90.00, β = 106.884(11), γ = 90.00 deg., *V* = 4850(2) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³] consists of doubly charged phosphonium cations and two types of crystallographically independent arenesulfonate anions, unlike 9 [C₂₆H₂₇O₈PS, *M* 530.51; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.09(7), *b* = 10.797(3), *c* = 20.488(6) Å; α = 90.00, β = 106.884(11), γ = 90.00 deg., *V* = 4850(2) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³], which contains arenesulfonate anions of the same type. Compounds 4, 5, 7, and 9 are hydrates, in which the water molecules participate in crystal structuring (H...O distances vary in the range of 2.08–2.72 Å). The P–C bond lengths vary in the range 1.453(4)–2.316(4) Å. The CPC bond angles take the values 91.0(3)°–128.38(19)°. The S–O distances vary within 1.314(2)–1.599(2) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (no. 2172943 (1), no. 2183774 (2), no. 2292652 (3), no. 2177234 (4), no. 2177802 (5), no. 2219877 (6), no. 2172945 (7), no. 2175821 (8), no. 2175822 (9), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: tetraorganylphosphonium bromide, arenesulfonic acid, tetraorganylphosphonium arenesulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction studies

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S., Golovin M.S. New tetraorganylphosphonium arenesulfonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):68–76. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240104

Введение

Органические соединения фосфора (ОФС) активно исследуются во всех научных центрах мира, что связано с их химическими достоинствами и широкими возможностями практического применения. Так, фосфорорганические соединения используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов и гербицидов [1]. ОФС – важнейшие промежуточные

продукты в синтетической химии, в частности в реакции Виттига [2]. Фосфониевые соли также являются органокатализаторами в асимметрическом межфазном катализе [3], реагентами для транс-металлирования [4] и метатезиса σ -связей [5]. В нефтехимической промышленности ОФС используют как присадки к маслам и бензинам с целью улучшения их качества [6]. Следует отметить огромное значение солей фосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [7–9]. Кроме того, ОФС применяются в качестве антимикробных, антигрибковых соединений, которые обладают высокой биологической активностью и низкой токсичностью [10–12].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватернизация соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. Иной способ получения основан на реакции пентафенилфосфора с кислотами [17–20]. Однако данные методики имеют определенные недостатки: длительность, достаточно жесткие условия и сравнительно невысокие выходы целевого продукта. Таким образом, разработка новых простых методик получения солей фосфония, содержащих разнообразные функциональные группы, является актуальным направлением современной органической химии. В работах [21–25] нами был получен и структурно охарактеризован ряд аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов.

В настоящей работе представлен синтез новых ионных аренсульфонатов тетраорганилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7-1]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CCH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**6**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**7**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ (**9**), особенности строения которых установлены методом РСА.

Экспериментальная часть

В работе использовали бромиды тетраорганилфосфония и аренсульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Соединения **1–9** синтезировали по методике, описанной в [21].

(4-Окси)(3-карбокситетрабутил)бензолсульфонат тетрабутилфосфония (1). Бесцветные кристаллы (80 %), $T_{\text{пл}} = 103$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3449, 2963, 2936, 2874, 1655, 1607, 1477, 1468, 1368, 1317, 1287, 1236, 1165, 1119, 1078, 1024, 916, 881, 837, 810, 783, 752, 714, 665, 592, 565, 536, 446. Найдено, %: С 57,76; Н 9,00. $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{PS}$. Вычислено, %: С 57,91; Н 8,91.

1-Нафталинсульфонат (этилтрифенил)фосфония (2). Бесцветные кристаллы (75 %), $T_{\text{пл}} = 165$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2972, 2941, 2903, 2820, 1585, 1504, 1477, 1458, 1439, 1422, 1385, 1341, 1314, 1263, 1233, 1206, 1192, 1165, 1142, 1111, 1043, 995, 972, 926, 876, 812, 791, 773, 760, 737, 723, 683, 613, 561, 528, 507, 484, 447. Найдено, %: С 72,11; Н 5,52. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 72,21; Н 5,42.

2,4-Динитробензолсульфонат (пропинил)трифенилфосфония (3). Бесцветные кристаллы (83 %), $T_{\text{пл}} = 155$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3242, 3267, 3150, 3019, 2876, 2822, 1585, 1547, 1528, 1485, 1439, 1395, 1369, 1344, 1256, 1223, 1115, 1065, 997, 854, 835, 748, 719, 689, 631, 557, 540, 492, 471, 426. Найдено, %: С 58,98; Н 3,91. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 59,07; Н 3,83.

Гидрат 1-нафталинсульфоната (бензил)трифенилфосфония (4). Бесцветные кристаллы (86 %), $T_{\text{пл}} = 138$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3387, 2941, 2887, 1506, 1435, 1317, 1225, 1198, 1109, 1045, 997, 972, 914, 860, 802, 770, 754, 719, 687, 613, 582, 565, 496, 449, 419. Найдено, %: С 72,50; Н 5,42. $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 72,59; Н 5,36.

Гидрат 2,5-дихлорбензолсульфоната (2-оксипропинил)трифенилфосфония (5). Бесцветные кристаллы (83 %), $T_{\text{пл}} = 107$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3649 (синглет), 3450 (широкая), 3072, 3061, 1638, 1587, 1506, 1485, 1441, 1393, 1373, 1319, 1273, 1246, 1198, 1150, 1115, 1065, 1016, 997, 862, 827, 813, 779, 748, 719, 680, 617, 525, 492, 432. Найдено, %: С 60,29; Н 4,49. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 60,64; Н 4,40.

(4-Окси)(3-карбокситетрабутил)бензолсульфонат (бензил)трифенилфосфония (6). Бесцветные кристаллы, (81 %), $T_{\text{пл}} = 147$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 2990, 2897, 1655, 1585, 1477, 1437, 1406,

1364, 1321, 1290, 1231, 1165, 1111, 1078, 1028, 1016, 883, 835, 787, 752, 718, 691, 664, 590, 581, 542, 496, 446. Найдено, %: С 67,12; 4,64. C₃₂H₂₇O₆PS. Вычислено, %: С 67,30; Н 4,73.

Гидрат (4-окси)(3-карбокситрифенилфосфония) (7). Бесцветные кристаллы (81 %), T_{пл} = 169 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3516, 3084, 2924, 2853, 1668, 1645, 1472, 1439, 1344, 1290, 1238, 1182, 1157, 1115, 1074, 1030, 889, 841, 791, 754, 723, 692, 662, 590, 527, 432. Найдено, %: С 63,32; 4,99. C₅₆H₅₂O₁₃P₂S₂. Вычислено, %: С 63,45; Н 4,91.

Гидрат (2,5-дихлор)бензолсульфоната этилен[бис(трифенилфосфония)] (8). Бесцветные кристаллы (80 %), T_{пл} = 81 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3568, 3497, 3086, 3053, 2974, 1618, 1585, 1485, 1439, 1371, 1342, 1319, 1217, 1146, 1111, 1088, 1065, 1016, 995, 895, 829, 808, 775, 754, 727, 683, 617, 586, 527, 486. Найдено, %: С 57,65; 4,16. C₅₀H₄₂Cl₄O₈P₂S₂. Вычислено, %: С 57,76; Н 4,04.

Гидрат (2-карбокситрифенилфосфония) (9). Бесцветные кристаллы (84 %), T_{пл} = 138 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3418, 3001, 2884, 2806, 1713, 1587, 1483, 1437, 1410, 1296, 1258, 1170, 1142, 1111, 1076, 999, 748, 727, 687, 613, 569, 527, 488, 419. Найдено, %: С 58,68; 5,12. C₅₂H₅₄O₁₆P₂S₂. Вычислено, %: С 58,81; Н 5,09.

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

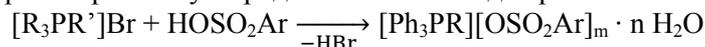
ИК-спектры соединений 1–9 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [26–28]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника (U_{изо}(H) = 1,2U_{эвк}(C)). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172943 (1), № 2183774 (2), № 2292652 (3), № 2177234 (4), № 2177802 (5), № 2219877 (6), № 2172945 (7), № 2175821 (8), № 2175822 (9); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Мы нашли, что прибавление к прозрачному горячему водному раствору бромида тетраорганилфосфония водного раствора соответствующей аренсульфоновой кислоты приводит к образованию целевых комплексов 1–9, которые после концентрации раствора и высушивания представляли собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы аренсульфонатов тетраорганилфосфония, хорошо растворимые в хлороформе, диэтиловом эфире, этаноле, аренах, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.



№	R	R'	Ar	n	m
1	Bu	Bu	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
2	Ph	Et	C10H7-1	0	0
3	Ph	CH2C≡CH	C6H3(NO2)2-2,4	0	0
4	Ph	CH2CN	C10H7-1	1	0
5	Ph	CH2C6H4(OH-2)	C6H3Cl2-2,5	1	0
6	Ph	CH2Ph	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
7	Ph	C3H5-cyclo	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
8	Ph	CH=CHPh3	C6H3Cl2-2,5	2	2
9	Ph	CH=CHPh3	C6H4(COOH)-2	6	2

В ИК-спектрах комплексов 1–9 наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности при 3096–3003 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям связей CAr–H. Полосы при 1126–984 и 885–781 см⁻¹ относятся соответственно к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей. Также присутствуют характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1609–1456 см⁻¹.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–9

Параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Формула	$C_{23}H_{41}O_6PS$	$C_{30}H_{27}O_3PS$	$C_{27}H_{21}N_2O_7PS$	$C_{26}H_{27}O_9PS$	$C_{31}H_{27}Cl_2O_3PS$	$C_{32}H_{27}O_6PS$	$C_{35}H_{32}O_{13}P_2S_2$	$C_{50}H_{42}Cl_4O_8P_2S_2$	$C_{26}H_{27}O_8PS$
<i>M</i>	476,59	498,55	599,45	578,63	613,46	570,57	1059,04	1038,70	546,50
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$Pbca$	$Rca2_1$	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_12_12_1$	$Pbca$	$C-1$	$P-1$
<i>a</i> , Å	10,15(2)	18,344(10)	13,25(2)	11,357(5)	14,945(15)	11,174(18)	13,704(8)	22,911(7)	9,09(3)
<i>b</i> , Å	16,15(6)	12,947(8)	12,098(17)	21,717(10)	15,291(19)	20,98(3)	17,611(8)	10,797(3)	10,67(2)
<i>c</i> , Å	16,65(4)	21,051(12)	16,65(3)	13,135(6)	25,06(3)	23,73(4)	41,64(2)	20,488(6)	14,49(2)
α , град.	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	104,14(8)
β , град.	97,72(8)	90,00	90,00	115,479(18)	90,00	90,00	90,00	106,884(11)	96,60(10)
γ , град.	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	107,89(9)
<i>V</i> , Å ³	2703(13)	5000(5)	2669(7)	2925(2)	5728(11)	5565(16)	10050(9)	4850(2)	1269(5)
<i>Z</i>	4	8	4	4	8	8	8	8	2
ρ (выч.), г/см ³	1,171	1,325	1,365	1,314	1,423	1,362	1,400	1,423	1,388
μ , мм ⁻¹	0,211	0,224	0,230	0,204	0,396	0,219	0,237	0,450	0,239
<i>F</i> (000)	1032,0	2096,0	1136,0	1216,0	2544,0	2384,0	4432,0	2144,0	556,0
Размер кристалла, мм	0,5×0,44×0,25	0,35×0,28×0,2	0,52×0,1×0,06	0,57×0,53×0,3	0,59×0,3×0,02	0,54×0,12×0,05	0,49×0,22×0,08	0,16×0,16×0,14	0,51×0,26×0,11
Область сбора данных по θ , град.	5,62–45,58	5,78–56,72	4,9–56,96	6,28–69,08	6,18–44,5	5,6–36,7	4,72–57	6,24–69,96	5,16–77,78
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 11$	$-19 \leq h \leq 24$, $-17 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 28$	$-17 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17$, $-29 \leq k \leq 29$, $-15 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 25$	$-9 \leq h \leq 9$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 20$	$-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-55 \leq l \leq 55$	$-36 \leq h \leq 36$, $-17 \leq k \leq 17$, $-32 \leq l \leq 32$	$-14 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	5327	80187	52245	120183	6983	28842	92830	83946	57765
Независимых отражений	1275	6180	5689	7843	1084	4008	10648	20835	11598
R_{int}	0,0345	0,8457	0,1115	0,0484	0,0946	0,0747	0,1092	0,0494	1,2149
Переменных уточнения	286	317	345	377	365	725	682	601	335
GOOF	1,161	1,021	1,050	1,067	1,146	1,093	1,032	1,029	0,986
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0643$, $wR_2 = 0,1596$	$R_1 = 0,1085$, $wR_2 = 0,2613$	$R_1 = 0,0842$, $wR_2 = 0,2160$	$R_1 = 0,0576$, $wR_2 = 0,1563$	$R_1 = 0,0641$, $wR_2 = 0,1498$	$R_1 = 0,0416$, $wR_2 = 0,0842$	$R_1 = 0,0815$, $wR_2 = 0,2046$	$R_1 = 0,0525$, $wR_2 = 0,1089$	$R_1 = 0,1405$, $wR_2 = 0,2952$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0677$, $wR_2 = 0,1624$	$R_1 = 0,1816$, $wR_2 = 0,3337$	$R_1 = 0,1128$, $wR_2 = 0,2423$	$R_1 = 0,0761$, $wR_2 = 0,1712$	$R_1 = 0,0812$, $wR_2 = 0,1581$	$R_1 = 0,0559$, $wR_2 = 0,0898$	$R_1 = 0,1550$, $wR_2 = 0,2442$	$R_1 = 0,1285$, $wR_2 = 0,1288$	$R_1 = 0,2625$, $wR_2 = 0,3668$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,32/–0,20	0,56/–0,85	1,13/–0,65	0,40/–0,65	0,33/–0,28	0,39/–0,18	0,67/–0,54	0,32/–0,48	0,64/–1,51

Валентным колебаниям метиленовых групп соответствуют полосы при $2999\text{--}2837\text{ см}^{-1}$, деформационным колебаниям – при $1485\text{--}1456\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения высокой интенсивности при $1439\text{--}1437$ и $1115\text{--}1111\text{ см}^{-1}$ отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Интенсивные полосы в области $719\text{--}689\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи $\text{S}\text{--}\text{O}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}\text{Ar}\text{--}\text{S}$ и $\text{C}\text{Ar}\text{--}\text{P}$ отвечают полосы сильной интенсивности при $532\text{--}528$ и $754\text{--}721\text{ см}^{-1}$ соответственно [29, 30]. В структурах комплексов **4**, **5**, **8**, **9** присутствуют гидратные молекулы воды, валентным колебаниям гидроксильных групп которых соответствуют широкие полосы при 3387 , 3450 , 3497 , 3418 см^{-1} . Кроме того, в спектре **5** присутствует интенсивная узкая полоса при 3649 см^{-1} , соответствующая гидроксильной группе в 2 оксибензилтрифенилфосфониевом катионе. Интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в комплексах **1**, **6**, **7** и **9** расположены при $1655\text{--}1585\text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{O}$ в спектрах указанных соединений отвечают полосы в области $1319\text{--}1279\text{ см}^{-1}$. В спектре соединения **3** асимметричным колебаниям NO_2 -групп соответствует интенсивная полоса поглощения при 1528 см^{-1} , симметричным колебаниям – при 1344 см^{-1} . Полоса валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектре комплекса **3** расположена при 3267 см^{-1} .

По данным РСА, кристаллы **1–7** состоят из тетраэдрических тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы (рис. 1–5).

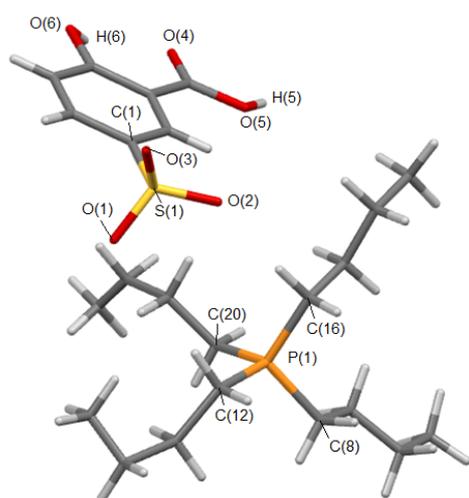


Рис. 1. Общий вид (3-карбоксо)4-окси)бензолсульфоната тетрабутилфосфония (1)

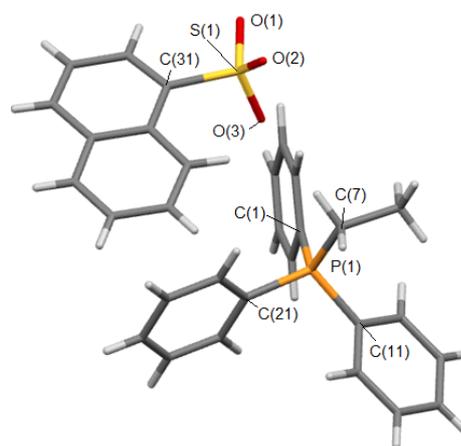


Рис. 2. Общий вид 1-нафталинсульфоната (этил)трифенилфосфония (2)

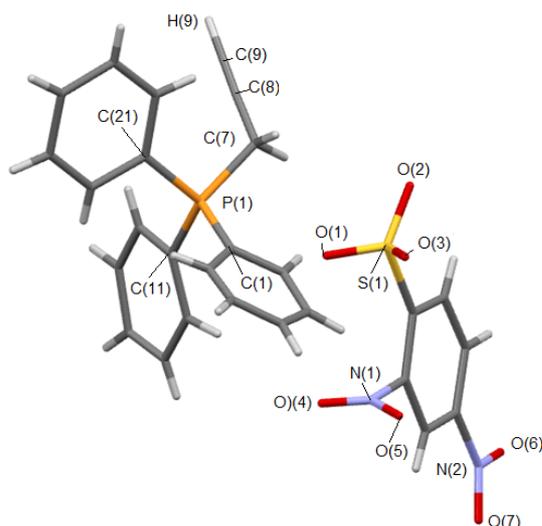


Рис. 3. Общий вид 2,4-динитробензолсульфоната (пропил)трифенилфосфония (3)

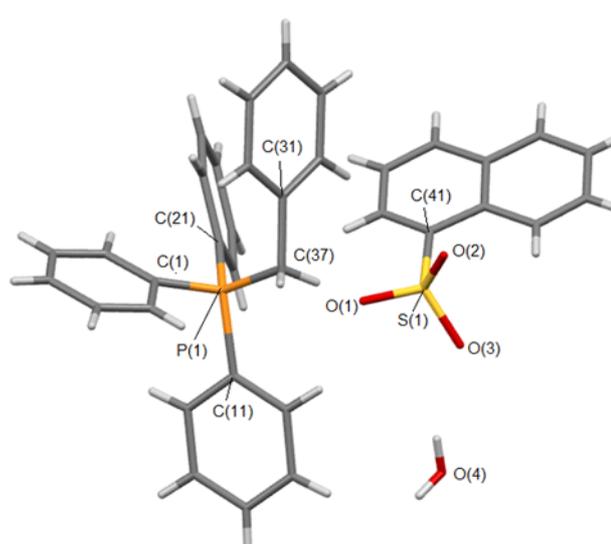


Рис. 4. Общий вид гидрата 1-нафталинсульфоната (бензил)трифенилфосфония (4)

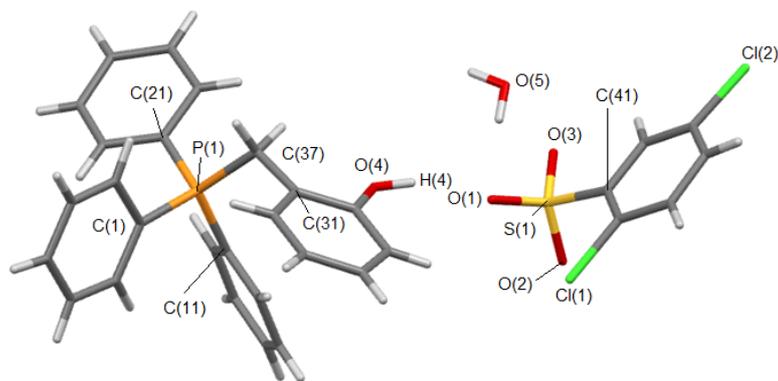


Рис. 5. Общий вид гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната (2-оксибензил)трифенилфосфония (5)

В кристаллах комплексов 6 и 7 присутствуют аналогичные пары тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов (рис. 6, 7).

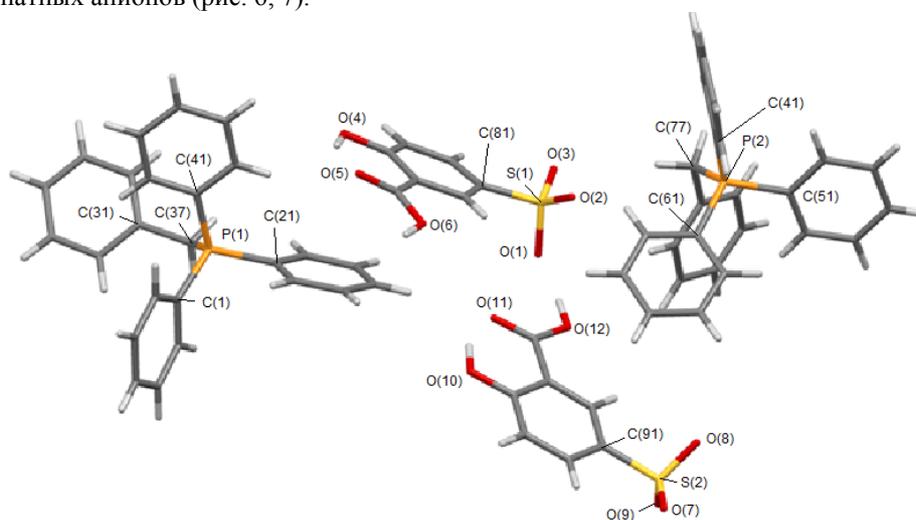


Рис. 6. Общий вид (3-карбокси)(4-окси)бензолсульфоната (бензил)трифенилфосфония (6)

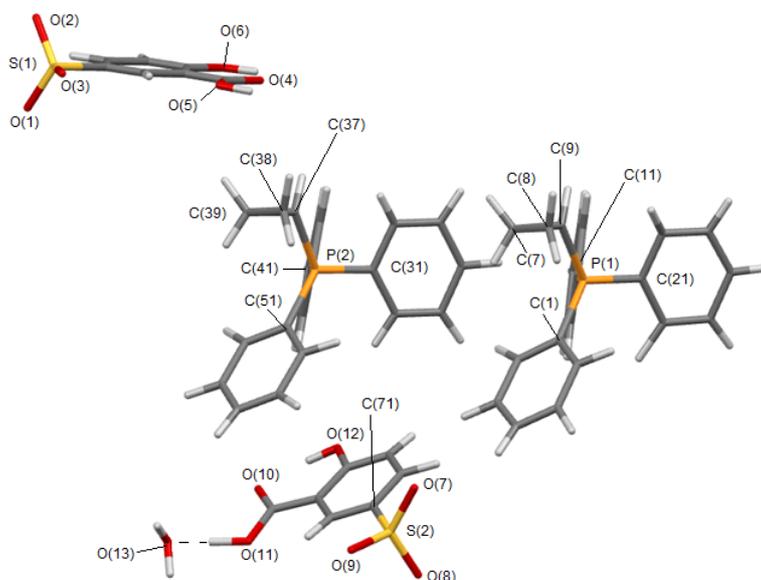


Рис. 7. Общий вид гидрата (3-карбокси)(4-окси)бензолсульфоната (циклопропил)трифенилфосфония (7)

Комплекс **8** состоит из двухзарядных фосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых аренсульфонатных анионов (рис. 8), в отличие от **9**, в котором содержатся аренсульфонатные анионы одного типа (рис. 9). Соединения **4**, **5**, **8**, **9** являются гидратами, молекулы воды в которых участвуют в структурировании кристалла (расстояния Н...О изменяются в интервале 2,08–2,72 Å). Длины связей Р–С варьируют в интервале 1,453(4)–2,316(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 91,0(3)°–128,38(19)°. Расстояния S–O изменяются в пределах 1,314(2)–1,599(2) Å.

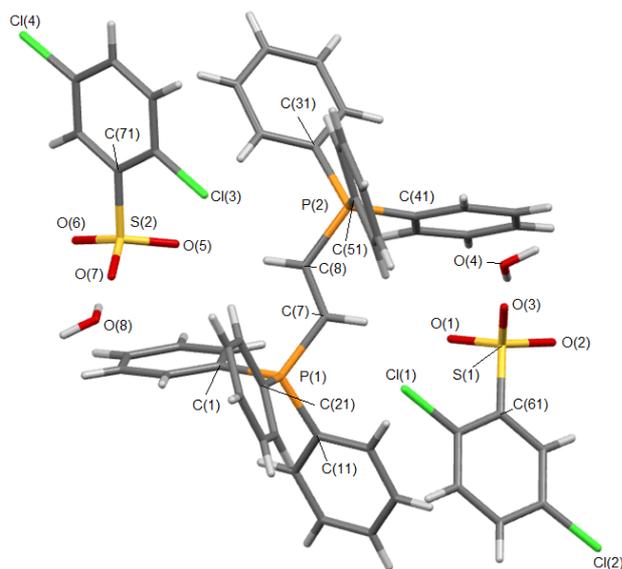


Рис. 8. Общий вид гидрата
(2,5-дихлор)бензолсульфоната этилен-
ди(трифенилфосфония) (**8**)

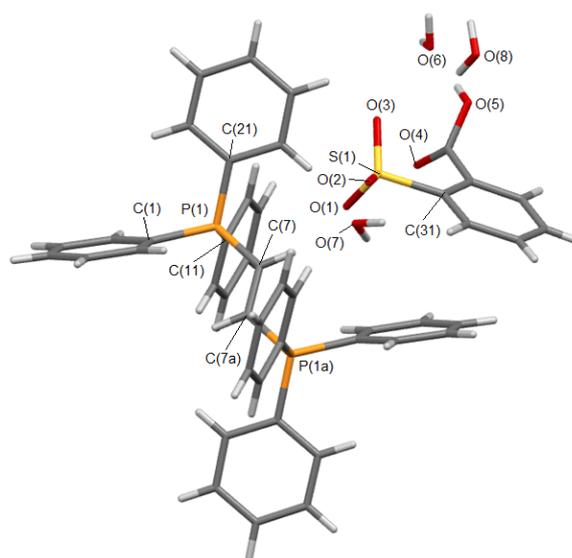


Рис. 9. Общий вид гидрата
(2-карбокси)бензолсульфоната этилен-
ди(трифенилфосфония) (**9**)

Выводы

Взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфовыми кислотами в воде приводит к синтезу новых ионных комплексов аренсульфонатов тетраорганилфосфония, строение которых установлено методом РСА.

Список источников

1. *Hartley F.R.* The chemistry of organophosphorus compounds. Vol. 3. Phosphonium salts, ylides and phosphoranes / F.R. Hartley. John Wiley & Sons, Ltd., 1983. 458 p.
2. *Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 9119. DOI: 10.1002/chem.201406370.
3. *Werner T.* // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1469. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
4. *Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
5. *Chong C.C., Hirao H., Kinjo R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. DOI: 10.1002/ange.201408760.
6. *Luiz J.F., Spikes H.* // Tribology Letters. 2020. Vol. 68. P. 75. DOI: 10.1007/s11249-020-01315-8.
7. *Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5869. DOI: 10.1002/anie.201100283.
8. *Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49, No. 69. P. 7590. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
9. *Canac Y., Duhayon C., Chauvin R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 6313. DOI: 10.1002/anie.200701490.
10. *Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al.* // Molecules. 2012. V. 17, No. 3. P. 2567–2578. DOI: 10.3390/molecules17032567

11. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
12. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // Med. Chem. Res. 2021. V. 30. P. 925. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.
13. Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
14. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules26216350.
15. Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. V. 69. P. 2140. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
16. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130
17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. С. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
19. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, № 2. С. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структурной химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
24. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
25. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
26. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
27. 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.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
29. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ. 2012. 54 с.
30. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с.

Информация об авторах:

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

Механошина Евгения Сергеевна – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexev@mail.ru

Головин Михаил Сергеевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: golovin-mixail@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27 октября 2023 г.
The article was submitted 27 October 2023.

Научная статья

УДК 546.593+546.87+546.87+547.53.024+548.312.2

DOI: 10.14529/chem240105

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИИОДОДИЦИАНОАУРАТА ТЕТРАФЕНИЛСТИБОНИЯ $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. По реакции диiodодидицианоурата калия с хлоридом тетрафенилстибония синтезирован комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**). Строение соединения **1** впервые установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА, диiodодидицианоурат тетрафенилстибония (**1**) $[\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SbI}_2\text{Au}]$, $M = 931,95$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,176(5) \text{ \AA}$, $b = 9,998(6) \text{ \AA}$, $c = 18,579(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 84,55(3)^\circ$, $\beta = 77,37(3)^\circ$, $\gamma = 67,42(3)^\circ$, $V = 1368,4(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{выч.}) = 2,262 \text{ г/см}^3$; обл. сбора по 2θ : $5,62-74,5^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$; всего отражений 91938; независимых отражений 14033 ($R_{\text{int}} = 0,0559$); GOOF = 1,033; R -фактор 5,95%] имеет ионное строение и состоит из тетрафенилстибониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической геометрией атома сурьмы (углы CSbC изменяются в интервале $102,2(3)-119,8(2)^\circ$; расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ составляют $2,087(6)-2,099(6) \text{ \AA}$) и двух типов кристаллографически независимых практически неискаженных плоско-квадратных диiodодидицианоуратных анионов (*транс*- и *цис*-углы близки к 180° и 90° соответственно; расстояния $\text{Au}-\text{I}$ и $\text{Au}-\text{C}$ равны $2,5863(13)$, $2,6071(15) \text{ \AA}$ и $1,986(8)$, $1,991(7) \text{ \AA}$ соответственно). Кристаллическая организация в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,54$, $2,55 \text{ \AA}$) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}-\text{Au}$ ($3,16 \text{ \AA}$), а также контактами $\text{Sb}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ длиной $3,30 \text{ \AA}$. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1900936; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: диiodодидицианоурат калия, хлорид тетрафенилстибония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шевченко Д.П., Шарутин В.В. Синтез и строение диiodодидицианоурата тетрафенилстибония $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77–82. DOI: 10.14529/chem240105

Original article

DOI: 10.14529/chem240105

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLSTIBONIUM DIIODODICYANOAUATE $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$

D.P. Shevchenko, V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of potassium diiododicyanoaurate with tetraphenylstibonium chloride has led to the synthesis of the $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**) complex. The crystal structure of compound **1** has been determined by X-ray diffraction (XRD) analysis for the first time. According to the XRD data, tetraphenylstibonium diiododicyanoaurate (**1**) $[\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SbI}_2\text{Au}]$, $M = 931.95$; triclinic crystal system, $P-1$ space group; cell parameters: $a = 8.176(5) \text{ \AA}$, $b = 9.998(6) \text{ \AA}$, $c = 18.579(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 84.55(3)^\circ$,

$\beta = 77.37(3)^\circ$, $\gamma = 67.42(3)^\circ$, $V = 1368.4(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{calc.}) = 2.262 \text{ g/cm}^3$; $2\theta_{\text{max}}: 5.62^\circ\text{--}74.5^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$; 91938 reflections collected; 14033 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.0559$); GOOF = 1.033; R -factor 5.95%] has the ionic structure and consists of tetraphenylstibonium cation with practically undistorted tetrahedral coordination of the antimony atom (the CSbC angles vary in the range $102.2(3)\text{--}119.8(2)^\circ$; the Sb–C distances vary within $2.087(6)\text{--}2.099(6) \text{ \AA}$) and two types of almost undistorted square-planar diiododicyanoaurate anions (the *trans*- and *cis*-angles are close to 180° and 90° respectively; the Au–I and Au–C distances are $2.5863(13)$, $2.6071(15) \text{ \AA}$ and $1.986(8)$, $1.991(7) \text{ \AA}$, respectively). The crystal organization in crystal **1** is caused by the interionic C–H \cdots N \equiv C (2.54 , 2.55 \AA) and C–H \cdots I–Au (3.16 \AA) hydrogen bonds, as well as by the weak Sb \cdots N \equiv C contacts with the length of 3.30 \AA . Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1900936) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: potassium diiododicyanoaurate, tetraphenylstibonium chloride, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Synthesis and structure of tetraphenylstibonium diiododicyanoaurate $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):77–82. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240105

Введение

Цианоуратные комплексы являются весьма важными объектами координационной химии металлов, которые привлекают внимание, прежде всего, из-за их физико-химических свойств, включающих люминесценцию [1–5], вапохромизм [6–8], двулучепреломление [9–12], высокие значения термического расширения [13, 14], магнитную [15–19] и противораковую активность [20].

В продолжение ряда предыдущих работ по дигалогенодицианоуратным комплексам [21–23] в настоящей статье описаны синтез и особенности строения диiodодидицианоурата тетрафенилсурьмы $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**).

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (1**).** К раствору 100 мг (0,19 ммоль) диiodодидицианоурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 86 мг (0,19 ммоль) хлорида тетрафенилстибония. Образовавшийся темно-оранжевый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Получили 150 мг (87 %) кристаллов ярко-желтого цвета комплекса **1** с т. пл. 115°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054, 2166, 1576, 1479, 1435, 1331, 1305, 1265, 1192, 1160, 1070, 1023, 1001, 732, 689, 615, 521, 442.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на 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 по программам SMART и SAINT-Plus [24]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [25] и OLEX2 [26]. Структура определена прямым методом и уточнена 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
M	931,95
Сингония	293,15
Пр. гр.	триклинная
a , \AA	$P\bar{1}$
b , \AA	8,176(5)
c , \AA	9,998(6)

Окончание табл. 1

Параметр	1
α , град.	18,579(15)
β , град.	84,55(3)
γ , град.	77,37(3)
V , Å ³	67,42(3)
Z	1368,4(16)
ρ (выч.), г/см ³	2
μ , мм ⁻¹	2,262
$F(000)$	8,613
Размер кристалла, мм	850,0
Область сбора данных по θ , град.	5,62–74,5
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений	91938
Независимых отражений (R_{int})	14033 (0,0559)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	14033
Переменных уточнения	292
GOOF	1,033
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0595$, $wR_2 = 0,1435$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1182$, $wR_2 = 0,1659$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	3,29/–4,47

Таблица 2

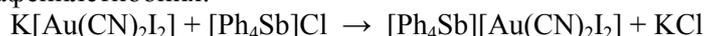
Длины связей и валентные углы для структуры 1

Связь d , Å		Угол ω , °	
Au(1)–I(1)	2,5863(13)	I(1a)Au(1)I(1)	180,00(6)
Au(1)–I(1a)	2,5863(13)	C(7)Au(1)I(1)	90,9(2)
Au(1)–C(7)	1,991(7)	C(7)Au(1)I(1a)	89,1(2)
Au(1)–C(7a)	1,991(7)	C(7a)Au(1)C(7)	179,998(1)
Au(2)–I(2)	2,6071(15)	I(2b)Au(2)I(2)	179,998(1)
Au(2)–I(2b)	2,6071(15)	C(8)Au(2)I(2)	89,3(2)
Au(2)–C(8)	1,986(8)	C(8)Au(2)I(2b)	90,7(2)
Au(2)–C(8b)	1,986(8)	C(8b)Au(2)C(8)	180,0(2)
Sb(1)–C(1)	2,093(7)	C(21)Sb(1)C(1)	102,2(3)
Sb(1)–C(11)	2,087(6)	C(21)Sb(1)C(31)	115,3(2)
Sb(1)–C(21)	2,091(6)	C(1)Sb(1)C(31)	105,2(2)
Sb(1)–C(31)	2,099(6)	C(11)Sb(1)C(21)	119,8(2)
Преобразования симметрии: ^a 1– x , 2– y , 1– z ; ^b – x , 2– y , 2– z		C(11)Sb(1)C(1)	108,4(3)
		C(11)Sb(1)C(31)	104,8(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов комплекса **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1900936); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплекс **1** был синтезирован взаимодействием водных растворов диододицианоурата калия с хлоридом тетрафенилстибония:



Последующей перекристаллизацией из этанола были получены устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы **1** красного цвета.

В ИК-спектре полученного комплекса присутствует характерная малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей $C \equiv N$ при 2166 см^{-1} ; полоса при 3054 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $C-H_{ph}$ [27]. К колебаниям связей $Sb-C_{ph}$ можно отнести полосу при 442 см^{-1} [28].

По данным РСА, кристалл ионного комплекса **1** состоит из тетрафенилстибониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых centrosymmetric плоскватратных диододидицианоауратных анионов (рис. 1).

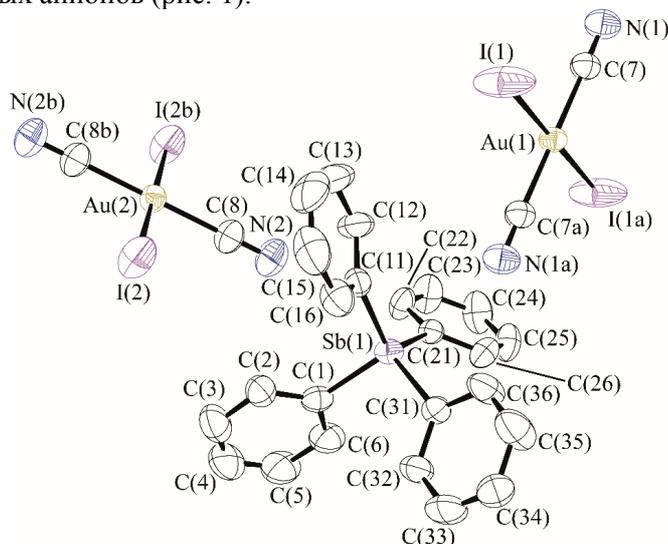


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**1**)

Атомы сурьмы в катионах имеют слабоискаженную тетраэдрическую координацию с углами CSbC , варьирующимися в интервале от $102,2(3)^\circ$ до $119,8(2)^\circ$. Длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ близки друг к другу и изменяются в пределах $2,087(6)$ – $2,099(6)$ Å, что не превышает значения суммы ковалентных радиусов атома сурьмы и sp^3 -гибридизованного атома углерода ($2,15$ Å [29]). Диододидицианоауратные анионы также не содержат значимых искажений: *транс*-углы CAuC и IAuI близки к 180° , величины *цис*-углов CAuI колеблются в узком интервале от $89,1(2)$ до $90,9(2)^\circ$. Длины связей $\text{Au}-\text{I}$ ($2,5863(13)$, $2,6071(15)$ Å) и $\text{Au}-\text{C}$ ($1,986(8)$, $1,991(7)$ Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и иода ($2,75$ Å [29]) и золота и углерода ($2,05$ Å [29]) соответственно.

Пространственная организация в кристалле **1** (рис. 2) обусловлена водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,54$; $2,55$ Å) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}-\text{Au}$ ($3,16$ Å), длины которых близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов или меньше таковых ($\text{H}\cdots\text{N}$ $2,65$ Å, $\text{H}\cdots\text{I}$ $3,08$ Å [30]).

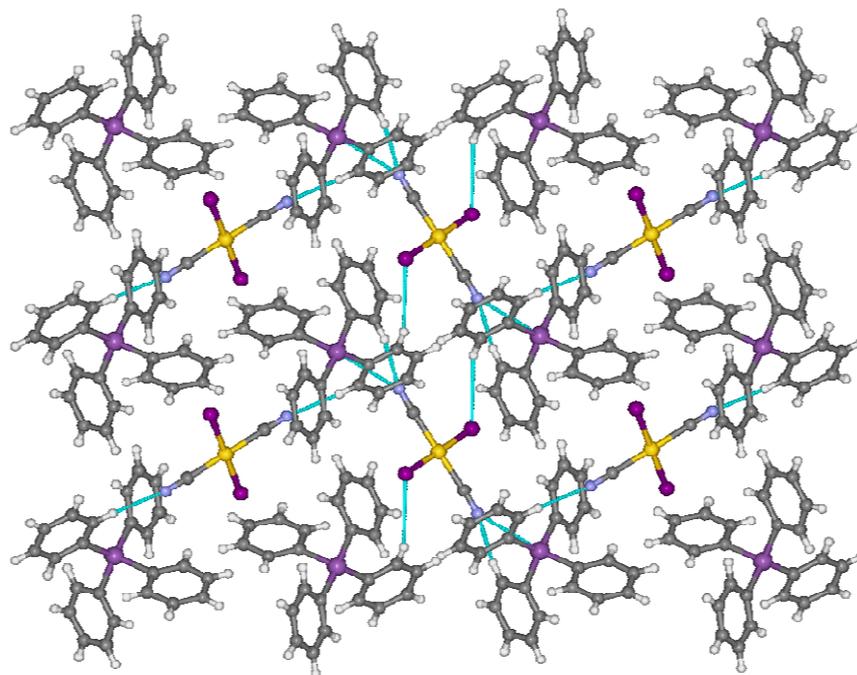


Рис. 2. Пространственная организация комплекса **1** (проекция вдоль кристаллографической оси a)

Кроме того, в структуре наблюдаются дополнительные контакты $Sb \cdots N \equiv C$ длиной 3,30 Å, которые не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и азота ($Sb \cdots N$ 3,61 Å [30]) и слабо влияют на итоговую геометрию катионов.

Выводы

Таким образом, комплекс диододицианоурата тетрафенилстибония, синтезированный в воде из хлорида тетрафенилсурьмы и диододицианоурата калия, имеет ионное строение. Пространственная структура кристалла полученного продукта обусловлена межкатионными водородными связями $C-H \cdots N \equiv C$ и $C-H \cdots I-Au$. В кристалле также присутствуют контакты $Sb \cdots N \equiv C$, которые не оказывают на геометрию катионов значимого воздействия.

Список источников

1. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
2. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019, No. 7. P. 956. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642.
4. Yamagishi A., Kawasaki T., Hiruma K. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45, No. 18. P. 7823. DOI: 10.1039/C6DT00537C.
5. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075.
6. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Commun. 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H.
7. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J. et al. // Sensors. 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669.
8. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w.
9. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y.
10. Katz M.J., Leznoff D.B. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c.
11. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. // Polyhedron. 2016. V. 108. P. 93. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
12. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54, No. 13. P. 6462. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
13. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
14. Ovens J.S., Leznoff D.B. // CrystEngComm. 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI.org/10.1039/C7CE02167D.
15. Palacios M.A., Díaz-Ortega I.F., Nojiri H. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7, No. 23. P. 4611. DOI: 10.1039/D0QI00996B.
16. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/C0DT01546F.
17. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12, No. 26. P. 6748. DOI: 10.1002/chem.200600303.
18. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
19. Wu S.-G., Wang L.-F., Ruan Z.-Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 32. P. 14888. DOI: 10.1021/jacs.2c06313.
20. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24, No. 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600.
21. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207.

22. *Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, No. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152.
23. *Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48, No. 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1070328422010055.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. 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.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
27. *Преч Е., Бюльман Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений, М.: Мир, 2006. 440 с.
28. *Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D.* // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4, No. 1. P. 82. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)82370-0.
29. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. No. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
30. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант химического факультета, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepherd56@gmail.com.

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29 августа 2023 г.

The article was submitted 29 August 2023.

СПОСОБЫ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА R₄PX, где X – ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНАЯ ГРУППА

**В.В. Шарутин[✉], Е.С. Механошина, М.Э. Сахаутдинова, Д.Р. Байгильдина,
М.О. Мородецких, О.А. Сажин, А.А. Якшимбаев, С.А. Журавлева,
А.Р. Безгодова, С.В. Сычева**
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия
[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературы, опубликованной с начала XXI века до настоящего времени, систематизированы и описаны методы получения соединений фосфора общей формулы R₄PX (X – электроотрицательная группа). Настоящая работа является продолжением классических исследований в области химии органических соединений фосфора в лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета. Основное внимание уделено методам синтеза производных тетраорганилфосфония, основанных на реакциях перераспределения радикалов и реакциях замещения, по которым синтезирован бромид тетрафенилфосфора и ряд аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония соответственно. Показано, что единственным продуктом взаимодействия дибромида трифенилфосфора с пентафенилфосфором в растворе бензола (1 ч, 25 °С) является бромид тетрафенилфосфония, выделенный из реакционной смеси с выходом 92 %. По реакции замещения из бромида тетрафенилфосфония и бензолсульфонозой кислоты в воде получен гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония [Ph₄P][OSO₂Ph] · H₂O (1) с выходом 90 %. По аналогичной схеме с выходом до 92 % получен ряд аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония: [Ph₃PC₃H₅-*cyclo*][OSO₂Naft-1] (2), [Ph₃PCH₂CN][OSO₂Mez] (3), [Ph₃PCH₂CN] [OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5] · ½MeOH (4), [Ph₃PCH₂OH] [OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5] · H₂O (5), [Ph₃PEt] [OSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4] (6), [Ph₃P(CH₂)₂OH][OSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4] (7), [Ph₃P(C₆H₁₁-*cyclo*)] [OSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4] (8). Строение комплексов доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы комплексов 2–5 имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов.

Ключевые слова: бромид тетрафенилфосфония, бензолсульфонат тетрафенилфосфония, аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, реакция, перераспределения лигандов, замещения

Для цитирования: Способы синтеза соединений фосфора R₄PX, где X – электроотрицательная группа / В.В. Шарутин, Е.С. Механошина, М.Э. Сахаутдинова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83–92. DOI: 10.14529/chem240106

Original article
DOI: 10.14529/chem240106

THE SYNTHESIS WAYS OF PHOSPHORUS COMPOUNDS R₄PX, WHERE X IS AN ELECTRONEGATIVE GROUP

**V.V. Sharutin[✉], E.S. Mekhanoshina, M.E. Sakhautdinova, D.R. Baygildina,
M.O. Morodetskikh, O.A. Sazhin, A.A. Yakshimbayev, S.A. Zhuravleva,
A.R. Bezgodova, S.V. Sycheva**
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. Based on the analysis of literature sources from the beginning of the 21st century to the present, various methods for obtaining phosphorus compounds of the general formula R₄PX

© Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э., Байгильдина Д.Р., Мородецких М.О., Сажин О.А., Якшимбаев А.А., Журавлева С.А., Безгодова А.Р., Сычева С.В., 2024.

(X is an electronegative group) have been systematized and described. The present study is a continuation of classical research in the field of chemistry of organic phosphorus compounds in the Laboratory of Chemistry of Organoelement Compounds of South Ural State University. The principal attention is paid to synthesis methods for tetraorganylphosphonium derivatives based on radical redistribution reactions and substitution reactions, which are used to synthesize tetraphenylphosphorus bromide and a series of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates, respectively. It has been shown that the single product of the interaction of triphenylphosphorus dibromide with pentaphenylphosphorus in a benzene solution (1 hour, 25 °C) is tetraphenylphosphonium bromide, isolated from the reaction mixture, yielding 92%. Tetraphenylphosphonium benzenesulfonate has been obtained, yielding 90%, by a substitution reaction from tetraphenylphosphonium bromide and benzenesulfonic acid in water. Using a similar scheme, a series of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates have been obtained with yields up to 92 %: $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{Naft-1}]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Mez}]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (**6**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (**7**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (**8**). The complex structures have been proved by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to the XRD data, crystals of complexes **2–5** have ionic structure; they consist of tetraorganylphosphonium and arenesulfonate anions.

Keywords: tetraphenylphosphonium bromide, tetraphenylphosphonium benzenesulfonate, alkyltriphenylphosphonium arenesulfonate, synthesis, reaction, ligand redistribution, substitution

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S., Sakhautdinova M.E., Baygildina D.R., Morodetskikh M.O., Sazhin O.A., Yakshimbayev A.A., Zhuravleva S.A., Bezgodova A.R., Sycheva S.V. The synthesis methods of phosphorus compounds R_4PX , where X is an electronegative group. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2024;16(1):83–92. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem240106

Введение

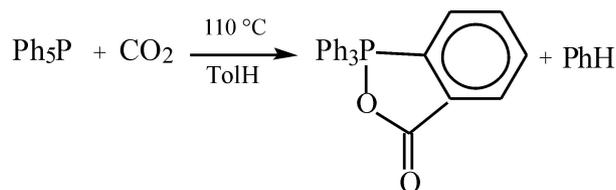
Одними из наиболее изученных арильных соединений элементов пятой группы Ar_5E (E = P, As, Sb, Bi) являются их фенильные производные. Известно, что пентафенилфосфор, который Г. Виттиг получил в 1953 году, являлся базовым реагентом для синтеза новых производных фосфора общей формулы Ph_4PX по реакции деарилирования пентафенилфосфора неорганическими кислотами, такими, например, как гексахлорплатиновая кислота [1].



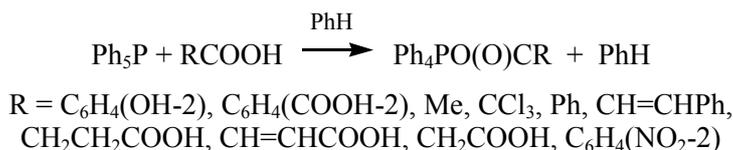
В работе [2] описан синтез алкоксидов и феноксида тетрафенилфосфора из пентафенилфосфора и гидроксилсодержащих соединений и была отмечена возможность использования первых в органическом синтезе для синтеза простых эфиров, когда, например, из бензилокситетрафенилфосфора и трифенилсиланола с практически количественным выходом был получен бензиловый эфир трифенилсиланола.



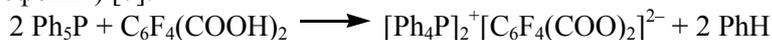
Весьма интересна реакция пентафенилфосфора с углекислым газом, когда из реакционной смеси было выделено гетероциклическое соединение – 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз-[c]-1,2-оксафосфофан, строение которого было доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [3, 4].



Известно, что пентафенилфосфор при действии карбоновых кислот превращается в карбоксилаты тетрафенилфосфора [5, 6].



Взаимодействие избытка пентафенилфосфора с тетрафторфталевой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп с образованием тетрафторфталата бис(тетрафенилфосфония) [7].



По аналогичной схеме пентафенилфосфор реагирует с фталевой кислотой.

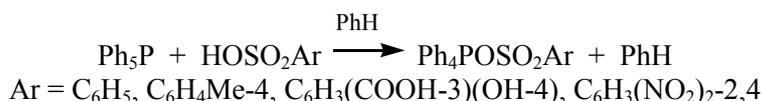
Взаимодействием пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами (мольное соотношение 2:1 и 1:1) в растворе ароматического углеводорода (бензол или толуол, запаянная ампула, 0,5 часа, 60 °С) синтезированы карбоксилаты тетрафенилфосфония в форме сольватов с растворителем $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]^-\cdot\text{PhH}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-}\cdot\text{ToIH}$ [8]. По данным РСА, кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и карбоксилатных анионов.

Особый интерес к изучению особенностей строения аддуктов карбоксилатов тетрафенилфосфора связан с тем, что они ранее были описаны в литературе. Аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой был получен взаимодействием пентафенилфосфора с бензойной кислотой в мольном соотношении 1:2 в бензоле [9]. Кристаллы бледно-желтого цвета с т. пл. 129 °С хорошо растворимы в ароматических углеводородах и полярных растворителях.

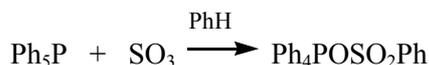
Взаимодействием пентафенилфосфора с 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получен с выходом 90 % (2-карбокси)бензолсульфонат тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$, который был также синтезирован из хлорида тетрафенилфосфония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом 89 % [10].

Реакция пентафенилфосфора с оксидом серы SO₂ (стеклянная ампула, 24 °С, 1 ч) с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды приводила к получению тиобензолсульфоната тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PhSO}_2\text{S}]^-$, который был охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [11]. Представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 164 °С, растворимые в аренах и полярных растворителях.

Показано, что пентафенилфосфор реагирует с аренсульфоновыми кислотами (мольное соотношение 1:1) в бензоле с образованием аренсульфонатов тетрафенилфосфония, представляющих собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде [5, 12–14]:



Бензолсульфонат тетрафенилфосфония был также получен внедрением оксида серы(VI) по связи P–C в пентафенилфосфоре [5]:



По данным РСА, аренсульфонаты тетраорганилфосфония являются ионными соединениями с малоискаженными катионами тетраорганилфосфония.

В работах [15–19] был описан синтез ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов, однако получение производных тетраорганилфосфония, содержащих функциональные группы в органических радикалах при атоме фосфора, ранее не изучалось, как и соли тетраорганилфосфония с анионами сложного строения.

В настоящей работе представлен синтез бромида тетрафенилфосфония и новых аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{Naft-1}]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Mez}]$,

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$.

Экспериментальная часть

Реакция сольвата пентафенилфосфора с бензолом с дибромидом трифенилфосфора. Смесь 110 мг (0,24 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом [5] и 100 мг (0,24 ммоль) дибромид трифенилфосфора [20] в 10 мл бензола перемешивали при 20 °С 1 ч, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из воды. Получили 93 мг (92 %) бесцветных кристаллов бромид тетрафенилфосфония с $t_{\text{пл}} = 295$ °С ($t_{\text{пл}} = 294\text{--}296$ °С [21]).

Реакция бромида тетрафенилфосфония с бензолсульфоновой кислотой. К раствору 79 мг (0,50 ммоль) бензолсульфоновой кислоты в 10 мл воды прибавляли 210 мг (0,50 ммоль) бромида тетрафенилфосфония и перемешивали при 20 °С 1 ч. Остаток перекристаллизовывали из воды. Получили 223 мг (90 %) бесцветных кристаллов гидрата бензолсульфоната тетрафенилфосфония $\text{Ph}_4\text{POSO}_2\text{Ph} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) с $t_{\text{пл}} = 175$ °С (лит. данные $t_{\text{пл}} = 174\text{--}176$ °С [5]).

Аналогично получали неизвестные ранее аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония, которые перекристаллизовывали из воды или метилового спирта.

1-Нафталинсульфонат циклопропилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{Naft-1}]$ (2) ($t_{\text{пл}} = 156$ °С, 91 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3011, 1587, 1504, 1485, 1437, 1340, 1317, 1301, 1213, 1190, 1072, 1045, 997, 814, 787, 754, 723, 694, 685, 661, 611, 563, 527, 496, 459. Найдено, %: С 72,85; Н 5,64. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 72,87; Н 5,29.

Мезитиленсульфонат цианометилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}]$ (3) ($t_{\text{пл}} = 199$ °С, 91 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 3021, 2884, 2845, 2768, 2251, 1605, 1587, 1566, 1472, 1439, 1339, 1315, 1254, 1213, 1192, 1161, 1114, 1013, 957, 932, 914, 758, 746, 719, 687, 677, 581, 550, 530, 496, 463, 432. Найдено, %: С 69,28; Н 5,68. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 69,38; Н 5,54.

Сольват 2,5-дихлорбензолсульфонат цианометилтрифенилфосфония с метиловым спиртом $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (4) ($t_{\text{пл}} = 182$ °С, 91 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3071, 2876, 2849, 2766, 2251, 1587, 1483, 1439, 1373, 1342, 1242, 1211, 1150, 1113, 1096, 1061, 1016, 995, 905, 853, 827, 746, 717, 687, 617, 588, 552, 534, 519, 505, 493, 459, 434. Найдено, %: С 58,30; Н 5,81. $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 58,42; Н 4,04.

Гидрат 2,5-дихлорбензолсульфонат оксиметилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) ($t_{\text{разл}} = 112$ °С, 91 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3568, 3256, 1567, 1437, 1373, 1244, 1200, 1472, 1117, 1063, 1016, 997, 891, 752, 739, 719, 683, 619, 590, 532, 496, 486, 457, 413. Найдено, %: С 56,39; Н 4,27. $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{O}_9\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56,78; Н 4,16.

2,4-Динитробензолсульфонат этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (6) ($t_{\text{разл}} = 112$ °С, 93 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3011, 1587, 1485, 1437, 1340, 1317, 1302, 1213, 1113, 1072, 1045, 997, 814, 787, 754, 723, 695, 685, 662, 611, 563, 527, 496, 459, 428. Найдено, %: С 69,28; Н 5,68. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 69,38; Н 5,54.

2,4-Динитробензолсульфонат оксиэтилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (7) ($t_{\text{разл}} = 142$ °С, 93 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3551, 3092, 3048, 3019, 2907, 1549, 1528, 1487, 1439, 1371, 1352, 1240, 1163, 1134, 1113, 1067, 1026, 993, 943, 918, 849, 837, 816, 748, 733, 721, 692, 665, 633, 556, 505, 473, 419. Найдено, %: С 56,12; Н 4,36. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$. Вычислено, %: С 56,32; Н 4,15.

2,4-Динитробензолсульфонат циклогексилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ (8) ($t_{\text{пл}} = 208$ °С, 93 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3094, 3063, 3032, 2938, 2897, 2860, 1601, 1587, 1543, 1526, 1485, 1452, 1437, 1350, 1250, 1229, 1167, 1111, 1065, 1028, 997, 918, 891, 851, 833, 746, 719, 698, 664, 637, 615, 544, 521, 469, 417. Найдено, %: С 60,68; Н 4,97. $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 60,81; Н 4,90.

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

Элементный анализ на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **2–5** проводили 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. Все расчеты по определению и уточнению структур **2–5** выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [22–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 2–5

Параметр	2	3	4	5
Формула	$C_6H_{54}O_6P_2S_2$	$C_{29}H_{28}NO_3PS$	$C_{53}H_{44}Cl_4N_2O_7P_2S_2$	$C_{50}H_{44}Cl_4O_9P_2S_2$
<i>M</i>	1021,11	501,55	1088,76	1056,71
Сингония	Ромбическая	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	18,215(11)	13,033(18)	12,229(8)	9,120(5)
<i>b</i> , Å	21,189(12)	14,544(12)	12,839(7)	12,936(8)
<i>c</i> , Å	13,330(8)	13,941(13)	18,008(10)	21,094(13)
α , град.	90,00	90,00	84,38(2)	90,00
β , град.	90,00	101,30(4)	75,73(4)	83,74(3)
γ , град.	90,00	90,00	77,65(2)	90,00
<i>V</i> , Å ³	5145(5)	2591(5)	2674(3)	2489(3)
<i>Z</i>	4	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,318	1,286	1,352	1,410
μ , мм ⁻¹	0,220	0,218	0,411	0,441
<i>F</i> (000)	2144,0	1056,0	1124,0	1092,0
Размер кристалла, мм	0,37 × 0,34 × 0,09	0,47 × 0,19 × 0,17	0,41 × 0,37 × 0,24	0,65 × 0,29 × 0,19
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,74–56,66	5,54–58,88	6,46–56,64	5,78–57
Интервалы индексов отражений	$-24 \leq h \leq 24$, $-28 \leq k \leq 28$, $-17 \leq l \leq 17$	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 23$	$-12 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 28$
Измерено отражений	94209	109265	98644	56284
Независимых отражений	12754	7027	13253	6307
<i>R</i> _{int}	0,1669	0,0444	0,0460	0,0503
Переменных уточнения	649	319	648	323
GOOF	1,016	1,051	1,015	1,034
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0759, <i>wR</i> ₂ = 0,1639	<i>R</i> ₁ = 0,0408, <i>wR</i> ₂ = 0,1047	<i>R</i> ₁ = 0,0480, <i>wR</i> ₂ = 0,1159	<i>R</i> ₁ = 0,0476, <i>wR</i> ₂ = 0,1156
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1524, <i>wR</i> ₂ = 0,1982	<i>R</i> ₁ = 0,0548, <i>wR</i> ₂ = 0,1139	<i>R</i> ₁ = 0,0769, <i>wR</i> ₂ = 0,1325	<i>R</i> ₁ = 0,0702, <i>wR</i> ₂ = 0,1289
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,72/–0,35	0,22/–0,51	0,45/–0,41	0,51/–0,47

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2171555 (2), № 2177559 (3), № 2182137 (4), № 2219901 (5); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

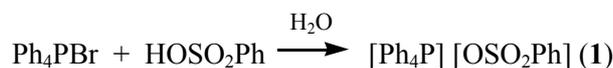
Обсуждение результатов

Известно, что эффективным способом получения ониевого соединений сурьмы Ar_4SbX является метод, основанный на реакции перераспределения радикалов [25–31], неизвестной ранее для производных фосфора. Мы предположили, что протекание подобных реакций перераспределения лигандов может наблюдаться и для пентафенилфосфора, который является аналогом пентафенилсурьмы. Действительно, мы впервые нашли, что взаимодействие сольвата пентафенилфосфо-

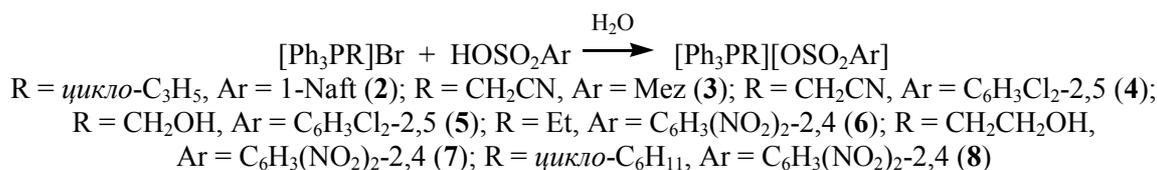
ра ($\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$) с дибромидом трифенилфосфора в бензоле (24 °C, 1 ч) приводит к образованию бромида тетрафенилфосфония с выходом 92 %.



Найдено, что полученный бромид тетрафенилфосфония реагирует с бензолсульфоновой кислотой в бензоле с образованием бензолсульфоната тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{Ph}]$ (**1**), выделенного из реакционной смеси с выходом 90 %.



Показано, что по аналогичной схеме реагируют аренсульфоновые кислоты с галогенидами алкилтрифенилфосфония:



Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и аренах, а при нагревании и в воде.

Строение комплексов **2–8** доказано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов присутствуют характерные полосы поглощения высокой интенсивности при 1223–1192 см⁻¹ и средней интенсивности при 1049–1032 см⁻¹, которые отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Высокоинтенсивные полосы поглощения в области 696–689 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связи S–O. Также содержатся характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов при 1603–1483 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H принадлежат полосы при 3088–3028 см⁻¹; плоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 1165–1031 см⁻¹, внеплоскостным деформационным колебаниям – при 910–849 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–S и C_{Ar}–P отвечают интенсивные полосы в области 600–597 см⁻¹ и 760–716 см⁻¹ соответственно [32]. Неплоским деформационным колебаниям связей C–H ароматических фрагментов принадлежат полосы при 995–906 см⁻¹ [33]. Синглет средней интенсивности при 2251 см⁻¹ в ИК-спектрах **2** и **3** подтверждает присутствие цианогруппы в катионах комплексов. Узкий синглет при 3568 см⁻¹ и широкая полоса при 3256 см⁻¹ в ИК-спектре комплекса **4** свидетельствуют о наличии гидроксильной группы в катионе и сольватных молекул воды в кристалле соответственно.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений **2–5** образованы тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатными анионами с четырехкоординированными атомами серы (рис. 1–4).

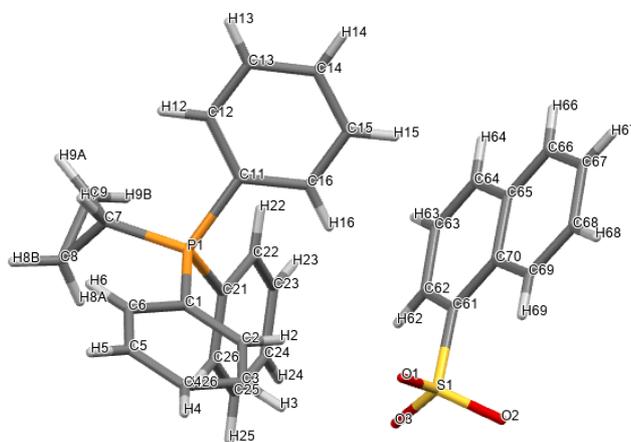


Рис. 1. Общий вид одной пары ионов 1-нафталинсульфоната циклопропилтрифенилфосфония (**2**)

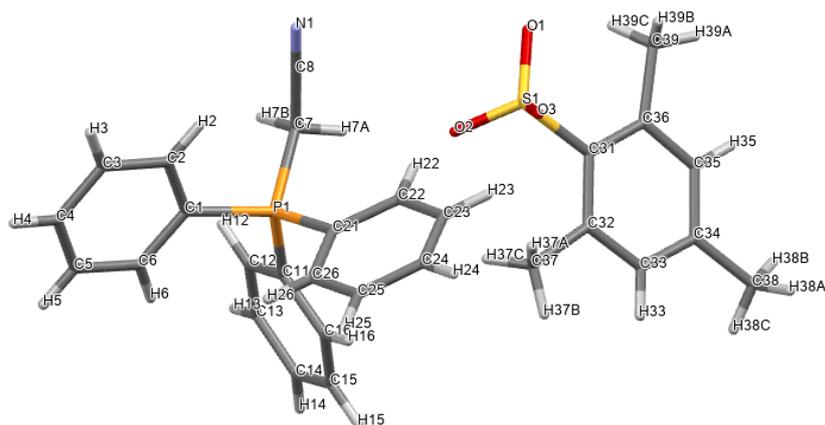


Рис. 2. Общий вид мезитилсульфоната цианометилтрифенилфосфония (3)

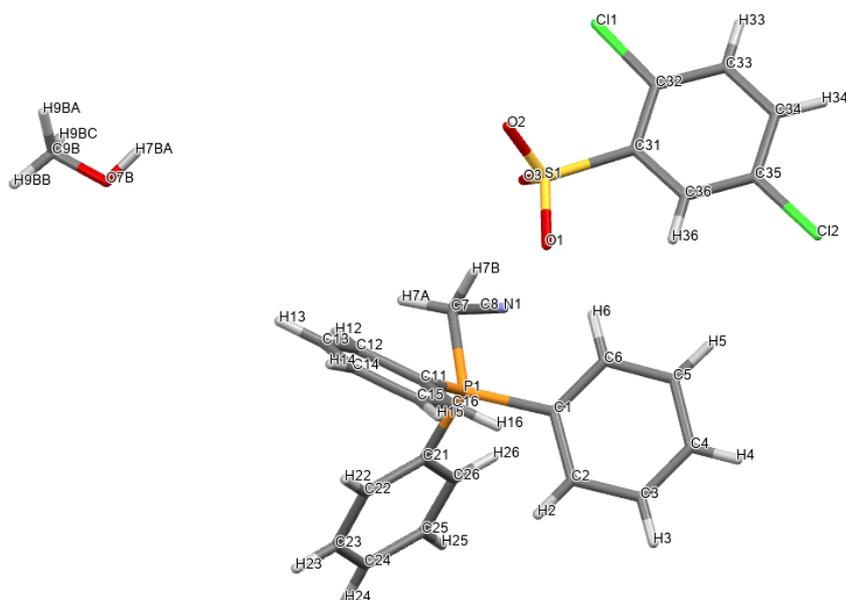


Рис. 3. Общий вид одной пары ионов сольвата 2,5-дихлорбензолсульфоната (4)
цианометилтрифенилфосфония с метанолом

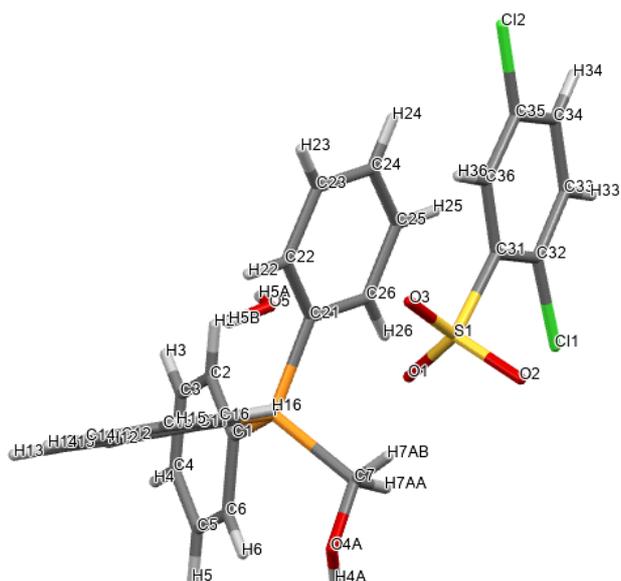


Рис. 4. Общий вид гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната
оксиметилтрифенилфосфония (5)

Катионы алкилтрифенилфосфония в **2–5** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P–C принимают значения 1,761(5)–1,837(2) Å [1,761(5)–1,796(5) Å (**2**); 1,786(2)–1,798(2) Å (**3**); 1,781(2)–1,820(3) Å (**4**), 1,789(2)–1,837(2) Å (**5**)], что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [34]. Валентные углы CPC изменяются в интервалах: 107,9(2)°–110,4(2)° (**2**); 105,76(8)°–111,34(8)° (**3**); 106,10(12)°–111,38(11)° (**4**); 108,28(10)°–110,66(9)° (**5**).

В сульфонатных анионах комплексов **2–5** расстояния S–C близки между собой и принимают значения 1,777(5)–1,799(2) Å. Связи S–O в **2, 3, 4** и **5** близки между собой [1,399(4)–1,469(4) Å, 1,4421(15)–1,4556(17) Å, 1,4349(19)–1,448(2) Å и 1,418(2)–1,442(2) Å соответственно], что указывает на равномерное распределение электронной плотности в SO₃[–] группах. Валентные углы OSC (104,6(2)°–108,96(10)°) меньше, чем углы OSO (110,24(10)°–117,1(3)°). В кристалле гидрата **5** [Ph₃PCH₂OH][OSO₂C₆H₃Cl₂–2,5]·H₂O молекулы воды посредством межмолекулярных водородных связей объединяют два сульфонатных аниона в димер (рис. 5).

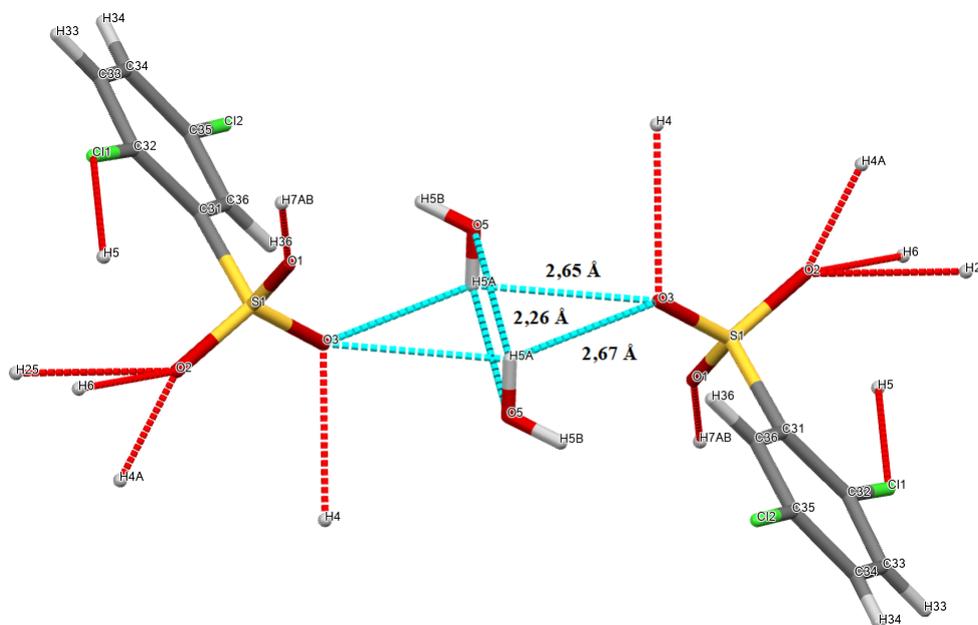


Рис. 5. Общий вид связанных между собой водородными связями 2,5-дихлорбензолсульфонатных анионов в кристалле **5**

Заключение

Таким образом, взаимодействие пентафенилфосфора с дибромидом трифенилфосфора приводит к образованию бромида тетрафенилфосфония, продуктом реакции которого с бензолсульфоновой кислотой является гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония. Подобные реакции бромида алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами протекают аналогично с образованием аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония.

Список источников

1. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem210103.
2. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99, № 1. P. 93.
3. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325.
4. Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58, № 10. С. 2305.
5. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 1. С. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // Журн. общ. химии. 2018, Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.

8. Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem190108
9. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 88. DOI: 10.14529/chem200304.
10. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304.
11. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403.
12. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206.
13. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Бояркина Е.А. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. С. 80.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология» 2019. Т. 62, № 2. С. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
18. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
19. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204.
20. Godfrey S.M., McAuliffe C.A., Mushtaq I., Pritchard R.G., Sheffield J.M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 3815. DOI: 10.1039/A807241H.
21. Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. 1972.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. 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.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
26. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE.
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакукина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA.
29. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636.
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.1134/S0036023613110181.
32. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
33. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбФТУ, 2007. 29 с.
34. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник, управление научной и инновационной деятельности, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Механошина Евгения Сергеевна – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexev@mail.ru

Сахаутдинова Милена Эмилевна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: milenkasakhatdinova@gmail.ru

Байгильдина Диана Руслановна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: dianabay2005@mail.ru

Мородецких Максим Олегович – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morodeckihmaksim@gmail.com

Сажин Олег Алексеевич – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: oleg_sazhin2005@mail.ru

Якшимбаев Асылхан Адельхамович – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: asylhan200511@gmail.com

Журавлева Светлана Александровна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: SvetaJuravlik@gmail.com

Безгодова Анна Романовна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: abezgodova@gmail.ru

Сычева София Вадимовна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sofiasycheva05@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 15 ноября 2023 г.
The article was submitted 15 November 2023.*

СИНТЕЗ НОВЫХ S-ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-1,3,5-ТРИАЗИН-2-ТИОНА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР ^1H , ^{13}C И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.В. Рыбакова¹✉, Д.Г. Ким¹, Н.В. Столповская²

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

² Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

Аннотация. 4-Амино-1,3,5-триазин-2-тион **1** взаимодействует с аллилбромидом, 2-метил-3-хлор-1-пропеном, 2,3-дибромпропеном-1, пренилбромидом в ДМФА/ K_2CO_3 и с циннамилхлоридом, бутенилбромидом в ДМФА/ NaOH с образованием 4-аллилсульфанил- **2**, 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- **3**, 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- **4**, 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- **5**, 4-циннамилсульфанил- **6** и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов **7** соответственно. Строение соединений **2–7** исследовано методом ЯМР ^1H , соединений **5** и **7** – в том числе и методом ЯМР ^{13}C , аллилсульфид **2**, пренилсульфид **5** и бутенилсульфид **7** также изучены с помощью хромато-масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2–7** самым слабopольным сигналом в области 8,22–8,30 м. д. является сигнал ароматического протона триазинового цикла, проявляющийся в виде синглета. Сигналы протонов $-\text{S}-\text{CH}_2$ группы наблюдаются в сильном поле – при 3,10–4,19 м. д. – в зависимости от присутствия в алкенильном фрагменте электронодонорных или электроноакцепторных групп. Протоны группы $=\text{CH}_2$ присутствуют только в структуре сульфидов **2–4** и **7** и образуют в спектрах ЯМР ^1H два сигнала: один сигнал – при 4,85–5,58 м. д., второй – при 5,03–6,10 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C пренилсульфида **5** и бутенилсульфида **7** углероды S-алкенильных групп резонируют в области сильных полей. В области слабых полей наблюдаются сигналы ароматических атомов углерода 1,3,5-триазинового цикла: 182,32–157,95 м. д. В масс-спектрах соединений **2**, **5** и **7** характерными пиками являются пики $[\text{M}-15]^+$ и $[\text{M}-33]^+$, образование которых связано с фрагментацией молекулярных ионов, претерпевающих отщепление метильного радикала и радикала $\cdot\text{SH}$ соответственно. Галогеналкильное производное гетероциклического ряда – 2-хлор-1-(2,2,4-триметил-4-фенил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этанолат – в реакции с соединением **1** привело к внедрению в молекулу *симм*-триазина нового фармакофорного фрагмента, что способствует расширению спектра потенциальной биологической активности его производных.

Ключевые слова: 4-амино-1,3,5-триазин-2-тион, S-алкенилирование, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР

Для цитирования: Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Столповская Н.В. Синтез новых S-производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона и их исследование методами ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 93–107. DOI: 10.14529/chem240107

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW 4-AMINO-1,3,5-TRIAZINE-2-THIONE S-DERIVATIVES AND THEIR STUDY BY ^1H , ^{13}C NMR AND CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

A.V. Rybakova¹✉, D.G. Kim¹, N.V. Stolpovskaya²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Voronezh State University, Voronezh, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

Abstract. 4-Amino-1,3,5-triazine-2-thione **1** interacts with allyl bromide, 2-methyl-3-chloro-1-propene, 2,3-dibromopropene-1, prenyl bromide in DMFA/ K_2CO_3 and with cinnamyl chloride, butenyl bromide in DMFA/ NaOH to form 4-allylsulfanyl- **2**, 4-(2-methylpropene-2-yl)sulfanyl- **3**, 4-(2-bromopropene-2-yl)sulfanyl- **4**, 4-(2-methylbutene-2-yl)sulfanyl- **5**, 4-cinnamylsulfanyl- **6** and 4-(butene-1-yl)sulfanyl-1,3,5-triazine-2-amines **7**, respectively. The structure of compounds **2–7** was studied by ^1H NMR, as well as of compounds **5** and **7**, in their case including ^{13}C NMR; allyl sulfide **2**, prenyl sulfide **5** and butenyl sulfide **7** were also studied using chromatography mass spectrometry. In the ^1H NMR spectra of compounds **2–7**, the weakest field signal in the range of 8.22–8.30 p.p.m. is the signal of the aromatic proton of the triazine cycle, manifested as a singlet. The signals of protons of the S- CH_2 group are observed in a strong field – at 3.10–4.19 p.p.m. – depending on the presence of electron donor or electron acceptor groups in the alkenyl fragment. The protons of the $=\text{CH}_2$ group are present only in the structure of sulfides **2–4** and **7**; they form two signals in the ^1H NMR spectra: one signal at 4.85–5.58 p.p.m., the second at 5.03–6.10 p.p.m. In the ^{13}C NMR spectra of prenyl sulfide **5** and butenyl sulfide **7**, the carbon atoms of the S-alkenyl groups resonate in the region of strong fields. In the region of weak fields, the signals of aromatic carbon atoms of the 1,3,5-triazine cycle are observed: 182.32–157.95 p.p.m. In the mass spectra of compounds **2**, **5** and **7**, the characteristic peaks are $[\text{M}-15]^+$ and $[\text{M}-33]^+$ peaks, the formation of which is associated with the fragmentation of molecular ions undergoing cleavage of the methyl radical and the $\bullet\text{SH}$ radical, respectively. The haloalkyl derivative of the heterocyclic series – 2-chloro-1-(2,2,4-trimethyl-4-phenyl-3,4-dihydroquinoline-1(2H)-yl) ethanoate – in reaction with compound **1** has led to the introduction of a new pharmacophore fragment into the *simm*-triazine molecule, which contributes to the expansion of the spectrum of potential biological activity of its derivatives.

Keywords: 4-amino-1,3,5-triazine-2-thione, S-alkenylation, chromatography-mass spectrometry, NMR

For citation: Rybakova A.V., Kim D.G., Stolpovskaya N.V. Synthesis and structure of new 4-amino-1,3,5-triazine-2-thione S-derivatives and their study by ^1H , ^{13}C NMR and chromatography-mass spectrometry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):93–107. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240107

Введение

В настоящее время большинство исследований в области органического синтеза связано с получением соединений, обладающих полезными и ценными свойствами. Особое внимание уделяется, например, получению новых эффективных биологически активных и лекарственных препаратов, фунгицидов и инсектицидов, антиоксидантов и т. д. 1,3,5-Триазин (*simm*-триазин) и его производные зарекомендовали себя как надёжный каркас для построения на их основе соединений с широким спектром биологической активности. Например, многочисленные 2,4-диамино-1,3,5-триазины обладают различной биологической активностью. Описывается потенциал изучения их кардиотонических, нейролептических, ноотропных, антигистаминных, туберкулостатических, анти-ВИЧ, противовирусных и противоопухолевых свойств [1]. Известно, что 2-амино-4-(3,5,5-триметилпиразолинил)-6-галогеналкил-1,3,5-триазин показал значительную активность в отношении большинства клеточных линий, и авторами был сделан вывод, что значительная

противоопухолевая активность данного соединения может быть связана с введением в его структуру фрагмента 3,5,5-триметилпиразолина [1].

Следует отметить, что известен также ряд лекарственных препаратов на основе 1,3,5-триазина, которые внедрены в практику: альтретамин – противоопухолевое средство, алмитрин – стимулятор дыхания, ирсогладин – ингибитор фосфодиэстеразы и другие [2].

Методом конвергентного синтеза получены замещённые 1,3,5-триазины, представляющие потенциальный интерес в качестве материалов для изготовления устройств молекулярной электроники. В структуре таких 1,3,5-триазинов во втором положении находится богатый электронами карбазольный заместитель, а в четвёртом и шестом положениях через 2-сульфанилэтоксильный мостик присоединены тетраиафульваленовые фрагменты [3]. Для полученных донорно-акцепторных сопряжённых гетероциклических систем были изучены оптические свойства.

Производные *симм*-триазинов (атразин, прометрин, пропазин, симазин и др.) обладают высокой пестицидной активностью, их достаточно давно применяют в качестве средств борьбы с сорняками полевых культур [4–6].

2,4,6-Триамино-1,3,5-триазин (меламин) является крупнотоннажным продуктом и широко используется в производстве меламинформальдегидных смол, 1,3,5-тринитропергидро-*симм*-триазин (гексоген) является одним из наиболее распространённых энергонасыщенных материалов [7].

Наиболее распространённым методом синтеза 1,3,5-триазинов является циклотримеризация нитрилов, протекающая в присутствии HCl и кислот Льюиса [8, 9]. Протекание реакции облегчается в случае наличия в структуре нитрила электроноакцепторных заместителей. Для алкилнитрилов тримеризация протекает в жестких условиях (давление до 100 МПа). В реакцию циклотримеризации вступают и другие соединения, содержащие группу $-\text{C}\equiv\text{N}$. Серусодержащие производные 1,3,5-триазинов можно получить тримеризацией тиоциановой кислоты HSCN в органических растворителях (например, *i*-PrOH, AcOH, диоксан) в присутствии серной кислоты. При этом образуется 1,3,5-триазин-2,4,6-третиол с выходом 29 % [10]. Нестандартный подход к синтезу N-арильных производных 1,3,5-триазин-2-тиона на основе домино-реакции [3+2+1]-гетероциклизации изотиоцианатов с ариламидинами предложен в работе [11]. Ряд 6-замещённых производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона получен взаимодействием амидинотиомочевины и её N- и S-производных с ароматическими альдегидами, 1,1-карбонил-*бис*-1*H*-имидазолом [12], некоторыми алифатическими альдегидами [13] и хлорангидридами алифатических галогенкарбоновых кислот [14]. 4(6)-Амино-1,6(4)-дизамещённые-1,3,5-триазин-2-оны(тионы) получены по реакции N-ацилкарбоксимидамидов с незамещёнными мочевиной (тиомочевиной) в присутствии 3 экв. *трет*-бутоксид калия в ТГФ при комнатной температуре [15].

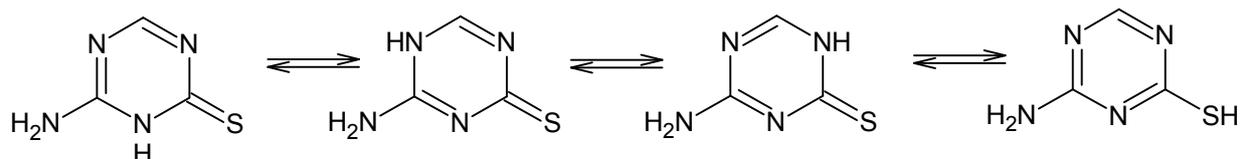
Для получения 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (**1**), являющегося исходным субстратом нашего синтеза, осуществляют циклизацию амидинотиомочевины с триметилортоформиадом в ДМФА при нагревании до 150 °С в течение 30 минут с выходом 72–86 % [12, 16–21]. Нами предложен альтернативный метод синтеза **1** кипячением амидинтиомочевины и диметилацеталя N,N-диметилформамида в диоксане в течение 30 минут. При этом образуется продукт с выходом 85 %.

Соединение **1** и его реакционная способность являются малоизученными. Лишь незначительная часть публикаций посвящена исследованию реакций его S-алкилирования. Впервые о реакции метилирования соединения **1** метилиодидом, протекающей в 10 % NaOH, упоминается в работе [19], при этом выход продукта составил 68 %. Известна методика S-алкилирования 1,3,5-триазинтиона **1** 5-бромпентан-1-нитрилом в среде 10%-ного раствора гидроксида натрия при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 часов [22]. Метилирование 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона **1** метилиодидом в присутствии карбоната цезия в ацетоне при перемешивании при комнатной температуре в течение 18 часов приводит к получению 4-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин в виде белого твердого вещества с хорошим выходом [23]. В отсутствие основания взаимодействие соединения **1** с алкилгалогенидами протекает при кипячении исходных реагентов в течение 8 часов в этиловом спирте [12]. Выход S-алкилсульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов при этом варьируется от 18 до 46 %.

Известно, что триазинтион **1** и 4-амино-1,3,5-триазин-2-он взаимодействуют с гексаметилдисулазаном с образованием N,S(O)-*бис*-триметилсилилированных 1,3,5-триазинтионов(онов) [19,

24, 25]. Последние при взаимодействии с ацилированными сахарами в безводном ацетонитриле в присутствии катализатора – кислоты Льюиса – дают ацилированные нуклеозиды с умеренным выходом. Очистка сырых продуктов методом флэш-колоночной хроматографии позволила получить ацилированные N1-нуклеозиды, ацилированные N3-нуклеозиды или ацилированные S-нуклеозиды в качестве основных продуктов. 4-Амино-6-алкил-1-пиранозил/рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны, 6-амино-4-алкил/арил-1-пиранозил/рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны и 4-амино-6-алкил-1,3,5-триазин-2-ил-1-тиопиранозиды/рибофуранозиды были получены после снятия защиты вышеупомянутых ацилированных N1-, N3- и S-нуклеозидов в насыщенном растворе метанола [19].

4-Амино-1,3,5-триазин-2-тион **1** может существовать в нескольких таутомерных формах в виде тионов, а также в тиольной форме:



ЯМР-анализ тион-тиоловой таутомерии 6-[(4-винилбензил)пропиламино]-1,3,5-триазин-2,4-дитиона в твердом состоянии и в растворе ацетона предоставил первое убедительное доказательство того, что данное соединение имеет дитионовую структуру. Сравнение его спектров ЯМР ^{13}C в твердом состоянии и в растворе ацетона показало, что структура дитиона сохраняется и в растворе ацетона [26].

Следует уточнить, что в образовании таутомерных форм соединения **1** может также принимать участие и аминогруппа в четвертом положении триазинового цикла. Так, например, в литературе на примере (2,4-бис(4'-фторфенэтиламино)-6-(3'-(N,N-диметиламино)-пропиламино)-1,3,5-триазина, имеющего 14 таутомерных форм, рассмотрены возможные таутомерные равновесия с использованием теории функционала плотности и сообщается о термодинамической и кинетической стабильности, а также кислотности таутомеров этого типа [26]. В водной фазе расчеты констант равновесия показали, что могут присутствовать только таутомерные равновесия между (2,4-бис(4'-фторфенэтиламино)-6-(3'-(N,N-диметиламино)-пропиламино)-1,3,5-триазином и тремя наиболее стабильными таутомерами, что позволяет предположить, что эти три таутомерных равновесия будут основой биологической активности. Что касается кислотности, результаты показали, что экзоциклические атомы азота являются менее кислыми, чем атомы в триазиновом кольце. По мнению авторов, данное исследование является первым шагом к пониманию механизмов, лежащих в основе специфических биологических свойств описываемого 1,3,5-триазина.

В рамках настоящего исследования нами предложена новая методика S-алкенилирования соединения **1** и расширен ряд его новых S-производных, структура которых исследована с применением различных физико-химических методов (хромато-масс-спектрометрия, ЯМР).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker DRX-400 (рабочая частота 400 (^1H) МГц) и AVANCE-500 (рабочая частота 500 (^1H) и 126 (^{13}C) МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – TMS (для ядер ^1H) и сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 39,5 м. д.).

При съемке масс-спектров разделение компонентов было проведено на кварцевой капиллярной колонке марки HP-5MS с использованием газового хроматографа 6890N фирмы Agilent Technologies. Ионизация осуществлялась электронным ударом, исследование проводили в условиях записи хроматограмм по полному ионному току.

ВЭЖХ/МС-анализ осуществляли на приборе Agilent Technologies 1260 infinity (США) с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времяпролетный детектор масс высокого разрешения, производство США), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небулайзер (N_2) 20 psig, газ-осушитель (N_2) 6 мл/мин, 325 °С; диапазон обнаружения масс составляет 50–2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4,0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографирования: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4,6 × 50 мм; 2,7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил (А)/вода (Б) (0,1 % муравьиной кислоты) начало – А:Б = 60:40 в течение 1,5 мин, да-

лее А 60–100 % за 4 минуты, затем А – 100 % до конца анализа; скорость потока 0,4 мл/мин. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation / Data Acquisition V.06.00.

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

Температуры плавления измерены с помощью прибора для определения температуры плавления ПТП (М) ($V \sim 220 \text{ В}$, $W = 500 \text{ ВА}$).

Синтез 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (1).

Смесь 1,18 г (10 ммоль) амидинотиомочевины и 1,31 г (1,17 мл, 11 ммоль) диметилацетата N,N-диметилформамида кипятили в диоксане в течение 30 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход 85 %.

Общая методика синтеза 4-аллилсульфанил- (2), 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- (3), 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов (4).

К горячему раствору 0,276 г (2 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл ДМФА добавляли 0,256 г (2 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли алкенилирующий агент. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель.

Для синтеза 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (2) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,17 мл (2 ммоль) бромистого аллила. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из MeOH, при этом было выделено 0,126 г соединения 2 в виде рассыпчатого осадка светло-бежевого цвета. Аллилсульфид 2 характеризуется хорошей растворимостью в *i*-PrOH и в уксусной кислоте при комнатной температуре, в хлороформе – при нагревании. Найдено, %: С 42,77; Н 4,85; N 33,24. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 42,84; Н 4,79; N 33,3.

Для синтеза 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (3) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,20 мл (2 ммоль) 2-метил-3-хлорпропена-1. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из *i*-PrOH, при этом было выделено 0,338 г соединения 2 в виде осадка темно-оранжевого цвета. Металлилсульфид 2 хорошо растворяется в спиртах при нагревании. Найдено, %: С 46,05; Н 5,57; N 30,66. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 46,13; Н 5,53; N 30,74.

Для синтеза 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (4) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,21 мл (2 ммоль) 2,3-дибромпропена-1. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из ацетона, при этом было выделено 0,249 г соединения 2 в виде осадка коричневого цвета. Бромаллилсульфид 4 характеризуется хорошей растворимостью в ацетоне при комнатной температуре, в MeOH – при нагревании. Найдено, %: С 29,10; Н 2,92; N 22,59. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 29,16; Н 2,86; N 22,67.

Синтез 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (5).

К горячему раствору 0,249 г (1,8 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл ДМФА добавляли 0,231 г (1,8 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли 0,21 мл (1,8 ммоль) пренилбромид. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель, остаток обрабатывали ацетоном и отфильтровывали, из фильтрата отгоняли растворитель. Образующийся остаток обрабатывали водой и отфильтровывали, полученный осадок перекристаллизовывали из хлороформа. При этом было выделено 0,085 г соединения 5 в виде рассыпчатого осадка темно-жёлтого цвета. Пренилсульфид 5 характеризуется хорошей растворимостью в ацетоне при комнатной температуре, в хлороформе – при нагревании. Найдено, %: С 48,89; Н 6,20; N 28,48. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 48,96; Н 6,16; N 28,55.

Общая методика синтеза 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (6) и 4-бутенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (7).

К горячему раствору 0,0718 г (1,8 ммоль) NaOH в 30 мл ДМФА добавляли 0,230 г (1,8 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли 1,8 ммоль алкенилирующего агента. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из ацетона.

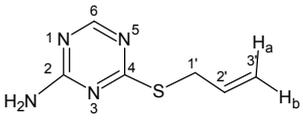
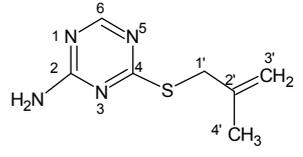
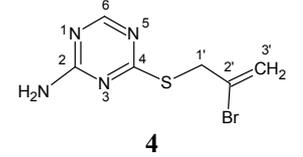
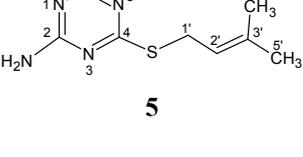
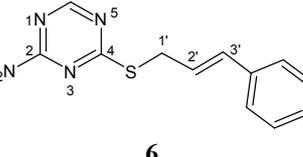
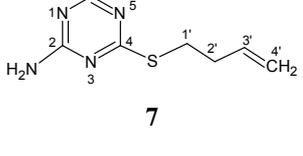
Для синтеза 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (6) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,25 мл (1,8 ммоль) циннамилхлорида. При этом было выделено 0,406 г соединения 6 в виде осадка оранжевого цвета. Циннамилсульфид 6 характеризуется хорошей растворимостью в хлороформе, в MeOH, *i*-PrOH, в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Найдено, %: С 58,91; Н 5,01; N 22,85. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 58,99; Н 4,95; N 22,93.

Для синтеза 4-бутенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (7) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,18 мл (1,8 ммоль) бутенилбромид. При этом было выделено 0,236 г соединения 7 в виде осадка желтого цвета. Бутенилсульфид 7 характеризуется хорошей растворимостью в хлороформе, в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Найдено, %: С 46,06; Н 5,48; N 30,68. C₇H₁₀N₄S. Вычислено, %: С 46,13; Н 5,53; N 30,74.

Данные спектров ЯМР ¹H и ¹³C, T_{пл} и выход соединений 2–7 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные спектров ЯМР ¹H, ¹³C, T_{пл} и выход соединений 2–7

Соединение	Данные спектров ЯМР ¹ H и ¹³ C, δ, м. д.	T _{пл} , °C	Выход, %
 2	ЯМР ¹ H: 3,71 (2H, д.; ³ J = 6,8 Гц, SCH ₂); 5,09 (1H, д. т.; ² J = 16,9, ³ J = 1,5, =CH ₂ (H _b)); 5,29 (1H, д. д.; ² J = 16,9, ³ J = 0,8, =CH ₂ (H _a)); 5,85–5,96 (1H, м., -CH=); 6,57 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,22 (1H, с., H-6)	139	37
 3	ЯМР ¹ H: 1,78 (3H, с.; CH ₃); 3,77 (2H, с.; SCH ₂); 4,85–4,86 (1H, м.; =CH ₂); 5,03–5,04 (1H, м.; =CH ₂); 6,78 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,23 (1H, с.; H-6)	145	93
 4	ЯМР ¹ H: 4,19 (2H, с.; SCH ₂); 5,58 (1H, д.; ² J = 1,5, =CH ₂); 6,10 (1H, д.; ² J = 1,5, =CH ₂); 6,94 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,26 (1H, с.; H-6)	85	75
 5	ЯМР ¹ H: 1,73 (3H, с.; CH ₃); 1,74 (3H, с.; CH ₃); 3,74 (2H, д.; ³ J = 7,8, SCH ₂); 5,33 (1H, т.; ³ J = 7,8, -CH=); 5,58 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,30 (1H, с.; H-6). ЯМР ¹³ C: 17,95 (C-4', C-5'); 28,32 (C-1'); 118,22 (C-2'); 137,22 (C-3'); 164,88 (C-6); 165,01 (C-4); 182,32 (C-2).	92	24
 6	ЯМР ¹ H: 3,91 (2H, д.; SCH ₂); 6,35–6,40 (1H, м.; -CH=); 6,68–6,71 (1H, м.; =CHPh); 7,23–7,43 (5H, м, Ph); 7,61 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,26 (1H, с.; H-6).	134	93
 7	ЯМР ¹ H: 2,37–2,40 (2H, м.; -CH ₂ -); 3,09–3,13 (2H, м.; SCH ₂); 5,03–5,06 (1H, м.; =CH ₂); 5,08–5,13 (2H, м.; =CH ₂); 5,83–5,88 (1H, м.; -CH=); 6,97 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,23 (1H, с.; H ₆). ЯМР ¹³ C: 28,25 (C-2'); 32,95 (C-1'); 116,38 (C-4'); 136,50 (C-3'); 157,95 (C-6); 164,75 (C-4); 179,80 (C-2).	107	72

Синтез 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этан-1-она (8).

К раствору 0,231 г (1,8 ммоль) соединения 1 в метаноле прибавляли 0,63 мл (1,9 ммоль) 3M раствора метилата натрия в метаноле. Метанол отгоняли на ротационном испарителе. Образовавшуюся натриевую соль соединения 1 растворяли в 10 мл N,N-диметилацетамида, добавляли 0,65 г (1,8 ммоль) 2-хлор-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этан-1-она. Реакционную массу перемешивали в течение 8 ч, выливали в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Затем перекристаллизовали из смеси изопропиловый

спирт – диоксан. При этом было выделено 0,456 г соединения **8** в виде порошка белого цвета. S-алкилтриазин **8** характеризуется ограниченной растворимостью в хлороформе, спиртах, ацетоне и в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Выход 56%. $T_{\text{пл}}$ 204 °С. Найдено, %: С 60,86; Н 5,34; N 15,40. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{OS}$. Вычислено, %: С 60,85; Н 5,33; N 15,43.

Результаты и обсуждение

Так как реакция соединения **1** с галогенпроизводными углеводородов представляет собой процесс нуклеофильного замещения, то для увеличения нуклеофильности атома серы нами была выбрана щелочная среда. В системе ДМФА/ K_2CO_3 (либо ДМФА/ NaOH , схема 1) реакцией алкенилирования триазинтиона **1** аллилбромидом, 2-метил-3-хлор-1-пропеном, 2,3-дибромпропеном-1, пренилбромидом, циннамилхлоридом и бутенилбромидом нами впервые были получены 4-аллилсульфанил- (**2**), 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- (**3**), 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- (**4**), 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- (**5**), 4-циннамилсульфанил- (**6**) и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амины (**7**) с достаточно хорошими выходами. Небольшой выход, наблюдающийся лишь в случае соединения **5**, связан, по-видимому, прежде всего со сложностью выделения его из реакционной среды. Следует отметить, что изменение системы ДМФА/ K_2CO_3 на ДМФА/ NaOH существенно не влияет на выход продукта алкенилирования.

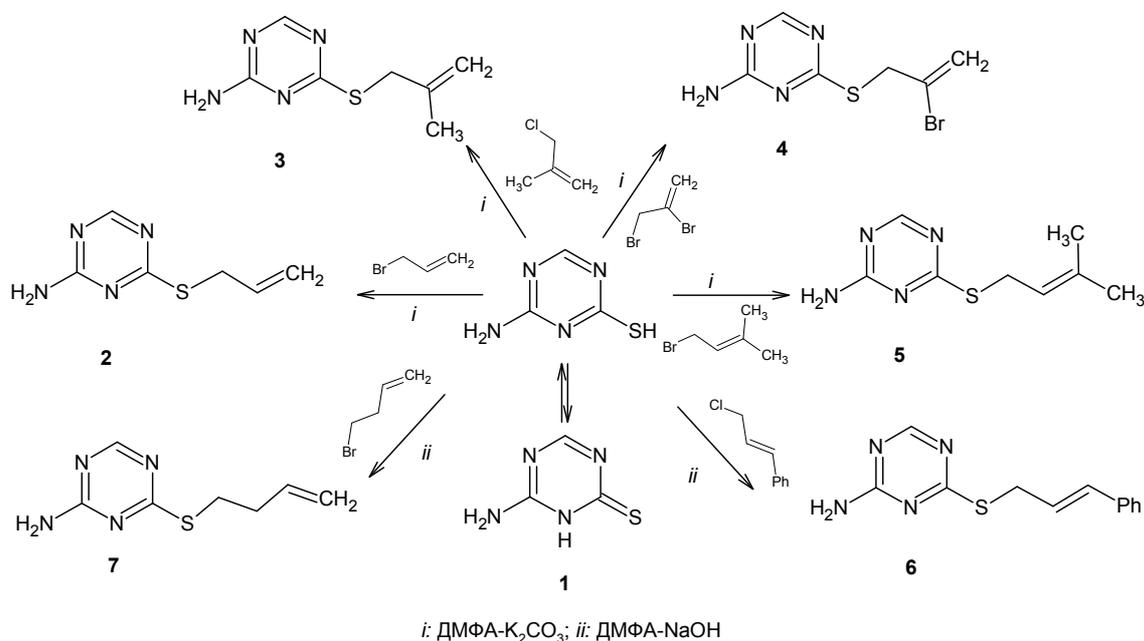


Схема 1. Синтез 4-алкенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов (**2–7**)

Самым слабopольным сигналом в спектрах ЯМР ^1H соединений **2–7** является сигнал ароматического протона триазинового цикла (см. табл. 1), проявляющийся в виде синглета в области 8,22–8,30 м. д. Протоны фенильного цикла в спектре ЯМР ^1H соединения **6** наблюдаются в виде мультиплетов в области ароматических протонов при 7,23–7,43 м. д. В сильном поле – при 3,10–4,19 м. д. – в спектрах ЯМР ^1H продуктов алкенилирования **2–7** наблюдаются сигналы протонов -S- CH_2 группы. В случае соединений **3** и **5** присутствие электронодонорной группы - CH_3 в аллильном фрагменте не приводит к существенному смещению подобного сигнала в спектрах ЯМР ^1H данных соединений по сравнению с аналогичным сигналом в спектре аллилсульфида **2**, в то время как удлинение алкенильного радикала на одно метиленовое звено в структуре соединения **7** вызывает существенное смещение (на 0,59 м. д.) протонов -S- CH_2 -группы в его спектре ЯМР ^1H в сторону сильного поля. Наличие в аллильном заместителе в соединении **4** атома брома, проявляющего электроноакцепторные свойства, приводит к сильному смещению (на 0,47 м. д.) сигнала протонов группы -S- CH_2 в слабое поле по сравнению с аналогичным сигналом в спектре аллилсульфида **2**. Тогда как наличие фенильного заместителя в соединении **6** (рис. 1), способст-

вующего появлению сопряжения между кратной связью в цепи пропенила и Ph-ароматической системой, приводит к аналогичному смещению сигнала лишь на 0,20 м. д.

Протоны группы =CH₂, присутствующие только в структуре сульфидов **2–4** и **7**, образуют два сигнала в спектрах ЯМР ¹H: один сигнал – в области 4,85–5,58 м. д., второй – в области 5,03–6,10 м. д. Следует отметить, что для соединения **3** данный сигнал является более расщепленным за счёт дальних спин-спиновых взаимодействий этих протонов с протонами метильной группы.

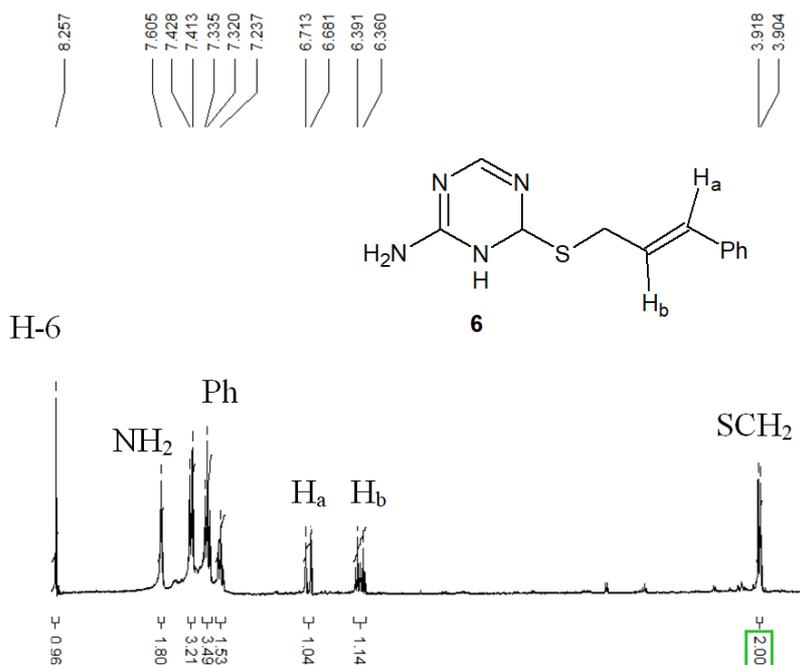


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амина **6**

Наиболее расщепленным сигналом в спектрах ЯМР ¹H исследуемых соединений **2**, **5–7** является сигнал протона -CH=, который проявляется при 5,33–6,40 м. д. При этом его смещение для циннамилсульфида **6** в область 6,35–6,40 м. д. можно объяснить, по-видимому, влиянием фенольного заместителя, участвующего в сопряжении с кратной связью -CH= группы.

Сильнопольная часть спектров ЯМР ¹H металилсульфида **3** и пренилсульфида **5** содержит сигналы алифатических протонов CH₃-группы в виде синглетов при 1,78 м. д. (для соединения **3**) и при 1,73; 1,74 м. д. (для соединения **5**). Алифатические протоны -CH₂-группы в спектре ЯМР ¹H бутенилсульфида **7** образуют сигнал, расщепленный за счёт спин-спиновых взаимодействий с соседними -S-CH₂ и -CH= протонами, в виде мультиплета при 2,37–2,40 м. д.

Положение сигнала протонов NH₂-группы в спектрах ЯМР ¹H является нехарактеристичным, поскольку оно в значительной степени зависит от степени участия группы в возможном формировании водородных связей, концентрации и температуры [27]. Однако в нашем случае данной группе протонов, вероятнее всего, соответствуют уширенные синглеты в области 5,58–7,61 м. д.

В спектрах ЯМР ¹³C пренилсульфида **5** и бутенилсульфида **7** (рис. 2) в области сильных полей резонируют углероды алкенильных групп. Так, сигналы при 28,32 и 32,95 м. д. можно отнести к сигналам углерода -S-CH₂ группы соединений **5** и **7** соответственно, а сигналы при 17,95 м. д. – к сигналу углеродов метильных групп соединения **5**, и при 28,25 м. д. – к сигналу метиленового углерода C-2' соединения **7**.

Углерод групп -CH= наблюдаются в спектрах ЯМР ¹³C при 118,22 м. д. (для соединения **5**) и 136,50 м. д. (для соединения **7**), а углерод концевой группы =CH₂ – при 116,38 м. д. Более разветвлённый sp²-гибридизованный углерод C-3', присутствующий в структуре пренилсульфида **7**, даёт сигнал при 137,22 м. д.

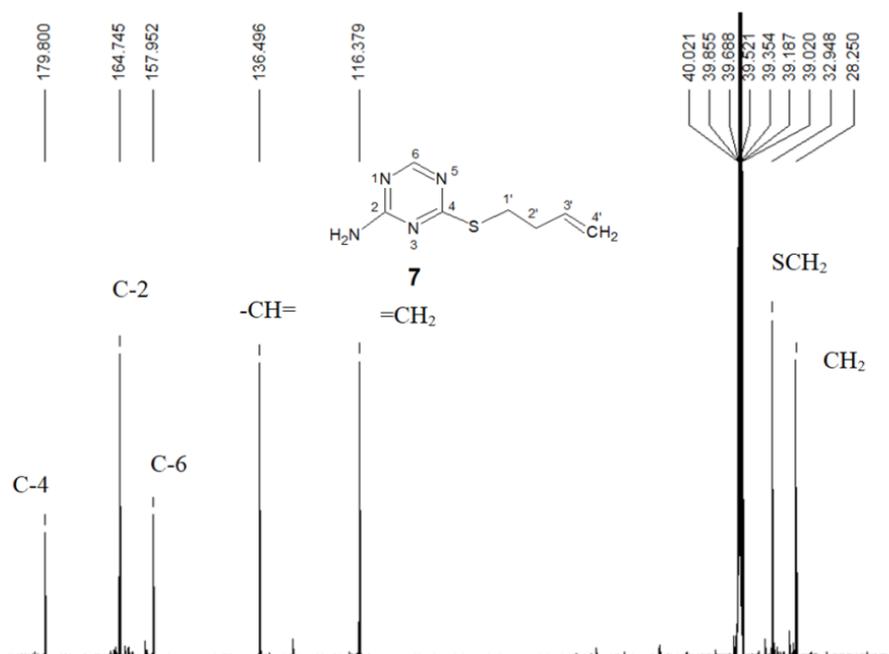


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина 7

Ароматические углеродные атомы резонируют в области слабых полей. Самым слабопольным сигналам в спектрах ЯМР ^{13}C при 182,32 (для соединения 5) и 179,80 м. д. (для соединения 7), по-видимому, будет соответствовать углерод C-4 триазинового цикла, связанный с двумя атомами азота и одним атомом серы. Углерод C-2, связанный с тремя одинаковыми гетероатомами азота, резонирует при 165,01 и 164,75 м. д. соответственно для соединений 5 и 7, а углерод C-6 – при 164,88 и 157,95 м.д.

Методом хромато-масс-спектрометрии нами были исследованы аллилсульфид 2, пренилсульфид 5 и бутенилсульфид 7 (рис. 3–5). Следует отметить, что на хроматограмме, полученной в ходе ГХ-МС анализа соединения 5, присутствует пик с максимальной интенсивностью, соответствующий данному соединению с молекулярной массой 196. Кроме того, наличие на хроматограмме минорных пиков, соответствующих масс-спектрам фрагментарных ионов с m/z 168 и m/z 181, свидетельствует о нестабильности молекулярного иона соединения 5: в результате электронной ионизации он претерпевает фрагментацию, рассмотренную далее, с отрывом радикала $\cdot\text{CH}_3$ и последовательным отрывом молекулы HNC и атома водорода.

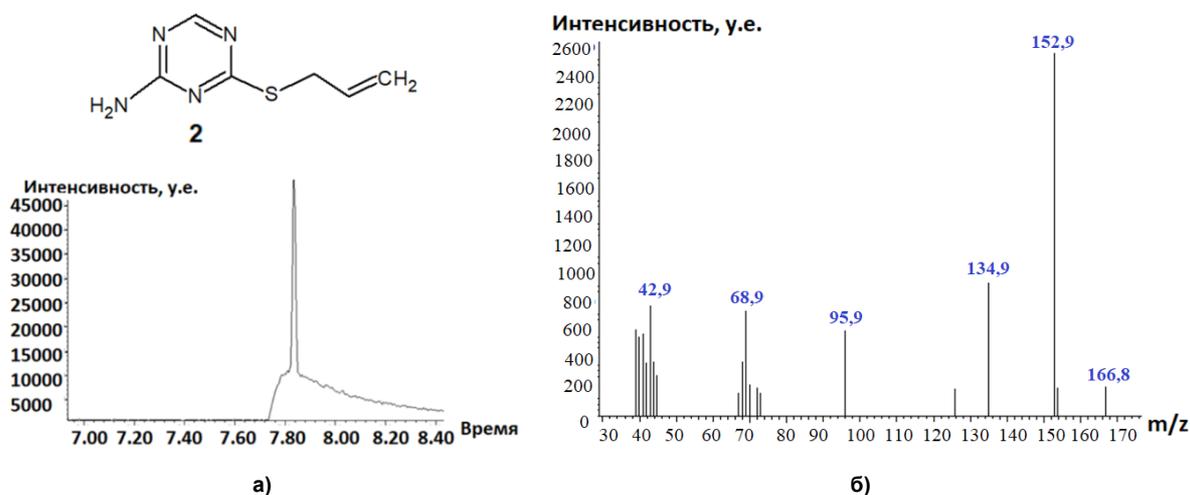
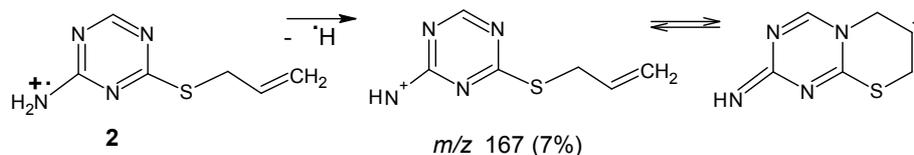


Рис. 3. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (2)

В масс-спектре аллилсульфида **2** (см. рис. 3б) пик молекулярного иона с m/z 168 не обнаружен, но присутствует пик иона $[M-1]^+$, образующийся при отщеплении атома водорода:



Фрагментарный ион $[M-\cdot H]^+$ является характерным для класса аминов [28, 29].

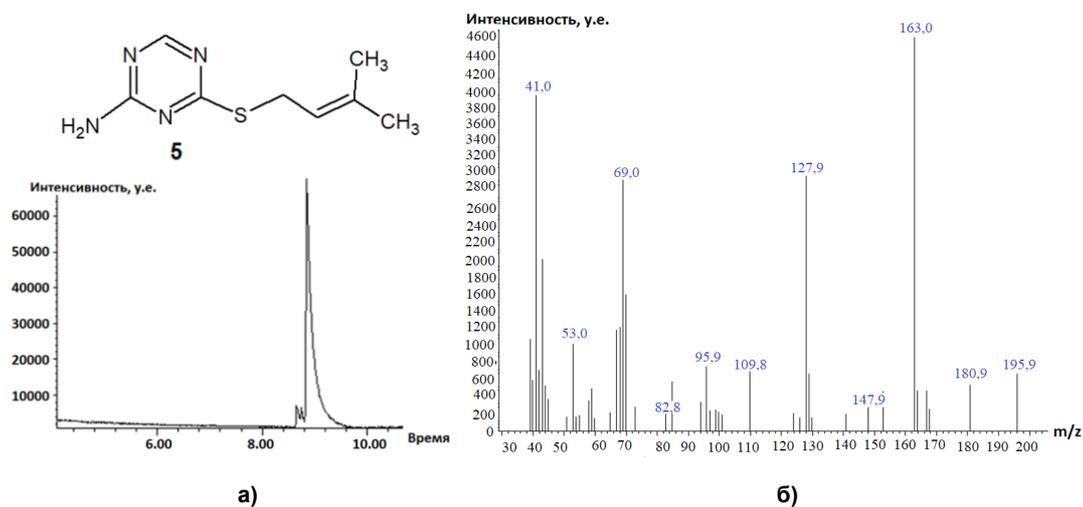


Рис. 4. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**5**)

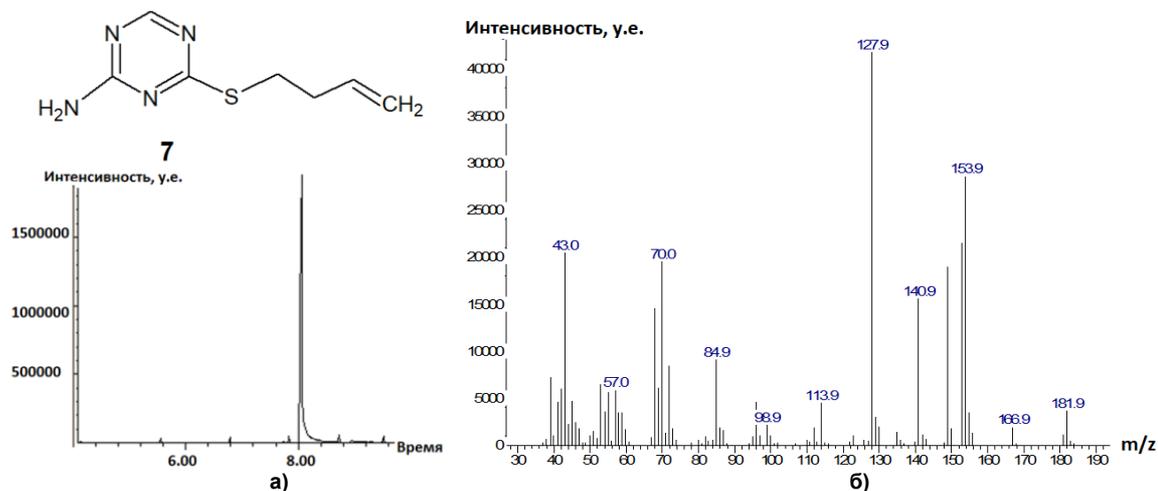


Рис. 5. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**7**)

Характерными пиками в масс-спектрах соединений **2**, **5** и **7** являются пики $[M-15]^+$ и $[M-33]^+$, образование которых связано с отщеплением от молекулярного иона метильного радикала и радикала $\cdot SH$ соответственно (схемы 2–4). В случае аллилсульфида **2** пик с m/z 153, соответствующий иону $[M-\cdot CH_3]^+$, является максимально интенсивным, тогда как в случае пренилсульфида **5** максимальной интенсивностью обладает пик с m/z 163, соответствующий иону $[M-\cdot SH]^+$. Для соединений **5** и **7** помимо отрыва радикала $\cdot SH$ протекает дальнейшее отщепление соответственно молекулы метилацетилена и ацетилена, приводящее к образованию одного и того же бициклического катиона 4-амино-7-тио-1,3,5-триазабицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триена и появлению пика с m/z 141. Бициклический катион может быть получен и по другому пути фрагментации в случае бутенилсульфида **7**, заключающемуся в отщеплении аллильного радикала от молекулярного иона (см. схему 4).

При фрагментации молекулярного иона алифатических сульфидов достаточно часто протекает разрыв связи алкенильного заместителя с серой, причём, как известно [28], этот процесс может сопровождаться миграцией атома Н. Подобным образом происходит расщепление пренилсульфида **5** и бütenилсульфида **7**, что способствует появлению в их масс-спектрах пика с m/z 128, который можно отнести к катион-радикалу 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиола. Для соединения **7** данный пик характеризуется интенсивностью 100 %.

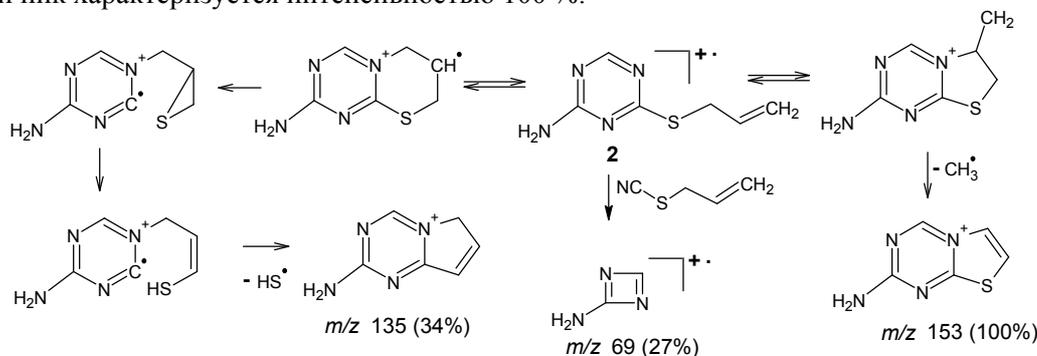


Схема 2. Фрагментация 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**2**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

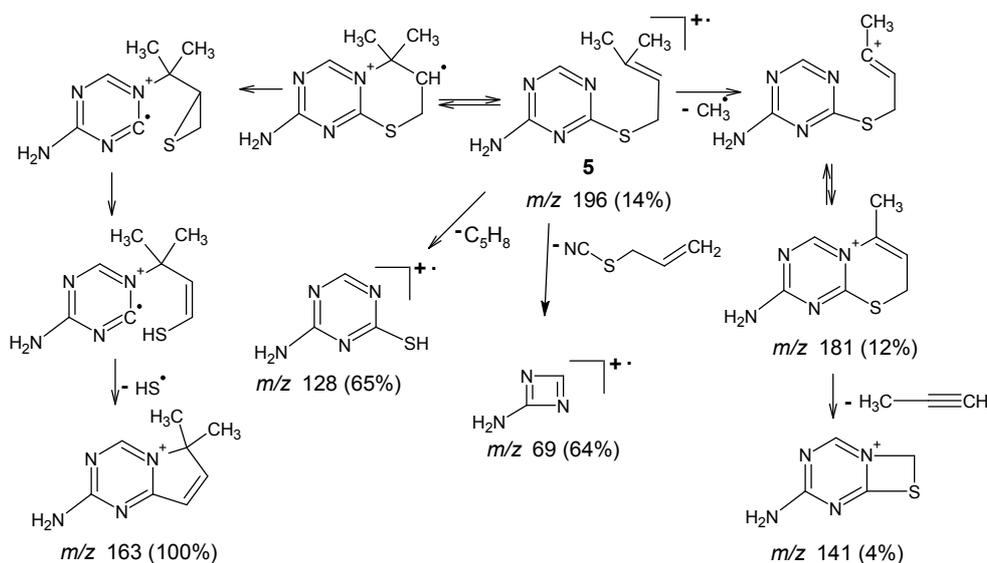
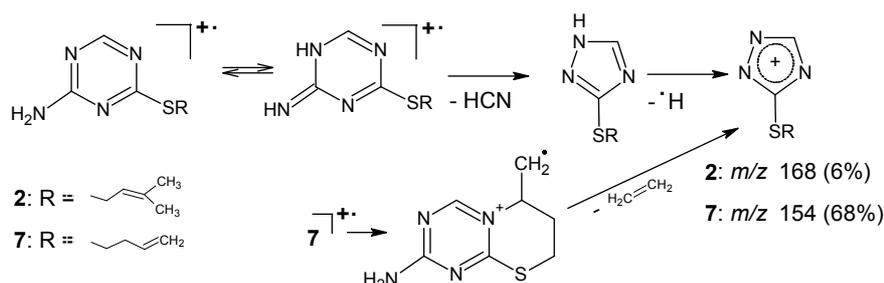


Схема 3. Фрагментация 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**5**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

Помимо описанных путей фрагментации для соединений **2** и **5** следует отметить отщепление от молекулярного иона алкенилтиоционата и образование катион-радикала 1,3-дiazет-2-амина, для которого соответствует пик с m/z 69 в масс-спектре. А также для соединений **5** и **7** наблюдается характерная для ароматических аминов фрагментация с последовательным элиминированием от M^+ молекулы HNC и атома водорода [28]:



Пик с m/z 154 в масс-спектре бутенилсульфида **7** является достаточно интенсивным, что можно объяснить возможностью его образования и по другому пути фрагментации: при отщеплении молекулы этилена от молекулярного иона (см. схему 4).

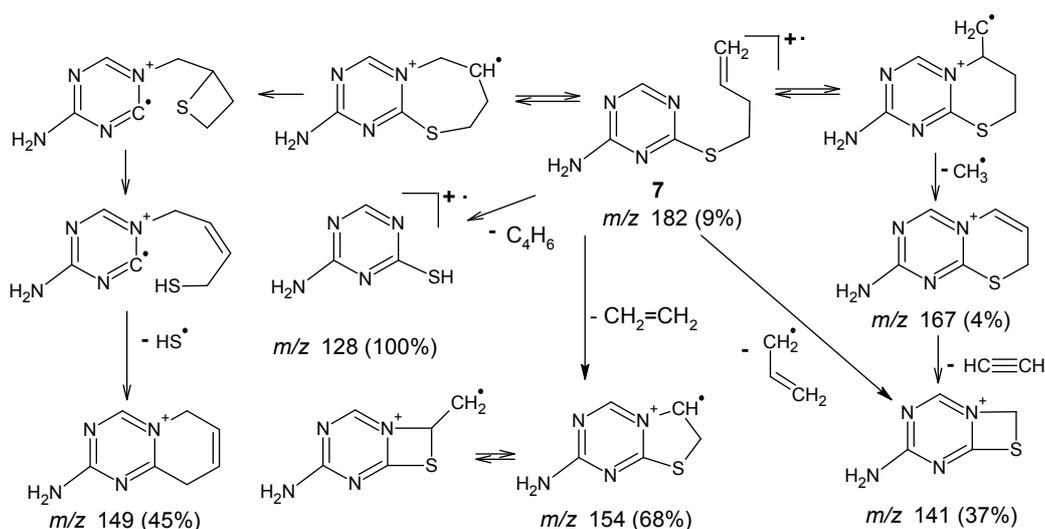
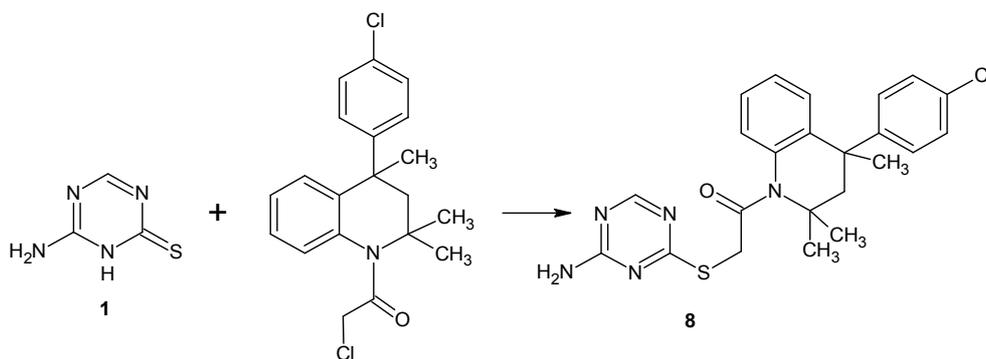
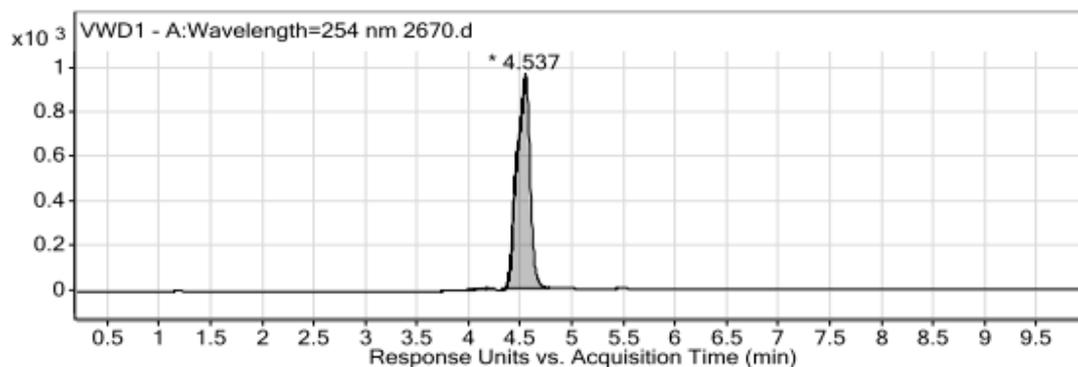


Схема 4. Фрагментация 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**7**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

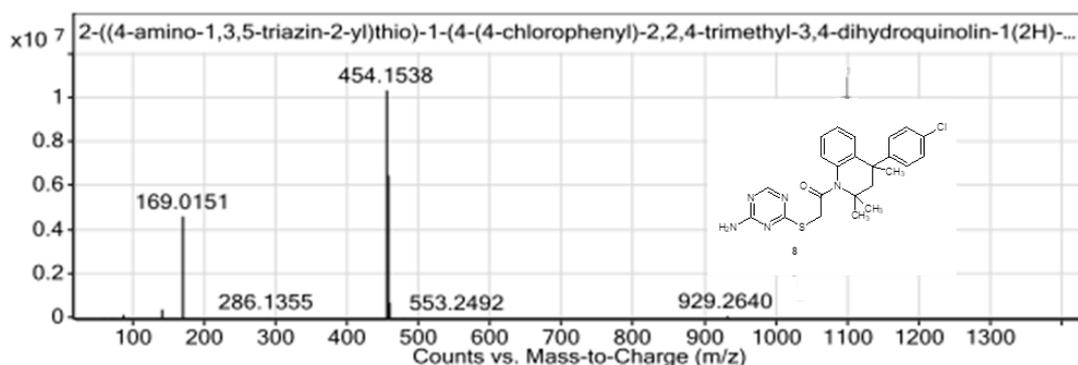
Реакции S-алкилирования триазинтиона **1** являются удобным и универсальным методом диверсификации структуры 1,3,5-триазинов и получения новых соединений с широким спектром практических полезных свойств. Использование гетероциклических алкиляторов позволяет вводить в молекулу *симм*-триазина дополнительный фармакофорный цикл. N-Хлорацетил-производные гидрохинолинового ряда нередко используют в качестве гетероциклических алкиляторов [30], что позволяет получать системы, линейно связанные с гидрохинолиновым циклом. Последние представляют большой интерес как биологически активные вещества [31], в связи с чем нами была изучена реакция алкилирования 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона **1** 2-хлор-1-(2,2,4-триметил-4-хлорфенил-3,4-дигидрохинолин-1(2*H*)-ил)этан-1-оном. Реакцию проводили в диметил-ацетамиде при комнатной температуре, предварительно получали натриевую соль соединения **1**. В данном случае, также как и в представленных выше примерах, реакция идёт только с участием атома серы с образованием 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2*H*)-ил)этан-1-она (**8**):



Структура соединения **8** подтверждена методом ВЭЖХ-МС-анализа. На рис. 6 представлены хроматограмма и масс-спектр соединения **8**.



а



б

Рис. 6. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этан-1-она 8

Выводы

Таким образом, в настоящем исследовании реакцией нуклеофильного замещения в системе ДМФА/ K_2CO_3 и ДМФА/ NaOH из триазинтиона **1** и аллилбромида, 2-метил-3-хлор-1-пропена, 2,3-дибромпропена-1, пренилбромида, циннамилхлорида и бутенилбромида нами синтезированы неизвестные ранее 4-аллилсульфанил- **2**, 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- **3**, 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- **4**, 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- **5**, 4-циннамилсульфанил- **6** и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амины **7** соответственно. Строение полученных алкенилсульфидов **2–7** было установлено с использованием таких методов, как ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрия. Использование галогеналкильных производных гетероциклического ряда позволило ввести в молекулу сим-триазина новый фармакофорный фрагмент, расширяя спектр потенциальной биологической активности производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона.

Список источников

1. Brzozowski Z., Sączewski F., Gdaniec M. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2000. V. 35. P. 1053. DOI: 10.1016/s0223-5234(00)01194-6.
2. До Ван Куи. Синтез и биологическая активность новых гибридных 1,3,5-триазинов на основе замещенных бигуанидинов и амидинотиомочевины: автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж, Воронежский государственный университет, 2023. 24 с.
3. Игнатенко Е.А., Горбунов А.А., Шкляева Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2014. № 5. С. 752.
4. Мартыненко В.И., Промоненков В.К., Кукаленко С.С. и др. // Пестициды. М.: Агропромиздат, 1992. 368 с.
5. Жоробекова Ш.Ж., Кыдралиева К.А., Худайбергенова Э.М., Прохоренко В.А. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 6. С. 174. EDN: LJXPSR.
6. Розингер К., Минн К., Бауер К. и др. 2-Амино-4-бициклоамино-1,3,5-триазины, гербицидное средство на их основе и способ борьбы с сорняками. Пат. KZ (A) № 9121, Бюл. 6, 15.06.2000. 71 с.

7. Петров Е.С., Гильманов Р. З., Собачкина Т.Н. и др. // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24, № 2. С. 19. EDN: VCGGTE.
8. Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В.А. Успехи химии. 1978. Т. XLVII, вып. 10. С. 1814. DOI: 10.1070/RC1978v047n10ABEH002288.
9. Weinreb S.M., & Schaumann E. (eds.) et al. Category 2, Heteroarenes and Related Ring Systems. 2004. P. 449. DOI: 10.1055/sos-sd-017-00728.
10. Рыбин А.Г., Зильберман Э.Н., Этлис И.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 9. С. 1246.
11. Li N., Tu M., Jiang B. et al. // Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 1743. DOI: 10.1002/CHIN.201327172.
12. Кружилин А.А. Синтез новых линейно связанных и конденсированных гетероциклических ансамблей на основе производных амидинотиомочевины: дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2019. 146 с.
13. Furukawa M. Chem. Farm. Bull. 1978. V. 26. P. 314. DOI: 10.1248/cpb.26.314.
14. Newton T.W. Herbicidal Azines. Пат. WO2014064094 (A1): МПК A01N43/66; A01N43/68; C07C279/18; C07D251/42; C07D251/48. заявитель и патентообладатель BASF SE. – № WO2013EP72055; заявл. 22.10.2013; опублик. 01.05.2014. 136 с.
15. Katritzky A.R., Rogovoy B.V., Vvedensky V.Y. et al. J. Org. Chem. 2001, V. 66. P. 6797. DOI: 10.1021/jo010416a.
16. Kobe J., Stanovnik B., Tišler M. Monatshefte für Chemie. 1970. V. 101. P. 724. DOI: 10.1007/bf00909892.
17. Niedballa U. and Vorbruggen H. J. Org. Chem. 1974. Vol. 39, No. 25. P. 3672. DOI: 10.1021/jo00939a012.
18. Piskala A. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1967. Vol. 31. P. 3958. DOI: 10.1135@cccc19673966.
19. Guo G., Li G., Liu D. et al. Molecules. 2008. V. 13(7). P. 1487. DOI: 10.3390/molecules13071487.
20. De Lannoy J., Nasielski-Hinkens R. Bulletin des Societes Chimiques Belges. 1972. V. 81(11-12). P. 587. DOI: 10.1002/bscb.19720810158.
21. Hartenstein R., Fridivich I. J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 1653. DOI: 10.1021/jo01280a095
22. Yellin T.O., Gilman D.J. Haloalkylguanidine compounds, pharmaceutical compositions and methods, processes and intermediates. Пат. US4447441 США: МПК C07D213/76; C07D231/40; C07D239/42; C07D239/46; C07D241/20; C07D249/04; C07D249/06; C07D249/10; C07D249/14; C07D251/16; C07D277/48; (IPC1-7): A61K31/41; A61K31/415; C07D231/38; C07D249/04. заявитель и патентообладатель Imperial Chemical Industries PLC. – № US19820353502; заявл. 1.03.1982; опублик. 8.05.1984. – 64 с.
23. Baxter A., Eyssade C., Guile S. Novel compounds. Пат. SE0300456 D0 Швеция: МПК A61K31/451; A61K31/495; A61K31/519; A61K31/53; C07D401/04; C07D401/14; C07D471/04; C07D473/00; C07D473/18; C07D473/30; C07D513/04; (IPC1-7): A61K31/451; A61K31/495; A61K31/519; A61K31/53; C07D401/04; C07D401/14; C07D471/04; C07D487/04; C07D513/04. заявитель и патентообладатель AstraZeneca AB. – № WO2004074278; заявл. 18.02.2004; опублик. 02.09.2004. 38 с.
24. Hanna N.B., Masojdková M., Fiedler P., & Piskala A. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1998. V. 63(2). P. 222. DOI: 10.1135/cccc19980222.
25. Hanna N.B., Zajíček J., & Piskala A. Nucleosides and Nucleotides. 1997. V. 16(1-2). P. 129. DOI: 10.1080/07328319708002528.
26. Mizuno A., Toda Y., Itoh M., Kojima K., & Kadoma Y. Journal of Molecular Structure. 1998. V. 441(2-3). P. 149. DOI: 10.1016/s0022-2860(97)00253-6.
27. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Учебно-методическое пособие. 2016. Томск: ТГУ. 60 с. [https:// e.lanbook.com/book/80246](https://e.lanbook.com/book/80246).
28. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с. ISBN 5-94774-052-4.

29. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 557 с. ISBN: 978-5-94774-392-0.

30. Потапов М.А., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74, № 5. С. 122. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-5-122.

31. До Ван Куи, Фунг Тхи Чинь, Столповская Н.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2023. Т. 66, № 4. С. 17. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6802.

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

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Столповская Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия. E-mail: stolpovskaya@chem.vsu.ru.

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2023 г.

The article was submitted 13 November 2023.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИОДСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТИАЗИНИЕВЫХ СИСТЕМ

Е.С. Ильиных[✉], В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] ilinykhes@susu.ru

Аннотация. Впервые исследована гетероциклизация S-алкенильных производных 1-метил-имидазол-2-тиола (1-метил-2-пренилсульфанилимидазола (1), 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола (4) и 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола (7)) под действием йода (йодциклизация) в различных растворителях (хлороформ, дихлорметан, ледяная уксусная кислота) и при варьировании соотношения субстрата и йода (1 : 1, 1 : 2). Установлено, что независимо от условий реакций взаимодействие с йодом соединений 1, 4 и 7 протекает региоселективно, сопровождается линейным аннелированием тиазиниевого цикла и образованием бициклической конденсированной гетероциклической системы. В результате синтезированы новые йодсодержащие имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевые системы – полийодид/йодид 6-йод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (2, 3), трийодид/йодид 6-йод-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (5, 6) и йодид 6-йодметил-1-метил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (9). Строение синтезированных соединений исследовано и доказано методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Доказательством протекания реакций гетероциклизации алкенилсульфидов 1, 4 и 7 является отсутствие в спектрах ЯМР ¹H продуктов гетероциклизации сигналов протонов алкенильных фрагментов и наличие более сложной картины расщепления сигналов протонов тиазиниевого цикла. Методом РСА однозначно установлены и охарактеризованы структуры полийодида 2 и трийодида 5. Согласно данным РСА, в ячейке полийодида 2 содержатся два гетероциклических катиона, трийодид-анион и йодид-анион. В кристалле трийодида 5 гетероциклическим катионам соответствуют два типа кристаллографически независимых трийодид-анионов: в одной ячейке содержатся восемь молекул гетероциклического катиона и восемь трийодид-анионов. Структурная организация кристаллов формируется посредством коротких контактов между атомами: I(4)⋯N(3) (2,95 Å), I(4)⋯I(1) (3,57 Å), N(8a)⋯I(2) (3,13 Å) (в кристалле полийодида 2), I(2)⋯I(4) (3,95 Å), I(5)⋯N(5) (3,14 Å), I(4)⋯N(7a) (3,12 Å), I(4)⋯N(7b) (3,17 Å) (в кристалле трийодида 5).

Ключевые слова: 1-метил-2-пренилсульфанилимидазол, 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазол, 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазол, гетероциклизация, йодциклизация, йодсодержащие имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевые системы, спектроскопия ЯМР ¹H и ¹³C, «эффект тяжелого атома», рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Ильиных Е.С., Шарутин В.В. Синтез и исследование структуры йодсодержащих имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевых систем // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 108–117. DOI: 10.14529/chem240108

Original article
DOI: 10.14529/chem240108

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF IODINE-CONTAINING IMIDAZO[2,1-*b*][1,3]THIAZINIUM SYSTEMS

E.S. Il'inykh[✉], V.V. Sharutin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] ilinykhes@susu.ru

Abstract. Heterocyclization of S-alkenyl derivatives of 1-methylimidazole-2-thiol (1-methyl-2-prenyl-sulfanylimidazole (1), 1-methyl-2-cinnamylsulfanylimidazole (4), and 2-(3-butenyl)sulfanyl-1-methyl-imidazole (7)) has been studied for the first time under the action of iodine (iodocyclization) in

various solvents (chloroform, dichloro-methane, glacial acetic acid), and at different substrate and iodine ratios (1 : 1, 1 : 2). It has been found that the interaction of compounds **1**, **4**, **7** with iodine proceeds regioselectively, regardless of the reaction conditions, and it is accompanied by the linear annelation of the thiazinium ring and formation of a bicyclic fused heterocyclic system. As a result, new iodine-containing imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazinium systems have been synthesized – 6-iodo-1,5,5-trimethyl-6,7-dihydro-5*H*-imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazinium polyiodide / iodide (**2**, **3**), 6-iodo-1-methyl-5-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazinium triiodide / iodide (**5**, **6**), and 6-iodomethyl-1-methyl-6,7-dihydro-5*H*-imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazinium iodide (**9**). The structure of the synthesized compounds has been studied and proved by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The evidence for heterocyclization reactions of alkenyl sulfides **1**, **4**, and **7** is the absence of signals for the alkenyl protons and the presence of a more complex splitting pattern of signals for the thiazinium ring protons in the ^1H NMR spectra of heterocyclization products. The structures of polyiodide **2** and triiodide **5** have been unambiguously established and characterized by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray analysis data, the cell of polyiodide **2** contains two heterocyclic cations, a triiodide anion, and an iodide anion. In the triiodide crystal **5** heterocyclic cations correspond to two types of crystallographically independent triiodide anions: one cell contains eight molecules of a heterocyclic cation and eight triiodide anions. The structural organization in the crystals is due to short contacts between atoms: I(4)⋯H(3) (2.95 Å), I(4)⋯I(1) (3.57 Å), H(8a)⋯I(2) (3.13 Å) (in crystal **2**), I(2)⋯I(4) (3.95 Å), I(5)⋯H(5) (3.14 Å), I(4)⋯H(7a) (3.12 Å), I(4)⋯H(7b) (3.17 Å) (in crystal **5**).

Keywords: 1-methyl-2-prenylsulfanylimidazole, 1-methyl-2-cinnamylsulfanylimidazole, 2-(3-butenyl)sulfanyl-1-methylimidazole, heterocyclization, iodocyclization, iodine-containing imidazo[2,1-*b*][1,3]-thiazinium systems, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, “heavy atom effect”, X-ray diffraction analysis

For citation: Il'inykh E.S., Sharutin V.V. Synthesis and study of the structure of iodine-containing imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazinium systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):108–117. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240108

Введение

Имидазолы и их производные представляют определенный научный интерес в связи с широким спектром их фармакологической активности [1–5]. Известно также об их использовании в качестве агрохимикатов, красителей, фотохимических веществ, ингибиторов коррозии, эпоксидных отвердителей и пластических модификаторов [6].

Различные S-непредельные производные азол- и азинтиолов служат удобным синтоном для их дальнейшей функционализации и синтеза конденсированных гетероциклических систем на их основе. В обзоре [7] обобщены данные по электрофильной гетероциклизации ненасыщенных серо- и фосфорсодержащих соединений. Ранее нами исследована электрофильная гетероциклизация ряда S-непредельных производных 1,2,4-триазол-3-тиолов [8, 9] и бензимидазол-2-тиола [10] под действием галогенов и показано, что региоселективность реакций зависит от структуры исходного субстрата и условий реакций: при образовании конденсированных гетероциклических систем возможно замыкание как пятичленного (тиазолиевого), так и шестичленного (тиазиниевого) циклов.

Введение в структуру производных азолов и других гетероциклических соединений атомов галогенов является перспективным направлением их модификации. Широкий спектр действия и высокий терапевтический эффект иодсодержащих лекарственных препаратов, а также применение препаратов на основе молекулярного иода в качестве антисептиков определяют актуальность физико-химических исследований органических соединений иода и прогнозирования их фармакологического и бактерицидного действия [11].

Статья [12] посвящена исследованию нуклеофильной циклизации 2-пропаргилсульфанил-бензимидазолов, стимулируемой йодом, N-бром/иодсукцинимидом и другими электрофилами. Однако в литературе отсутствуют данные о гетероциклизации 2-алкенилсульфанил-1-метилимидазолов под действием галогенов. Целью данной работы является разработка методов синтеза и исследование строения ранее неизвестных иодсодержащих имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевых систем.

Экспериментальная часть

Синтез исходных 2-алкенилсульфанил-1-метилимидазолов (**1**, **4**, **7**) описан в работе [13].

Синтез полииодида 6-иод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (2) (методы (A) и (B)). К раствору 1,016 г (4 ммоль) йода в 5 мл CH_2Cl_2 (метод (A)) или лед. AsOH (метод (B)) добавляли раствор 0,364 г (2 ммоль) 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола **1** в 5 мл CH_2Cl_2 (метод (A)) или лед. AsOH (метод (B)). Через 4 суток отгоняли растворитель, получали масло темно-коричневого цвета, растворяли его в 10 мл ацетона и добавляли иодид натрия. Образования осадка иодида не наблюдали, поэтому к реакционной смеси приливали избыток воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Получали трииодид **2** в виде темно-коричневых кристаллов ромбовидной формы, выход 0,066 г (5 %) (метод (A)), 0,106 г (8 %) (метод (B)), т. пл. 185 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1,69 (3H, с, 5- CH_3); 1,76 (3H, с, 5- CH_3); 3,68 (3H, с, 1- CH_3); 3,83 (1H, дд, $^2J = 14,0$, $^3J = 6,5$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 4,08 (1H, дд, $^2J = 14,0$, $^3J = 3,0$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 5,22 (1H, м, $-\text{CH}-$); 7,79 (1H, д, $^3J = 2,2$, H-2); 7,98 (1H, д, $^3J = 2,2$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26,42 (5- CH_3); 28,91 (5- CH_3); 30,51 (C-6); 33,10 (C-7); 34,43 (1- CH_3); 61,41 (C-5); 119,93 (C-2); 123,33 (C-3); 139,95 (C-8a).

Синтез иодида 6-иод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (3) (метод (C)). К раствору 0,508 г (2 ммоль) йода в 5 мл лед. AsOH добавляли раствор 0,364 г (2 ммоль) 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола **1** в 5 мл лед. AsOH . Через 4 суток отгоняли растворитель, получали масло темно-коричневого цвета, растворяли его в 10 мл ацетона и добавляли иодид натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Получали иодид **3** в виде коричневого порошка, выход 0,131 г (15 %), т. пл. 167 °С. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C иодида **3** идентичны соответствующим данным ЯМР полииодида **2**.

Синтез трииодида 6-иод-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (5) (метод (A)). К раствору 1,016 г (4 ммоль) йода в 5 мл CHCl_3 добавляли раствор 0,460 г (2 ммоль) 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола **4** в 5 мл CHCl_3 . Через 4 суток получали трииодид **5** в виде темно-коричневых кристаллов, которые отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили. Выход 0,513 г (35 %), т. пл. 140 °С. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C трииодида **5** идентичны соответствующим данным ЯМР иодида **6**.

Синтез иодида 6-иод-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (6) (методы (B) и (C)). К раствору 1,016 г (4 ммоль) йода в 5 мл CH_2Cl_2 (метод (B)) или лед. AsOH (метод (C)) добавляли раствор 0,460 г (2 ммоль) 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола **4** в 5 мл CH_2Cl_2 (метод (B)) или лед. AsOH (метод (C)). Через 4 суток отгоняли растворитель, получали масло темно-коричневого цвета, растворяли его в 10 мл ацетона и добавляли иодид натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Получали иодид **6** в виде жёлтого порошка, выход 0,242 г (25 %), т. пл. 130 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3,43 (1H, дд, $^2J = 13,8$, $^3J = 2,7$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 3,72 (1H, дд, $^2J = 13,8$, $^3J = 6,5$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 3,76 (3H, с, 1- CH_3); 5,30 (1H, м, $-\text{CH}-$); 6,07 (1H, д, $^3J = 5,2$, $-\text{CH}(\text{Ph})-$); 7,26–7,28 (2H, м, H_Ar); 7,45–7,47 (4H, м, H_Ar , H-2); 7,78 (1H, д, $^3J = 2,2$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20,60 (C-6); 31,93 (C-7); 34,52 (1- CH_3); 66,50 (C-5); 122,79 (C-2); 123,71 (C-3); 126,83 ($\text{C}_\text{Ar-2}$, $\text{C}_\text{Ar-6}$); 129,17 ($\text{C}_\text{Ar-3}$, $\text{C}_\text{Ar-4}$, $\text{C}_\text{Ar-5}$); 136,98 ($\text{C}_\text{Ar-1}$); 140,74 (C-8a).

Синтез иодида 6-иодметил-1-метил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (9) (методы (A), (B), (C) и (D)). К раствору 1,016 г (4 ммоль) йода в 5 мл CHCl_3 (метод (A)), CH_2Cl_2 (метод (B)) или к раствору 0,508 г (2 ммоль) йода в 5 мл CH_2Cl_2 (метод (C)), лед. AsOH (метод (D)) добавляли раствор 0,336 г (2 ммоль) 2-(3-бутенил)сульфанилимидазола **7** в 5 мл CHCl_3 (метод (A)), CH_2Cl_2 (методы (B) и (C)) или лед. AsOH (метод (D)). Через 4 суток отгоняли растворитель, получали масло темно-коричневого цвета, растворяли его в 10 мл ацетона и добавляли иодид натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Получали иодид **9** в виде жёлтого порошка, выход 0,540 г (64 %) (метод (A)), 0,490 г (58 %) (метод (B)), 0,219 г (26 %) (метод (C)), 0,093 г (11 %) (метод (D)), т. пл. 192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2,33 (1H, м, $-\text{CH}_2-$); 2,48 (1H, м, $-\text{CH}_2-$); 3,52 (2H, м, $-\text{CH}_2\text{I}$); 3,67 (3H, с, 1- CH_3); 3,81 (1H, дд, $^2J = 11,0$, $^3J = 3,4$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 3,90 (1H, дд, $^2J = 11,0$, $^3J = 6,3$, $-\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-$); 4,49 (1H, м, $-\text{N}^+\text{CH}-$); 7,77 (1H, д, $^3J = 2,1$, H-2); 7,95 (1H, д, $^3J = 2,1$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 8,67 ($-\text{CH}_2\text{I}$); 22,75 (C-6); 27,46 (C-7); 34,26 (1- CH_3); 54,94 (C-5); 121,63 (C-2); 122,85 (C-3); 141,46 (C-8a).

Температуры плавления установлены на аппарате для определения температуры плавления «ПТП ТУ-25-11-1144-76» и не корректировались.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записаны на приборе Bruker DRX-400 в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **2** и **5** проводили на дифрактометре Bruker D8 Quest (Mo K_α -излучение, λ 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 [14]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [15] и OLEX2 [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 2051648 для соединения **2**, № CCDC 2076851 для соединения **5**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **2** и **5**

Параметр	2	5
Формула	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{I}_3\text{N}_2\text{S}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{I}_4\text{N}_2\text{S}$
М	562,98	737,92
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	7,028(9)	17,675(13)
<i>b</i> , Å	8,970(9)	8,306(5)
<i>c</i> , Å	13,179(16)	26,99(3)
α , град.	82,69(6)	90
β , град.	76,85(7)	92,66(4)
γ , град.	72,07(4)	90
<i>V</i> , Å ³	768,2(16)	3959(6)
<i>Z</i>	2	8
ρ (выч.), г/см ³	2,434	2,476
μ , мм ⁻¹	6,215	6,396
<i>F</i> (000)	514,0	2672,0
Размер кристалла, мм	0,46 × 0,31 × 0,1	0,65 × 0,5 × 0,46
Область сбора данных по 2 Θ , град.	5,906–56,928	5,598–56,994
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 17$	$-23 \leq h \leq 23$, $-11 \leq k \leq 11$, $-36 \leq l \leq 36$
Измерено отражений	22073	45322
Независимых отражений	3848 ($R_{\text{int}} = 0,0273$)	5009 ($R_{\text{int}} = 0,0833$)
Переменных уточнения	151	185
<i>GOOF</i>	1,027	1,031
<i>R</i> -факторы по $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0426$, $wR_2 = 0,0891$	$R_1 = 0,0807$, $wR_2 = 0,1748$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0533$, $wR_2 = 0,0957$	$R_1 = 0,1000$, $wR_2 = 0,1842$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,52/–0,56	2,68/–2,06

Обсуждение результатов

В настоящей работе с целью синтеза новых представителей имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевых систем впервые исследована электрофильная гетероциклизация 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола, 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола и 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола под действием йода в различных растворителях и при разном соотношении субстрата и йода. Синтез и исследование структуры указанных S-алкенильных производных 1-метилимидазол-2-тиола осуществлены нами ранее и описаны в работе [13].

Следует отметить, что электрофильная гетероциклизация с участием 1-метилимидазол-2-тиола и его S-алкенильных и алкинильных производных может протекать с высокой степенью региоселективности с образованием конденсированных гетероциклических систем исключительно линейного строения вследствие наличия в структуре только одного нуклеофильного центра (свободного атома азота N-3).

В литературе рассматриваются три возможных механизма электрофильной гетероциклизации под действием галогенов (галогенциклизации) [17–21]: механизм «присоединение – циклизация», синхронный механизм и галогенониевый механизм.

Авторы работ [20, 21], основываясь на электрофильном механизме присоединения галогенов к алкенам, сделали вывод, что галогенциклизация протекает через промежуточное образование гетероциклического интермедиата – галогенониевого иона (галогенониевый механизм) (схема 1).

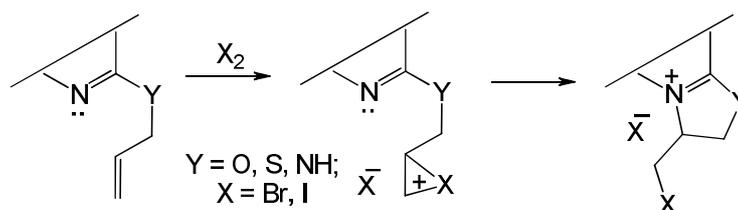


Схема 1. Галогенониевый механизм галогенциклизации

Реакции иодирования 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола (**1**) исследованы нами в CH_2Cl_2 и в лед. AsOH при варьировании соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что взаимодействие соединения **1** с двукратным избытком йода в CH_2Cl_2 (метод (A)), а также иодирование в лед. AsOH при соотношении субстрат : йод, равном 1 : 2 (метод (B)) и 1 : 1 (метод (C)), сопровождается гетероциклизацией искомого пренилсульфида и образованием индивидуального продукта гетероциклизации, полииодида 6-иод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (**2**).

В результате реакций, проведенных по методам (A) и (B), полииодид **2** был выделен в виде темно-коричневых кристаллов ромбовидной формы. Полученный в методе (C) полииодид **2** представляет собой темно-фиолетовое масло, действием на которое NaI в ацетоне был выделен иодид 6-иод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5H-имидазо[2,1-b][1,3]тиазиния (**3**) в виде коричневого порошка с выходом 15 % (схема 2).

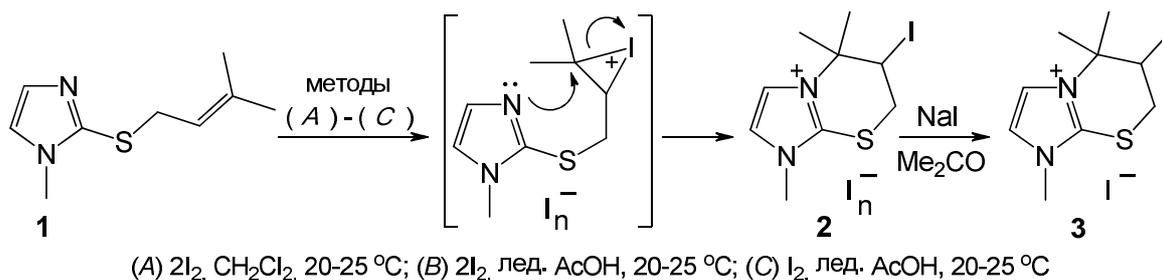


Схема 2. Иодциклизация 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола (**1**)

Строение полииодида **2** (в виде кристаллов) и иодида **3** исследовано и доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полииодида **2** идентичны соответствующим спектрам иодида **3**.

Доказательством протекания реакции гетероциклизации пренилсульфида **1** является отсутствие в спектрах ЯМР ^1H полииодида **2** и иодида **3** сигналов протонов пренильного фрагмента и наличие более сложной картины расщепления сигналов протонов тиазиниевого цикла.

Кроме того, наблюдается смещение сигналов гетероароматических протонов Н-2 и Н-3 имидазольного цикла в спектрах продуктов иодциклизации в более слабое поле на δ 0,82 м. д. по сравнению с соответствующими сигналами протонов в спектре исходного соединения **1**, что обусловлено образованием заряженной конденсированной гетероциклической системы.

В спектрах ЯМР ^{13}C полииодида **2** и иодида **3** в сильном поле присутствуют сигналы атомов углерода двух 5-CH_3 -групп при δ 26,42 и 28,91 м. д. Самый слабый сигнал (δ 139,95 м. д.) соответствует узловому атому углерода С-8а, связанному с электроотрицательным атомом серы и двумя атомами азота (N-1, N-4). Несмотря на выраженную электроотрицательность атома йода, сигнал атома углерода С-6, непосредственно связанного с йодом, расположен в области сильного поля (δ 30,56 м. д.), что обусловлено «эффектом тяжелого атома» [22]. Данный эффект встречается в спектрах ЯМР ^{13}C различных галогенпроизводных ароматических и гетероароматических соединений [23–27].

Методом РСА однозначно установлена и охарактеризована структура полииодида **2** (рис. 1), выделенного в кристаллическом виде. Согласно данным РСА, в ячейке полииодида **2** содержатся два гетероциклических катиона, трийодид-анион и иодид-анион.

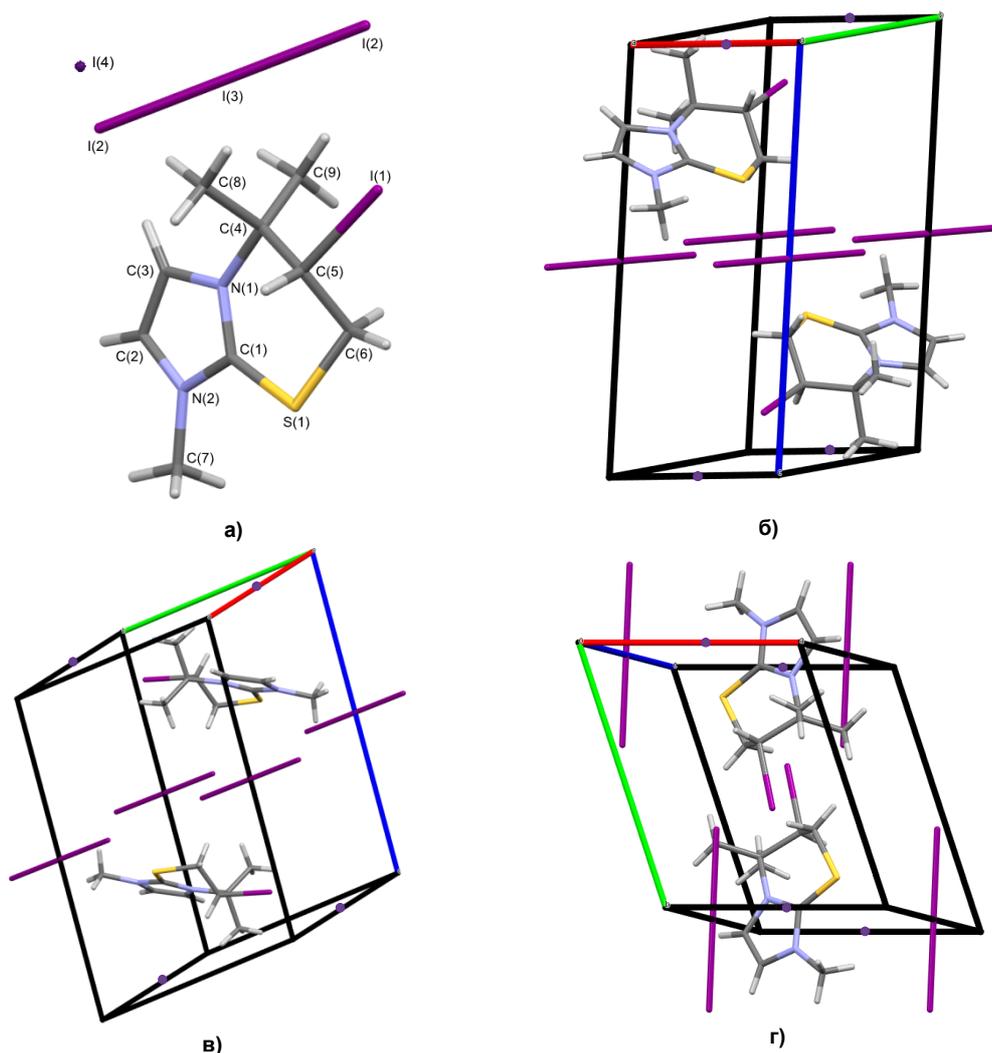


Рис. 1. Общий вид молекулы (а) и упаковка кристалла полииодида 6-йод-1,5,5-триметил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (2): проекция вдоль оси *a* (б), оси *b* (в), оси *c* (г)

Атомы С(4), N(1), С(1) и S(1) тиазиниевого цикла располагаются практически в одной плоскости, которую образуют атомы имидазолиевого цикла. Плоскость, в которой находятся атомы углерода С(8) и С(9) двух метильных групп, образует угол $120,8(7)^\circ$ с плоскостью гетероцикла и атомом С(4) тиазиниевого цикла. Выход атомов углерода С(5) и С(6) тиазиниевого цикла из плоскости составляет 2,250 и 1,487 Å, соответственно. Трийодид-анионы образуют монослои между гетероциклическими катионами, а иодид-анионы располагаются на гранях кристаллической ячейки. При этом структурная организация кристалла формируется посредством коротких

контактов между атомами: I(4)⋯N(3) (2,95 Å), I(4)⋯I(1) (3,57 Å) и N(8a)⋯I(2) (3,13 Å). Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры полииодида **2** представлены в таблице.

Иодирование 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола (**4**) двукратным избытком йода исследовано нами в различных растворителях – CHCl₃ (метод (A)), CH₂Cl₂ (метод (B)), лед. AcOH (метод (C)). Установлено, что взаимодействие циннамилсульфида **4** с йодом в указанных условиях, аналогично гетероциклизации соединения **1** под действием йода, протекает по пути аннелирования тиазиниевого цикла и приводит к образованию индивидуального продукта иодциклизации, полииодида 6-иод-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (**5**).

При проведении реакции в CHCl₃ (метод (A)) полииодид **5** был выделен в виде темно-коричневых кристаллов, пригодных для РСА. Полученный в методах (B) и (C) полииодид **5** представляет собой темно-фиолетовое масло, действием на которое NaI в ацетоне был выделен иодид 6-иод-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (**6**) в виде порошка желтого цвета с выходом 25 % (схема 3).

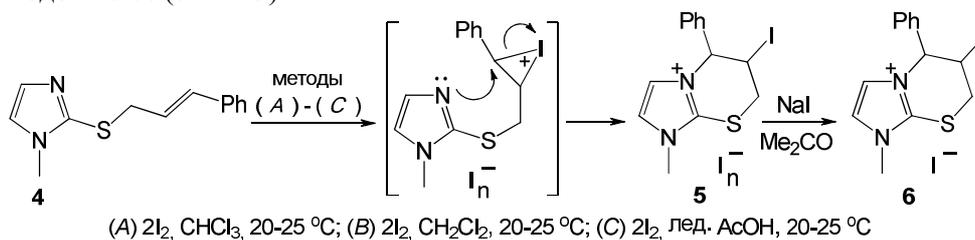


Схема 3. Иодциклизация 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола (**4**)

Строение полииодида **5** (в виде кристаллов) и иодида **6** исследовано и доказано методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полииодида **5** идентичны соответствующим спектрам иодида **6**.

Наличие более сложной картины расщепления сигналов протонов в спектрах ЯМР ¹H полииодида **5** и иодида **6** и отсутствие сигналов протонов циннамильного фрагмента является доказательством протекания реакции гетероциклизации циннамилсульфида **4**. В частности, сигналы протонов –SCH₂– тиазиниевого цикла расщепляются на два дублета дублетов при δ 3,43 и 3,72 м. д., тогда как сигнал протонов –SCH₂– исходного соединения **4** представляет собой дублет.

Кроме того, наблюдается смещение сигналов гетероароматических протонов Н-2 и Н-3 имидазольного цикла в спектрах продуктов иодциклизации в более слабое поле на δ 0,64 м. д. по сравнению с соответствующими сигналами протонов в спектре исходного соединения **4**, что обусловлено образованием заряженной конденсированной гетероциклической системы.

В спектрах ЯМР ¹³C полииодида **5** и иодида **6**, как и в случае иодсодержащих имидазотиазиниевых систем **2** и **3**, также наблюдается «эффект тяжелого атома»: сигнал атома углерода С-6, связанного с йодом, резонирует в области сильного поля (δ 20,60 м. д.). Самый слабополюсный сигнал при δ 140,74 м. д. соответствует узловому атому углерода С-8а, связанному с электроотрицательными атомом серы и двумя атомами азота (N-1, N-4). Слабополюсные сигналы закономерно дают атомы углерода фенильного фрагмента и гетероароматические атомы углерода С-2 и С-3.

Методом РСА однозначно установлена и охарактеризована структура полииодида **5** (рис. 2), выделенного в кристаллическом виде. Согласно данным РСА, в кристалле полииодида **5** гетероциклическим катионам соответствуют два типа кристаллографически независимых трииодид-анионов: в одной ячейке содержатся восемь молекул гетероциклического катиона и восемь трииодид-анионов.

Атомы С(5), N(4), С(8) и S(1) тиазиниевого цикла располагаются практически в одной плоскости, которую образуют атомы имидазольного цикла. Плоскость, в которой расположено кольцо фенильного заместителя, ангулярна плоскости гетероцикла и атома С(5) и образует относительно нее угол 140°. Выход атомов углерода С(6) и С(7) тиазиниевого цикла из плоскости составляет 2,176 и 1,756 Å соответственно. Структурная организация кристалла формируется посредством коротких контактов между атомами: I(2)⋯I(4) (3,95 Å), I(5)⋯N(5) (3,14 Å), I(4)⋯N(7a) (3,12 Å), I(4)⋯N(7b) (3,17 Å). Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры трииодида **5** представлены в таблице.

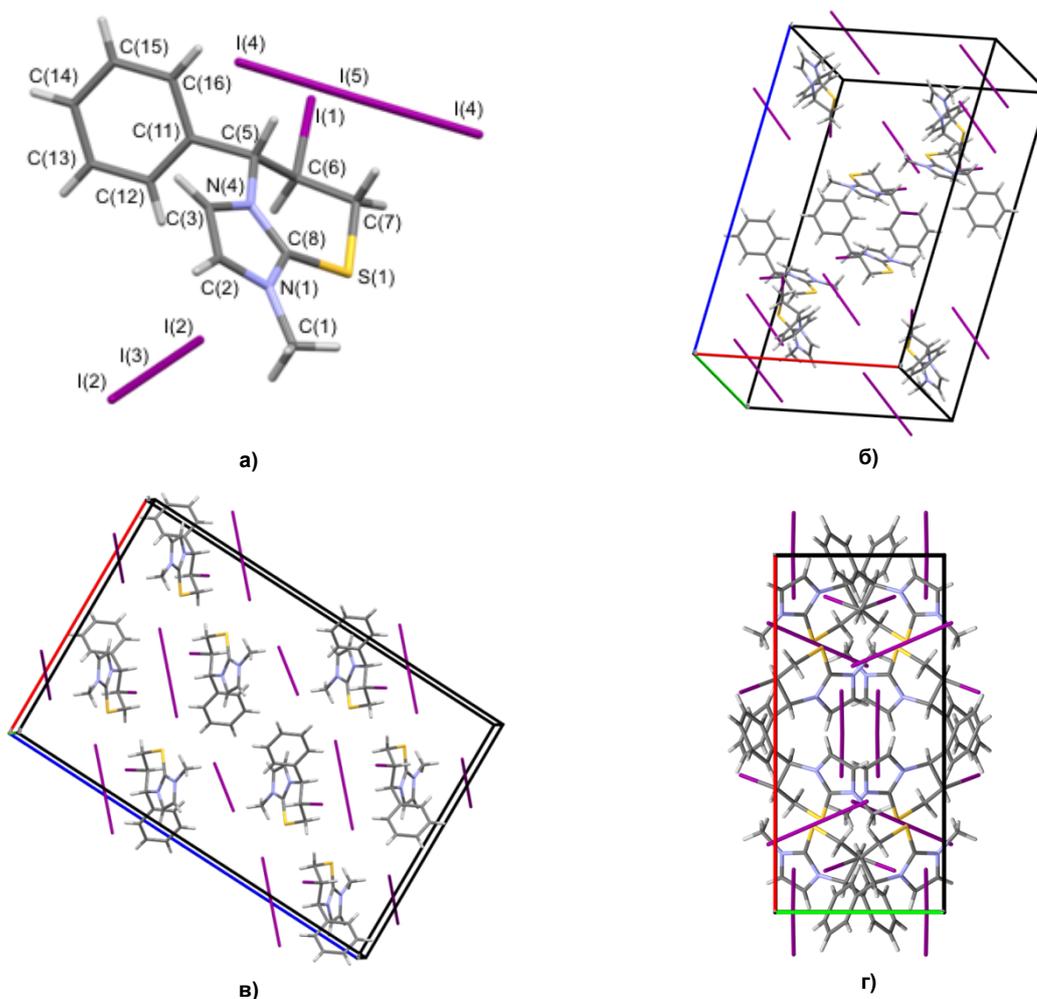


Рис. 2. Общий вид молекулы (а) и упаковка кристалла трииодида 6-йода-1-метил-5-фенил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (5): проекция вдоль оси *a* (б), оси *b* (в), оси *c* (г)

Реакции иодирования 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола (7) исследованы нами в различных растворителях при варьировании соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что взаимодействие соединения 7 с двукратным избытком йода в CHCl_3 (метод (A)) и в CH_2Cl_2 (метод (B)), а также иодирование при соотношении субстрат : йод, равном 1 : 1, в CH_2Cl_2 (метод (C)) и в лед. AcOH (метод (D)) сопровождается гетероциклизацией искомого бутенилсульфида и образованием индивидуального продукта, йодида 5-йодметил-1-метил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (9) (схема 4). Йодид 9 в виде жёлтого порошка выделен с выходами от 11 до 64 % действием йодида натрия в ацетоне на первоначально образующийся полийодид 5-йодметил-1-метил-6,7-дигидро-5*H*-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиния (8), представляющий собой масло темно-коричневого цвета.

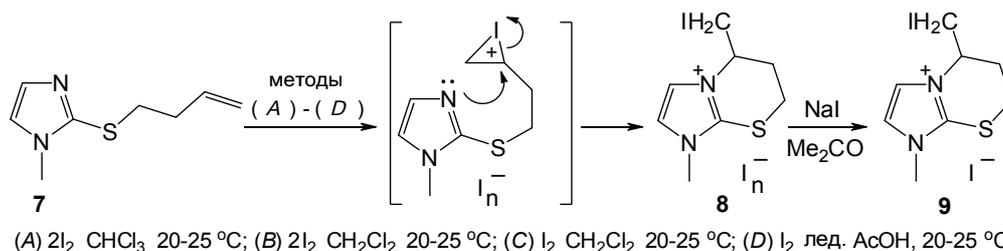


Схема 4. Иодциклизация 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола (7)

Строение иодида **9** исследовано и доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Доказательством протекания реакции гетероциклизации является отсутствие в спектре ЯМР ^1H иодида **9** сигналов протонов бутенильного фрагмента и наличие более сложной картины расщепления сигналов. В частности, протоны $-\text{SCH}_2-$ тиазиниевого цикла расщепляются на два дублета дублетов при δ 3,81 и 3,90 м. д. в отличие от триплета (δ 3,12 м. д.) протонов $-\text{SCH}_2-$ в спектре исходного соединения **7**. Спиновая система протонов $-\text{CH}_2\text{I}$ является более сжатой, чем спиновая система протонов $-\text{SCH}_2-$, однако у обеих систем наблюдается выраженный «эффект крыши»: интенсивности центральных линий в составе мультиплетов больше, чем интенсивности крайних линий.

Кроме того, образование заряженной конденсированной гетероциклической системы приводит к дезэкранированию протонов имидазольного цикла продукта иодциклизации **9** и к смещению их сигналов в более слабое поле на δ 0,84 м. д. по сравнению с соответствующими сигналами протонов в спектре исходного соединения **7**.

Результат спин-орбитального взаимодействия («эффект тяжелого атома») приводит к регистрации сигнала атома углерода фрагмента $-\text{CH}_2\text{I}$ в спектре ЯМР ^{13}C иодида **9** в сильном поле (δ 8,67 м. д.). Самый слабый сигнал при δ 141,46 м. д. соответствует узловому атому углерода C-8a, связанному с электроотрицательными атомом серы и двумя атомами азота (N-1, N-4).

Заключение

Установлено, что гетероциклизация 1-метил-2-пренилсульфанилимидазола, 1-метил-2-циннамилсульфанилимидазола и 2-(3-бутенил)сульфанил-1-метилимидазола под действием йода (иодциклизация) протекает региоселективно с аннелированием исключительно тиазиниевого цикла независимо от условий реакции (соотношение реагентов, растворитель). Строение синтезированных иодсодержащих имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазиниевых систем подробно исследовано и доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , выявлены общие закономерности и специфические особенности спектров полученных соединений. Структуры двух продуктов иодциклизации установлены и охарактеризованы методом РСА.

Список источников

1. Tonacchera M., Chiovato L., Bartalena L. et al. // J. Endocrinol. Invest. 2020. V. 43. P. 257. DOI: 10.1007/s40618-019-01148-w.
2. Zhao X., He Y., Wang Y. et al. // Food Chem. 2020. V. 309. 125787. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125787.
3. Giuliani C., Bucci I., Napolitano G. // Med. Hypotheses. 2021. V. 146. 110473. DOI: 10.1016/j.mehy.2020.110473.
4. Iwamura H., Kondo K., Kikuta S. et al. // Cell Tissue Res. 2019. V. 378. P. 175. DOI: 10.1007/s00441-019-03047-1.
5. Methimazole derivatives and tautomeric cyclic thiones to inhibitor cell adhesion: pat. WO 2005/094819 A1 Canada; appl. 16.03.2004; publ. 13.10.2005. 98 p.
6. Xavier R.J., Dinesh P. // Spectrochim. Acta, Part A. 2014. V. 118. P. 999. DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.120.
7. Gevaza Yu.I., Staninets V.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 1986. V. 22, No. 3. P. 231. DOI: 10.1007/BF00514985.
8. Il'nykh E.S., Kim D.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 47, No. 5. P. 636. DOI: 10.1007/s10593-011-0809-x.
9. Il'nykh E.S., Kim D.G., Kodess M.I. et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 149. P. 24. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.01.025.
10. Il'nykh E.S., Kim D.G. // Bull. S. Ural State University, Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No. 3. P. 19. EDN: UATWBR.
11. Chernov'yants M.S., Burykin I.V. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58, No. 9. P. 1772. DOI: 10.1007/s11172-009-0243-8.
12. Shaker R.M. // ARKIVOC. 2006. No. (ix). P. 59–112. DOI: 10.3998/ark.5550190.0007.904.
13. Ильиных Е.С., Игнатьева И.Ю. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2023. Т. 15, № 3. С. 139. DOI: 10.14529/chem230307.

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. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, No. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
17. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефирова Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. Киев: Наукова думка, 1990. 156 с.
18. Staninets V.I., Shilov E.A. // Russ. Chem. Rev. 1971. V. 40, No. 3. P. 272. DOI: 10.1070/RC1971v040n03ABEH001918.
19. Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 1988. V. 24, No. 6. P. 658. DOI: 10.1007/BF00475603.
20. Undheim K. // Heterocycles. 1981. V. 15, No. 2. P. 1349. DOI: 10.3987/S-1981-02-1349.
21. Cardillo G., Orena M. // Tetrahedron. 1990. V. 46, No. 10. P. 3221. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)81510-6.
22. Solov'ev K.N., Borisevich E.A. // Physics-Uspekhi. 2005. V. 48, No. 3. P. 231. DOI: 10.1070/PU2005v048n03ABEH001761.
23. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2009. 439 с.
24. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Ленинград: Химия, 1983. 272 с.
25. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка. М.: МГУ, 2006. 199 с.
26. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 465 с.
27. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. A Practical Guide / ed. E. Breitmaier. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2002. 258 p.

Информация об авторах:

Ильиных Елена Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ilinykhes@susu.ru.

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

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2023 г.

The article was submitted 28 November 2023.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА**

**Н.В. Сальникова, Е.П. Смирнов, Д.А. Прозоров,
А.В. Афинеевский, Д.В. Смирнов[✉], К.А. Никитин**
*Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ),
г. Иваново, Россия*
[✉] morgandvs37@gmail.com

Аннотация. В работе были исследованы синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе диоксида титана с добавками ZnO и γ -Al₂O₃. Цель работы заключалась в том, чтобы получить хемосорбенты с заданными эксплуатационными характеристиками и оценить их потенциал в реакциях деструктивного гидрирования сероорганических соединений. Сероёмкость и гидрирующая способность были измерены статическим методом по адсорбции сероуглерода. Текстуальные и морфологические характеристики были определены с использованием рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и растровой электронной микроскопии. Также было установлено, что добавление оксида алюминия не давало дополнительных рефлексов на рентгенограмме, в отличие от введения оксида цинка. Было установлено, что добавление оксида цинка значительно увеличивало значения удельной поверхности, причём в разы больше ожидаемой, согласно закону аддитивности. И напротив, добавление оксида алюминия не давало ожидаемого прироста площади удельной поверхности. И то, и другое было объяснено через активное взаимодействие фаз. Установлены соотношения компонентов для получения хемосорбентов, обладающих оптимальными прочностными свойствами. Обнаружено, что композит, состоящий из оксидов титана и алюминия, более устойчив к осернению, чем с добавками оксида цинка. Методами РЭМ и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота была подтверждена мезопористая структура исследованных образцов, при этом образец, содержащий γ -Al₂O₃, показал более выраженную десорбционную ветвь и поверхность, состоящую из сферических образований, расположенных в регулярном порядке. Образец с оксидом цинка имел в своем объеме щелевидные поры. Проведено гидрирование тиофена газообразным водородом на исследуемых композитах. Сделан хроматографический анализ получаемого продукта. Доказано, что композиты на основе оксидов титана, цинка и алюминия обладают не только сорбционными свойствами по отношению к сероорганическим соединениям, но также и катализируют их деструктивное гидрирование. Проведенный эксперимент дает представление о синтезе и свойствах каталитических хемосорбентов на основе диоксида титана, подчеркивая влияние добавок и их потенциал для реакций восстановления сероорганических соединений.

Ключевые слова: хемосорбент, диоксид титана, оксид цинка, оксид алюминия, сероёмкость, деструктивное гидрирование, сорбция

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Для цитирования: Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида титана / Н.В. Сальникова, Е.П. Смирнов, Д.А. Прозоров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 118–127. DOI: 10.14529/chem240109

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CATALYTIC CHEMISORBENTS BASED ON TITANIUM OXIDE

N.V. Salnikova, E.P. Smirnov, D.A. Prozorov,
A.V. Afineevskiy, D.V. Smirnov[✉], K.A. Nikitin
Ivanovo State University of Chemical Technology (ISUCT), Ivanovo, Russia
[✉] morgandvs37@gmail.com

Abstract. In this work, we studied the synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on titanium dioxide with additions of ZnO and γ -Al₂O₃. The goal was to obtain chemisorbents with desired performance characteristics and evaluate their potential in destructive hydrogenation of organosulfur compounds. Their sulfur capacity and hydrogenating capacity were measured by the static method with carbon disulfide absorption. Textural and morphological characteristics were determined with the use of X-ray phase analysis, low-temperature nitrogen adsorption/desorption, and scanning electron microscopy. It was also found that addition of alumina did not give additional reflections on the X-ray pattern, in contrast to introduction of zinc oxide. It was found that addition of zinc oxide significantly increased the values of the specific surface area, many times more than expected, according to additivity principle. Conversely, addition of alumina did not give the expected increase in surface area. The one and the other were explained through active interaction of phases. The ratios of components for obtaining chemisorbents with optimal strength properties were established. It was found that a composite consisting of titanium and aluminum oxides was more resistant to sulfurization than one with additions of zinc oxide. SEM and low-temperature nitrogen adsorption/desorption methods confirmed the mesoporous structure of the studied samples, while the sample containing gamma alumina showed a more pronounced desorption branch together with the surface consisting of spherical formations arranged in a regular order. The sample with zinc oxide had slit-like pores in its volume. Hydrogenation of thiophene with gaseous hydrogen was carried out for the studied composites. Chromatographic analysis of the resulting product was performed. It was proven that composites based on titanium, zinc, and aluminum oxides not only had sorption properties with respect to organosulfur compounds, but also catalyzed their destructive hydrogenation. Thus, it was established that the studied samples were chemisorbents. The study provides insight into synthesis and properties of catalytic titania-based chemisorbents, highlighting the influence of additives and their potential for organosulfur reduction reactions.

Keywords: chemisorbent, titanium dioxide, zinc oxide, aluminum oxide, sulfur capacity

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment for research (Topic No. FZZW-2024-0004). The work plan has been agreed with the Research of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2024.

For citation: Salnikova N.V., Smirnov E.P., Prozorov D.A., Afineevskiy A.V., Smirnov D.V., Nikitin K.A. Synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on titanium oxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):118–127. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240109

Введение

На сегодняшний день наблюдается большой практический и научный интерес к материалам, в состав которых входит оксид титана (TiO₂). Материалы на его основе находят широкое применение при производстве солнечных элементов, просветляющих и самоочищающихся покрытий, в фотокатализе, а также являются активными компонентами в газовых сенсорах. Дополнительно можно отметить, что оксид титана имеет высокую химическую стабильность, термическую стойкость и не является токсичным для человека, что делает его безопасным для использования в различных технологических процессах. Благодаря этим свойствам материалы на основе диоксида титана также применяются в производстве пищевых добавок, косметических средств и медицинских препаратов. Наноструктурированные материалы на основе TiO₂ обладают высокой поверхностной активностью, что приводит к улучшению их каталитических свойств. Благодаря этому такие материалы нашли применение в качестве катализаторов для

различных реакций, включая окисление органических соединений, процессы гидрирования, а также в фотокатализе [1–12].

Одной из наиболее быстро развивающихся сфер применения диоксида титана является очистка природного газа от соединений серы. Об этом свидетельствует большое количество упоминаний в научных публикациях различных авторов [13–16]. В этих работах показана высокая эффективность катализаторов и хемосорбентов на основе TiO_2 в реакции газоочистки от сероводорода и сероорганических соединений. Для данного процесса катализатор должен обладать высокой адсорбционной активностью к соединениям, содержащим в своём составе серу, а также, исходя из условий его эксплуатации, выдерживать высокие механические нагрузки для предотвращения разрушения гранул.

Целью данной работы являлось получение хемосорбентов на основе диоксида титана с необходимыми эксплуатационными характеристиками путём внесения добавок ZnO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также проверка возможности протекания реакций восстановления сероорганических соединений на исследуемых хемосорбентах.

Экспериментальная часть

В данной работе для анализа структуры образованных сорбентов применяли следующие физико-химические методы анализа.

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – $0,01^\circ$). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовалась кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Удельную поверхность определяли с помощью аппаратного комплекса Sorbi MS, с помощью низкотемпературной адсорбции азота, распределение пор рассчитывали по методу БЭТ.

Микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определена морфология частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсия агломератов оксидов металлов по размеру. Для определения среднего размера агломерата делалось 200 замеров диаметра частицы.

В качестве стационарного лабораторного прибора циклического действия для измерения величины силы разрушения гранулы при определении её статической прочности согласно ГОСТ 21560.2-82 использовали измеритель прочности гранул ИПГ-1М АО «УНИХИМ с ОЗ» (Екатеринбург), диапазон измерения 5–200 Н.

Продукты гидрирования определяли по данным газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения экстрагента использовали капиллярную колонку TRB-PETROL 100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм (100 % диметилполисилоксан). Параметры программы анализа: время анализа – 120 мин, начальная температура колонок – 35°C 15 мин, программированный нагрев – до 150°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, далее до 250°C в течение оставшегося времени анализа. Температура детектора – 270°C , температура испарителя – 270°C . Объем пробы, отобранной на анализ, 0,4 мкл.

В данной работе в качестве исходного сырья использовали диоксид титана марки х. ч., поставляемый в виде порошка с плотностью $1,55$ г/см³ и значением величины удельной поверхности 5 м²/г, ZnO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки х. ч., также поставляемые в виде порошка. Насыпная плотность оксидов соответственно $0,745$ и $1,215$ г/см³, значения величины удельных поверхностей составляли соответственно 45 и 297 м²/г.

Смешивание оксидов осуществили механохимическим способом [17, 18]. Приготовленную массу гранулировали, влажность массы составляла около 16 масс. %, далее производили сушку при 40°C в течение одного часа и прокаливали при 250°C в течение 2 часов [19]. Диаметр сформированных гранул составляет $5,0 \pm 0,5$ мм.

Сероемкость и гидрирующая способность образцов измерялась по поглощению сероуглерода статическим методом, схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Определение статической сероемкости проводили согласно методике [20], которая заключается в следующем. Гранулированный сорбент помещали в реактор 1, находящийся в электропечи 2 с регулируемой температурой. Тиофен перед работой заливали в испаритель 3, помещённый в водяной термостат 6. По достижении заданной температуры в реакторе температура в испарителе

поднималась до 50–62 °С, и пары тиофена проходили через слой поглотителя 4 (образца), где взаимодействуют с ним. Непрореагировавшие пары тиофена конденсируются в холодильнике, откуда с определённой периодичностью отбирали пробы для химического анализа (методом газовой хроматографии).

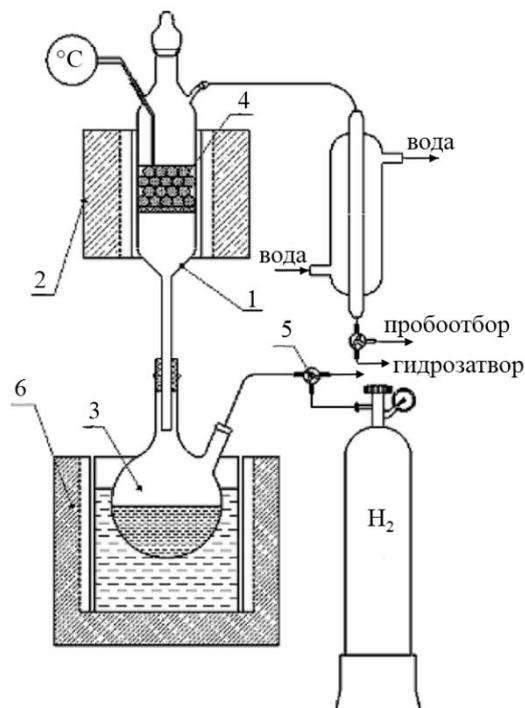


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения статической сероёмкости:
1 – реактор; 2 – электропечь; 3 – испаритель; 4 – образец поглотителя;
5 – ввод смеси водорода и инертного газа; 6 – водяной термостат

В качестве модельного серосодержащего соединения использовали тиофен, поскольку стехиометрические схемы превращения тиофена хорошо известны [21, 22]. На рис. 2 приведена схема превращения тиофена на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [23], включающая в себя большинство наиболее часто встречающихся полупродуктов при восстановлении тиофена на переходных металлах и катализаторах на их основе. Для каждой системы такая схема будет иметь свои особенности. Так, при восстановлении тиофена на адсорбционно-каталитических системах, исследуемых в работе, состав продуктов реакции, определённый по данным газовой хроматографии, менялся в широких пределах в зависимости от состава исследуемой системы.

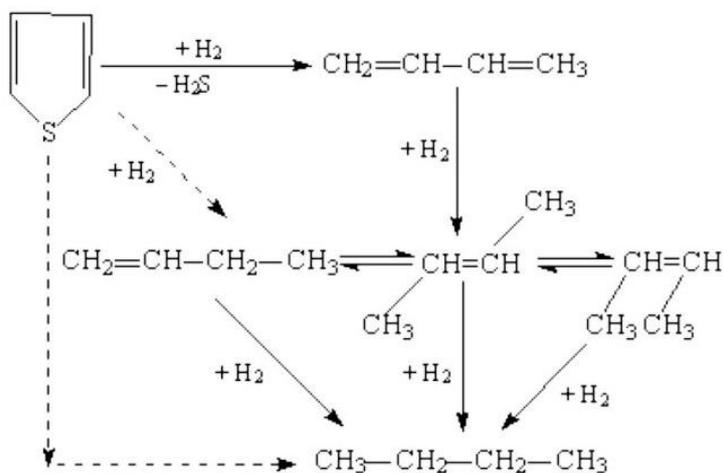


Рис. 2. Стехиометрическая схема превращения тиофена при 288 °С на алюмокобальтмолибденовом катализаторе

Обсуждение результатов

Для определения текстурных характеристик и фазовых составов исследуемых образцов использовали различные методы, в том числе рентгенофазовый анализ (рис. 3).

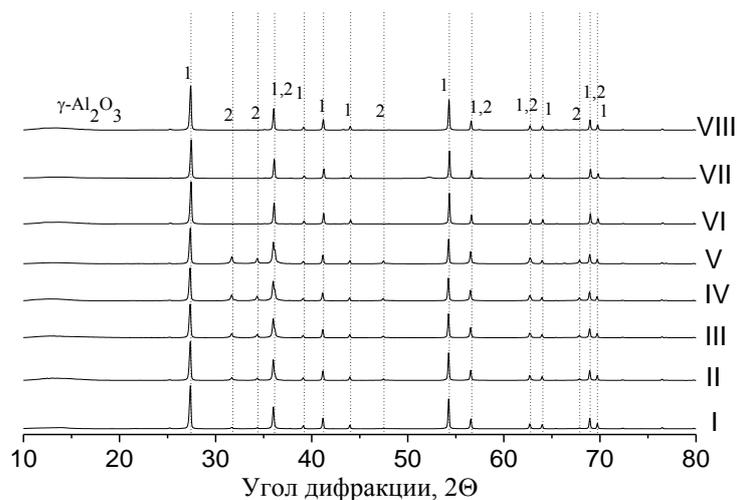


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемых адсорбционных систем:
 I – TiO₂ + 10 мас. % ZnO; II – TiO₂ + 20 мас. % ZnO; III – TiO₂ + 30 мас. % ZnO;
 IV – TiO₂ + 40 мас. % ZnO; V – TiO₂ + 50 мас. % ZnO; VI – TiO₂ + 5 мас. % γ-Al₂O₃;
 VII – TiO₂ + 10 мас. % γ-Al₂O₃; VIII – TiO₂ + 15 мас. % γ-Al₂O₃.
 1 – TiO₂ (рутил); 2 – ZnO (цинкит)

Из представленного рисунка хорошо видны рефлексы, отвечающие исходным фазам оксидов титана и цинка, однако за фазу оксида алюминия рефлекс не обнаруживается. По данным рентгенофазового анализа были рассчитаны области когерентного анализа (табл. 1) по главному рефлексу TiO₂ (110).

Вместе с тем методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота было определено, что образцы с добавкой оксида цинка демонстрируют наибольшие значения величины площади удельной поверхности. При этом введение в состав системы оксида алюминия в количествах до 15 % не даёт ожидаемого аддитивного эффекта для значений величины площади удельной поверхности, несмотря на её размер в 297 м²/г у γ-Al₂O₃, рост площади незначительный. Так, ожидаемые значения величины площади удельной поверхности по закону аддитивности для 5, 10, 15 % добавок γ-Al₂O₃ были 19,6 м²/г, 34,2 м²/г, 48,8 м²/г соответственно. Очевидно, что активное взаимодействие оксидов металлов привело к снижению значений на 24 % для малого количества алюминия и на 64 % – для большого. Однако было выявлено, что внесение γ-Al₂O₃ даёт прирост размера кристаллитов на 10–50 % (см. табл. 1).

Таблица 1
Текстурные параметры сформованных каталитических хемосорбентов на основе оксида титана

№ образца	Состав образца	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	ОКР, нм
#1	TiO ₂ + 10 % ZnO	0,79	15,4	48,2
#2	TiO ₂ + 20 % ZnO	0,94	17,8	51,3
#3	TiO ₂ + 30 % ZnO	0,78	18,35	48,2
#4	TiO ₂ + 40 % ZnO	0,81	20,46	45,4
#5	TiO ₂ + 50 % ZnO	0,80	19,9	44,1
#6	TiO ₂ + 5 % γ-Al ₂ O ₃	0,85	14,93	58,9
#7	TiO ₂ + 10 % γ-Al ₂ O ₃	0,76	17,25	79,5
#8	TiO ₂ + 15 % γ-Al ₂ O ₃	0,69	17,8	51,3

Измерение прочности гранул выявило увеличение прочности при высоком проценте добавления оксида цинка (табл. 2). Добавление в состав хемосорбента оксида алюминия не принесло ожидаемого результата по показателям прочности гранул.

Таблица 2
Прочность гранул титанового поглотителя
с добавками оксидов цинка и алюминия*

Добавка Ее количество	ZnO	γ -Al ₂ O ₃
5 % масс.	–	5,66
10 % масс.	5,48	9
15 % масс.	–	9,36
20 % масс.	8,7	–
30 % масс.	10,68	–
40 % масс.	14,74	–
50 % масс.	13,88	–

* Прочность измерена в ньютонах.

«–» – не исследовалась.

Образцы хемосорбентов после процесса осернения были исследованы с применением растровой электронной микроскопии. Примеры полученных микрофотографий представлены на рис. 4.

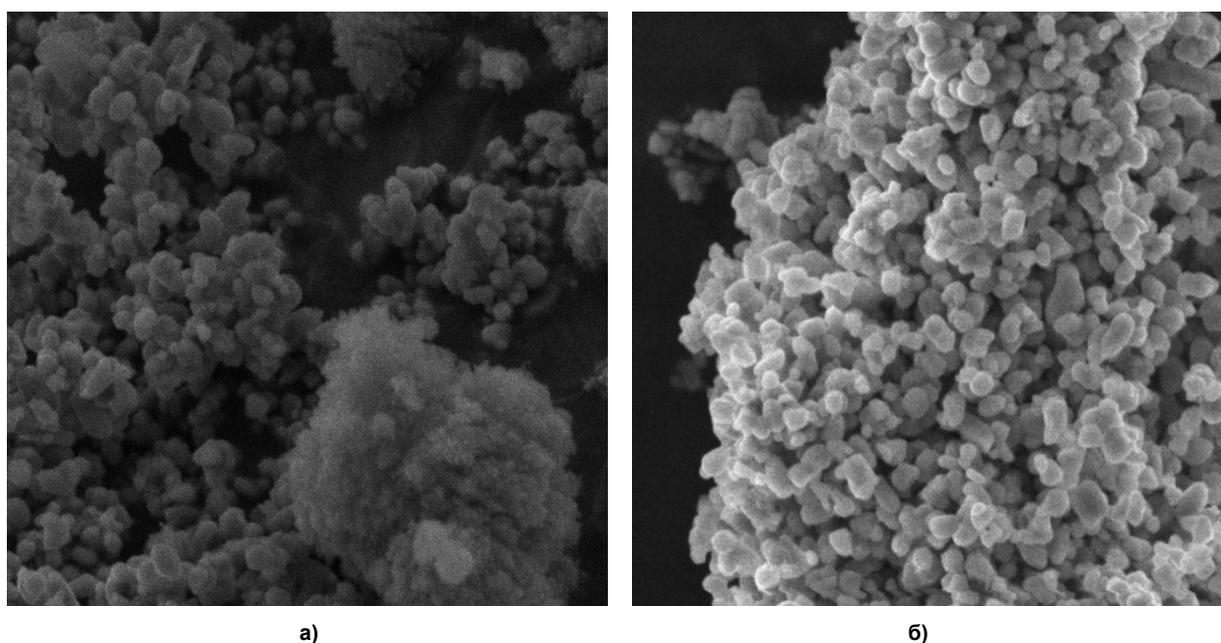


Рис. 4. Микрофотографии исследуемых образцов после осернения (ускоряющее напряжение 5 кВ, детектор SE (режим съемки: контраст по топографии), размер видимого поля 6,28 мкм):
а – образец I (TiO₂ + 10 % ZnO); б – образец II (TiO₂ + 15 % Al₂O₃)

Образец с добавками оксида алюминия (рис. 4б, образец II) представляет собой агломераты, состоящие из отдельных чётко очерченных частиц средним размером 200 нм. Тогда как в случае образца с добавками оксида цинка наблюдается два вида агломератов. Первый вид по морфологии близок к образцу II на рис. 4, с тем лишь отличием, что агломераты больше подвержены распаду на отдельные частицы, из которых они состоят. Второй вид представляет собой аморфные кораллоподобные агломераты размером 2 мкм и больше.

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота и гистограммы распределения пор по радиусу.

Метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота позволил измерить значения величины площади удельной поверхности, а также получить гистограммы распределения пор по радиусу (см. рис. 5).

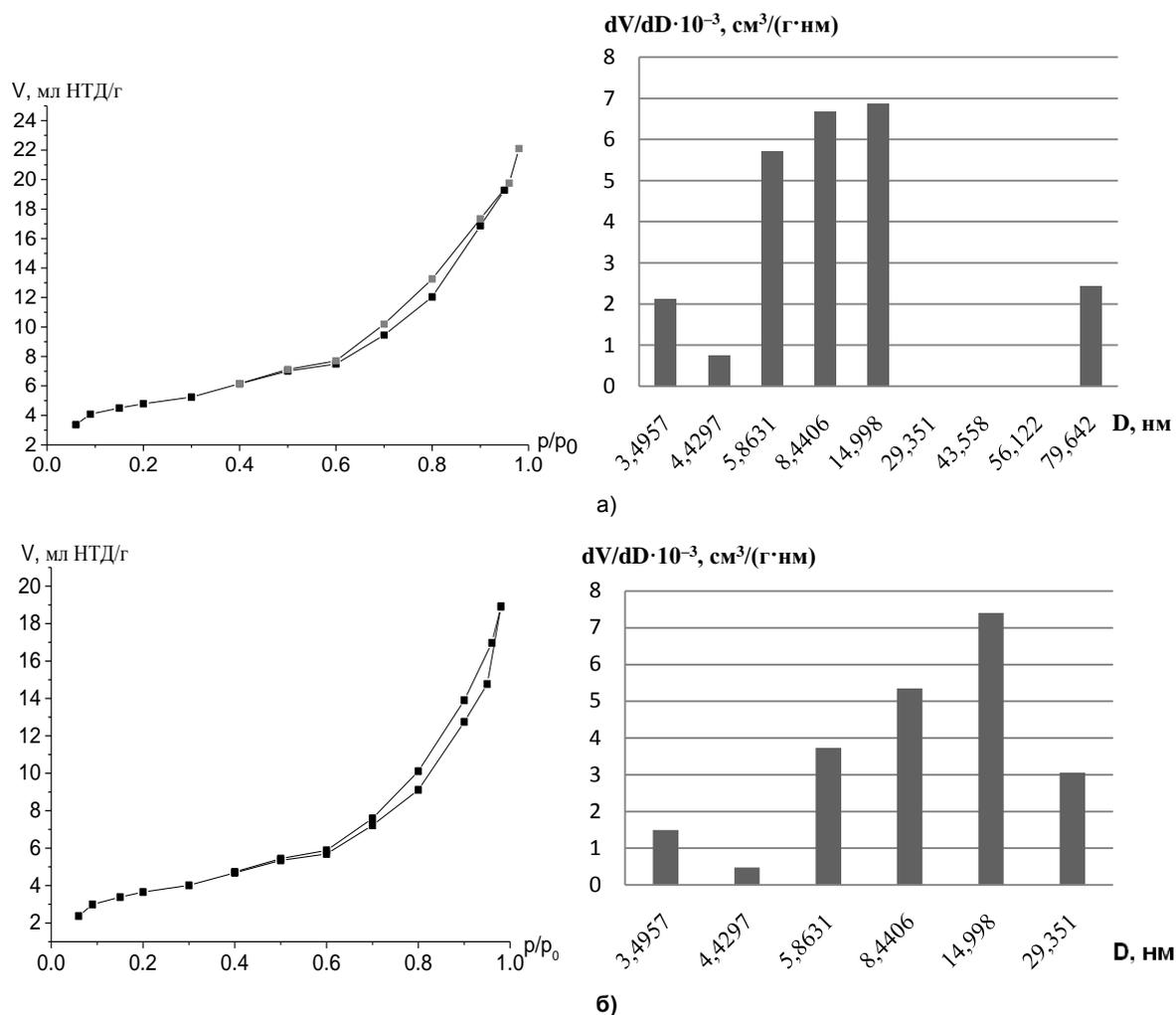


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота исследуемых образцов и гистограммы распределения пор по радиусу: а – $\text{TiO}_2 + 30\% \text{ZnO}$; б – $\text{TiO}_2 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$; V – удельный объем монослоя, мл НТД/г (миллилитры при нормальной температуре десорбции на грамм адсорбента); p/p_0 – парциальное давление (в долях от единицы); D – ширина пор; dV/dD – производная зависимости объема пор от их ширины, отнесенная к массе адсорбента

Полученные изотермы позволяют сделать вывод о мезопористой структуре исследуемых образцов. Также если обратить внимание на процесс формирования петель гистерезиса во время исследования образцов, можно отметить различия. Они заключаются в следующем: образец, в составе которого присутствует $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, отличается более выраженной ветвью десорбции, что соответствует типу петель H1 и говорит об однородности поверхности, состоящей из сферических образований в довольно регулярном массиве. Что касается образца, в состав которого входит оксид цинка, то его изотерму можно отнести к типу H3, что говорит о наличии щелевидных пор в объеме образца. Таким образом это хорошо согласуется с данными, полученными методом растровой электронной микроскопии.

Для образцов, представленных в табл. 1, была измерена каталитическая активность в процессе гидрирования тиофена. В табл. 3 представлены составы продуктов реакции, полученные в результате такого исследования, также для сравнения там указаны и данные литературы для гидрирования тиофена на $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24] и на $\text{ZnO}/0,32\% \text{CuO}$, 350 °C [25]. Оценка эффективности этих систем при хемосорбционной очистке газов от тиофена заключалась в анализе времени выходов и площади пиков на хроматограммах, соответствующих основным участникам реакции. Основные компоненты включают в себя сульфиды, сульфоксиды и сульфоны, которые образуются в процессе реакции гидрирования тиофена в присутствии катализатора.

Таблица 3

Состав продуктов гидроочистки с использованием различных адсорбционных и каталитических систем

Продукты	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 288 °C [17]	ZnO/0,32 % CuO, 350 °C [18]	№ образца*							
			#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Бутен-1	47,5	5,21	–	–	16,87	–	–	–	–	–
Бутадиен	2,2	3,65	–	–	–	–	–	6,19	91,49	–
Бутан	6,2	следы	30,99	34,61	–	–	–	–	–	30,62
<i>цис</i> -Бутен-2	19,8	следы	–	–	–	33,8	43,92	–	–	–
Тиофен	–	84,31	–	–	–	17,16	–	–	–	–
2,3 дигидротиофен	–	2,05	–	22,54	–	–	–	68,08	–	–
2,5 дигидротиофен	–	следы	–	–	–	22,89	–	–	–	–
Другие продукты реакции	нет	нет	да	да	да	да	да	да	да	да

* Номера образцов совпадают с номерами, указанными в табл. 1.

«–» – не обнаружено.

Таким образом, составы продуктов деструктивной гидрогенизации тиофена водородом при атмосферном давлении на системах, содержащих оксид титана, приведенные в табл. 3, доказывают протекание не только адсорбционных, но и гидрирующих процессов.

Заключение

В работе получен ряд гранулированных каталитических хемосорбентов. На основании оценки прочности гранул можно заключить, что оптимальными являются составы композитов с добавкой 10 % ZnO и с добавкой 15 % γ -Al₂O₃. Также было установлено, что с добавкой γ -Al₂O₃ композиты более устойчивы к осернению, чем с добавкой оксида цинка, морфология поверхности практически не претерпевает изменений при многократных повторениях процесса поглощения сероводорода. Образцы состава TiO₂ с добавкой 10 % ZnO и с добавкой 15 % γ -Al₂O₃ показали сероемкость на уровне 24,7 мас. %.

По данным РЭМ и анализа данных низкотемпературной адсорбции газа методом БЭТ было установлено, что частицы, содержащие оксид алюминия, имеет более округлую форму и регулярны в массиве, по сравнению с частицами, содержащими оксид цинка, которые имеют большее количество щелевидных пор.

Составы продуктов реакции восстановления тиофена, представленные в табл. 3, позволяют судить о каталитических и адсорбционных свойствах исследуемых систем. Газохроматографический анализ показал образование сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, которые являются ключевыми участниками реакции гидрирования тиофена в присутствии катализатора. Эти результаты подтверждают протекание процессов как адсорбции, так и гидрирования в системах, содержащих оксид титана.

Таким образом, в проведенном авторами исследовании успешно синтезированы и охарактеризованы каталитические хемосорбенты на основе диоксида титана. Полученные данные позволяют судить о текстурных свойствах, характеристиках поверхности и эффективности изученных хемосорбентов при очистке газов от тиофена. Исследование способствует пониманию принципа подбора стадий синтеза хемосорбентов и обеспечивает основу для дальнейшей оптимизации синтеза.

Список источников

1. Afzal A., Habib A., Ulhasan I. et al. // *Frontiers in Materials*. 2021. No. 8. P. 1. DOI: 10.3389/fmats.2021.687059.
2. Gardon M., Guilemany J.M. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. No. 24. P. 1410. DOI: 10.100/s10854-012-0974-4.
3. Toudjine S., Boulkadid M.K., Trache D. et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. P. 1. DOI: 10.100/s1093-023-12185-2.

4. Skocaj M., Filipic M., Petkovic J. et al. // Radiology and oncology. 2011. V. 45(4). P. 227. DOI: 10.2478/v10019-011-0037-0.
5. Tian X., Cui X., Lai T. et al. // Nano Materials Science. 2021. V. 3(4). P. 390. DOI: 10.1016/j.nanoms.2021.05.011.
6. Егельский И.В., Пугачевский М.А., Мамонтов В.А. и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11(4). С. 108. DOI: 10.21869/2223-1528-2021-11-4-108-122.
7. Егельский И.В., Мартынова Е.А., Пугачевский М.А. // Сборник научных статей 2-й международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства». 2022. С. 151. EDN: UMWZTS.
8. Кайдарова А.О., Шмелев А.А., Шафигулин Р.В. // XLVIII Самарская областная студенческая научная конференция. 2022. Т. 1. С. 257. EDN: MFYEVR.
9. Гасанов Т.Ш., Готовцев П.М., Гайнанова А.А. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 7. С. 46. EDN: CJLWBH.
10. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 27. С. 13. DOI: 10.15372/KhUR20190102.
11. Адамчук Ю.О., Богуславский Л.З., Ющишина А.Н. и др. // Электронная обработка материалов. 2023. Т. 59, № 2. С. 48. DOI: 10.52577/eom.2023.59.2.48.
12. Крысанова В.А., Беликов М.Л., Сафарян С.А. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11, № 2. С. 131. DOI: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.027.
13. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л. и др. // Деловой журнал Neftegaz.RU. 2018. Т. 82, № 10. С. 88. EDN: VMQAUK.
14. Композиция на основе диоксида титана и оксида алюминия, способ ее получения и ее применение: пат. 2574599 С1 Рос. Федерация N 2015102649/04; заявл. 27.01.2015; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 4. 24 с.
15. Способ удаления диоксида серы из газовых потоков с применением диоксида титана в качестве катализатора: пат. 2671336 С2 Рос. Федерация N 2015141695; заявл. 03.03.2014; опубл. 30.10.2018, Бюл. № 10. 19 с.
16. Хайруллин С.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 469. DOI: 10.15372/KhUR20150417.
17. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. // Glass and ceramics. 2012. V. 69(1-2). P. 65. DOI: 10.1007/s10717-012-9416-2.
18. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // Стекло и керамика. 2014. Т. 87, № 1. С. 11. EDN: RUAUVV.
19. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Il'in A.P. // Glass and Ceramics. 2005. Т. 62, № 9-10. С. 282. DOI: 10.1007/s10717-005-0092-3.
20. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии: под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева: моногр. Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2018. 160 с.
21. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. No. 117. P. 177. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.014.
22. Ruiz-Martínez J., Buurmans I.L., Knowles W.V. et al. // Applied Catalysis A: General. 2012. No. 419. P. 84. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
23. Апостолов С.А., Бабаи С.Е., Белкина Е.И., Беренц А.Д. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I. СПб.: НПО «Профессионал», 2002. 988 с.
24. Гейтс Б.К. Химия каталитических процессов: учебник для вузов. М.: Химия, 1981. 550 с.
25. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В. и др. // Российский химический журнал. 2022. Т. 66, № 4. С. 55. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

Информация об авторах:

Сальникова Наталья Владимировна – студент кафедры технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: nata_salnikova@list.ru

Смирнов Егор Павлович – магистрант кафедры технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: smirnov12egor@mail.ru

Прозоров Дмитрий Алексеевич – доктор химических наук, заведующий научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: prozorovda@mail.ru

Афинеевский Андрей Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: afineevskiy@mail.ru

Смирнов Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: morgandvs37@gmail.com

Никитин Кирилл Андреевич – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия. E-mail: kirillnikitin09@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 24 октября 2023 г.
The article was submitted 24 October 2023.*

КОВАЛЕНТНОЕ ДОПИРОВАНИЕ НИТРИДА УГЛЕРОДА КАРБАЗОЛОМ И БЕНЗОХАЛЬКОДИАЗОЛАМИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ

Е.А. Григорьева[✉], Ю.В. Матвейчук

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] KateGrig@inbox.ru

Аннотация. Представлены результаты теоретического анализа электронных свойств соединений на основе фрагментов нитрида углерода, состоящих из трех гептазиновых колец (мелона), ковалентно связанных с гетероциклическими заместителями: электрон-акцепторными 2,1,3-бензохалькодиазолами и электрон-донорным карбазолом. Моделирование выполнено на двух альтернативных уровнях: молекулярная газофазная модель и модель одномерного полимера с периодическими граничными условиями. Эти уровни позволили сравнить разность энергий граничных орбиталей молекулярной модели и ширину запрещенной зоны цепочечного полимера одного и того же соединения. Обнаружено, что, с одной стороны, селенсодержащие гетероциклы значительно больше, чем другие ковалентно связанные допанты рассмотренной серии, уменьшают разность энергий граничных орбиталей, а с другой стороны, допирование мелона только карбазолом максимально уменьшает ширину запрещенной зоны. При эффективном допировании, максимально уменьшающем разность граничных орбиталей, высшая занятая орбиталь локализована на электрон-донорном фрагменте молекулы, а низшая свободная – на электрон-акцепторном фрагменте молекулы. Также показано, что допированные мелоны формируют комплексы с бензиловым спиртом, образованные за счёт появления между ними нековалентных связей. При этом меньшая прочность таких связей в комплексах с мелоном, замещённым электрон-акцепторными селенсодержащими фрагментами, предполагает более эффективное окисление спирта в таких системах. Результаты моделирования адекватно соответствуют имеющимся экспериментальным данным по ширине запрещенной зоны мелона, допированного электрон-акцепторными молекулами. Быстрые газофазные расчёты подходят для качественной оценки зависимостей разности энергий граничных орбиталей от вида и количества вводимого допанта, а более затратные расчёты полимерных структур позволяют провести корректную оценку самих значений ширины запрещенной зоны полимеров нитрида углерода при введении различных допантов.

Ключевые слова: нитрид углерода, мелон, электрон-донорные и электрон-акцепторные гетероароматические допанты, разность граничных орбиталей, ширина запрещенной зоны

Для цитирования: Григорьева Е.А., Матвейчук Ю.В. Ковалентное допирование нитрида углерода карбазолом и бензохалькодиазолами: моделирование электронных свойств в альтернативных приближениях // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 128–142. DOI: 10.14529/chem240110

Original article
DOI: 10.14529/chem240110

COVALENT DOPING OF CARBON NITRIDE WITH CARBAZOLE AND BENZOCHALCODIAZOLES: SIMULATION OF ELECTRONIC PROPERTIES IN ALTERNATIVE APPROXIMATIONS

E.A. Grigoreva[✉], Y.V. Matveychuk

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] KateGrig@inbox.ru

Abstract. The results of theoretical consideration of the electronic properties are presented for compounds based on carbon nitride fragments consisting of three heptazine rings (melon) covalently

© Григорьева Е.А., Матвейчук Ю.В., 2024.

bonded with heterocyclic substitutes (electron acceptors like 2,1,3-benzochalcodiazoles and electron donors like carbazole). The simulation has been performed at two alternative levels: a molecular gas-phase model and a model of one-dimensional polymer with periodic boundary conditions. These levels have allowed comparing the energy change of frontier orbitals and the band gap of a chain polymer for the same compounds. It has been found that, on the one hand, the selenium-containing heterocycles reduce the energy change of frontier orbitals significantly more than other covalently bonded dopants of the considered series; on the other hand, the doping of melon with mere carbazole minimizes the band gap. At efficient doping, which minimizes the energy change of frontier orbitals the highest occupied orbital is localized on the electron-donor fragment of the molecule, and the lowest unoccupied orbital is localized on the electron-acceptor fragment of the molecule. It has also been shown that the doped melons form complexes with benzyl alcohol due to appearance of non-covalent bonds between them. Wherein, the lower strength of such bonds in complexes with melon, substituted with the electron-acceptor selenium-containing fragments, suggests more efficient oxidation of an alcohol in such systems. The simulation results appropriately correspond to the available experimental data of the band gap of melon doped with electron acceptor molecules. The fast gas-phase calculations are suitable for qualitative estimation of dependences of the energy change of frontier orbitals upon their type and the amount of covalently bonded dopant, whereas the more expensive calculations of polymer structures allow a correct estimation of the band gap values of carbon nitride polymers with various dopants.

Keywords: carbon nitride, melon, electron-donor and electron-acceptor heteroaromatic dopants, energy change of frontier orbitals, band gap

For citation: Grigoreva E.A., Matveychuk Y.V. Covalent doping of carbon nitride with carbazole and benzochalcodiazoles: simulation of electronic properties in alternative approximations. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):128–142. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240110

Введение

Нитрид углерода вызывает широкий интерес исследовательского сообщества благодаря простоте получения, привлекательной для многих практических целей электронной структуре, высокой физико-химической стабильности и доступности [1–3]. Графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (ГНУ) в целом представляет собой плоскую двумерную структуру, которая в стабильной кристаллической форме не зафиксирована [4]. Разновидности ГНУ образованы триазиновыми или гептазиновыми звеньями. Наиболее энергетически выгодную структуру имеет мелем, представляющий собой гептазиновое звено. Мономеры мелема, связываясь между собой через атомы азота, образуют мелон [5], который является важным промежуточным продуктом при конденсации меламиновых колец до нитрида углерода [6].

Особый интерес представляет дальнейшая модификация сопряженной π -системы полигептазиновых цепей. Исследование органических полупроводниковых полимеров получило развитие в течение последних двух десятилетий, что привело к возникновению новой отрасли электронных устройств на основе органических светоизлучающих диодов, OLED, полевых транзисторов, OFET и органических фотогальванических элементов, OPV [7, 8]. Это развитие основано на модификации электронной структуры высокосопряженных органических полимеров. Основным подходом к этой модификации является введение донорных и акцепторных заместителей в полимерные цепи, которые нагнетают или отнимают электронную плотность в сопряженной системе, тем самым влияя на энергетические уровни и ширину запрещенной зоны полимера.

Хотя этот подход оказался эффективным при создании органической электроники, он мало применяется в синтезе фотокатализаторов для расщепления воды, окисления или разложения загрязняющих веществ из-за низкой стабильности и фотокоррозии [9, 10]. Мы предлагаем применить донорно-акцепторный подход к ГНУ, который оправдан из-за его более высокой стабильности и надежности. Более того, убедительное количество публикаций однозначно указывает на положительное влияние молекулярного допирования и сополимеризации с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на фотокаталитическую активность. Исследована сополимеризация с производными бензола: *p*-фенилендиамин [11], тригидроксibenзол [12], терефталевая кислота [13, 14], пиромеллитовый ангидрид [15–17], аминокислота [18], пиридины [19, 20], пиримидины [21–24], триазол [25], 3-аминотиофен-2-карбонитрил [9, 26, 27], фенилмочевина [28] и бензотиадиазол [29, 30].

Однако в большинстве этих публикаций изучается влияние одного допанта на активность ГНУ, что затрудняет полное понимание преобразования электронной структуры. Хотя в некоторых отчетах [31, 32] и показано влияние ряда допантов на фотокаталитическую активность по отношению к выделению водорода, сложно сделать вывод о природе возникающей эффективности катализа.

Полупроводниковые свойства ГНУ обусловлены делокализованной π -электронной структурой мелемовых или триазиновых субструктур, состоящих из атомов углерода и азота в sp^2 -гибридизации. С одной стороны, ароматическая π -система ГНУ в чистом виде содержит внутренние недостатки, с практической точки зрения, такие как быстрое рекомбинирование разделённых зарядов, неполное поглощение видимой части спектра, существенным образом сдерживающие её фотохимический потенциал [33, 34]. С другой стороны, на большом числе примеров было показано, что внедрение малых ароматических и гетероароматических молекул в полимерную структуру ГНУ способствует оптимизации запрещённой зоны полупроводниковых материалов, настройке уровней ВЗМО и НСМО, улучшению светочувствительности и фоторазделению зарядов [35].

Важным сдерживающим фактором для понимания особенностей взаимодействия ГНУ с допантами и механизмов его каталитической активности является недостаточность данных о структуре объектов исследований [36]. Первыми приближениями на пути к моделированию ГНУ являются его структурные звенья – меламина, мелем, димелем, мелон [37]. Такие звенья возможно успешно смоделировать в газофазном кластерном приближении с помощью различных методов и подходов, учитывая известный опыт [38–40]. Несмотря на невозможность учёта межзвенных взаимодействий, слоевых эффектов, на этом уровне моделирования удаётся корректно описать особенности, связанные со свойствами ковалентных связей, и в первом приближении учесть влияние атомных и молекулярных допантов типа пиридина на электронные характеристики [41]. Однако прогностические модели, позволяющие предсказать каталитическую активность ГНУ как его главное целевое свойство, требуют прямого учёта ближнего порядка и симметрии. Это становится возможным только при переходе к моделям с периодическими граничными условиями, позволяющим учесть двумерную или трёхмерную периодичность [42]. Рассмотрение таких моделей в литературе встречается намного реже, однако в числе наиболее выдающихся стоит отметить модели, в рамках ТФП, периодических расчётов с использованием локализованных атомных базисных наборов в CRYSTAL [43], а также сравнение различных подходов к вычислению ШЗЗ [44].

Все вышеперечисленные модели затрагивают вопросы построения двух- и трёхмерной структуры без точно известной геометрии взаимного расположения звеньев, а также позволяют получить ряд сопоставимых с расчётом электронных характеристик.

В представленном исследовании мы поставили следующие цели:

- моделирование молекул мелона, допированных рядом гетероциклов с выраженными электрон-донорными и электрон-акцепторными свойствами в 2 приближениях: кластерном и с периодическими граничными условиями;
- расчет электронных характеристик полученных систем, анализ взаимосвязи рассчитанных характеристик и имеющихся экспериментальных данных;
- определение влияния допантов на энергию связывания замещённого мелона с молекулой бензилового спирта;
- анализ результатов расчетов в 2 приближениях и разработка рекомендации по возможности использования методик расчетов для модификации свойств допированного мелона.

В работе представлены результаты моделирования структуры и свойств рассматриваемых π -электронных систем с экспериментальными данными на двух уровнях моделирования, а именно: 1) оптимизированные структуры и энергия граничных орбиталей для изолированных молекул мелона, состоящих из трех и девяти гептазиновых звеньев, полученные путем кластерного расчета молекулы в газофазном состоянии; 2) рассчитанная ширина запрещенной зоны для полимерных цепей мелона, смоделированных из девяти гептазиновых звеньев как мономеров, с периодическими граничными условиями. В обоих случаях одна молекула легирующей примеси соответствовала одной молекуле мелона или полимерному звену.

Экспериментальная часть

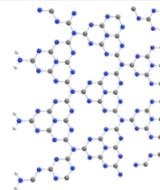
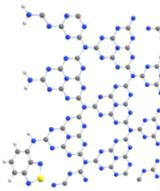
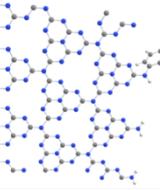
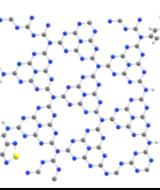
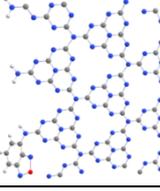
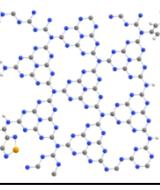
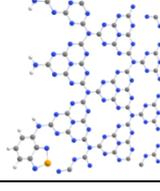
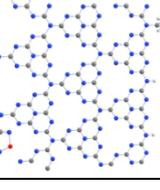
Серия анализируемых молекулярных структур мелона (Tm_M), ковалентно-связанного с замещенными гетероциклами на основе карбазола и 2,1,3-бензохалькодиазола (1–20), формировалась путем замещения атомов водорода и чередования молекулярных допантов, представленных молекулами с выраженными как электрон-донорными, так и электрон-акцепторными свойствами (табл. 1). Кластерные квантово-химические расчеты, включающие локализацию равновесной геометрии допированных структур мелона, были выполнены с использованием ТФП, в программе Gaussian 16 [45]. Были использованы функционалы с базисными наборами B3LYP/6-311+G(d,p) и HSE06/DZVP. Учет эффектов сольватации произведен методом поляризационного континуума Томаса, PCM [46]. Критерий сходимости по энергии 10^{-8} ат. ед. и параметры по умолчанию уровня точности Tight. Выполнен расчет энергий граничных молекулярных орбиталей: высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО), и разности граничных орбиталей, $\Delta E_{MO} = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$.

Таблица 1
Состав молекулярно-допированных структур мелона и энергии граничных орбиталей в кластерных расчётах, уровень расчета HSE06/DZVP

№	Обозначение	Электрон-акцепторный допант	Электрон-донорный допант	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ΔE_{MO} , эВ
0	Tm_M	–	–	–6,32	–2,75	3,57
1	Tm_O	1,2,5-оксадиазол	–	–6,56	–3,09	3,46
2	Tm_S	1,2,5-тиадиазол	–	–6,49	–3,01	3,48
3	Tm_Se	1,2,5-селенадиазол	–	–6,47	–3,00	3,48
4	Tm_B_O	2,1,3-бензоксадиазол	–	–6,40	–3,16	3,23
5	Tm_B_S	2,1,3-бензотиадиазол	–	–6,23	–3,10	3,13
6	Tm_B_Se	2,1,3-бензоселенадиазол	–	–6,13	–3,20	2,93
7	Tm_D	–	карбазол	–5,64	–2,66	2,98
8	Tm_D_S	–	добензотиофен	–5,90	–2,74	3,16
9	Tm_O_D	1,2,5-оксадиазол	карбазол	–5,75	–2,95	2,80
10	Tm_S_D	1,2,5-тиадиазол	карбазол	–5,72	–2,88	2,84
11	Tm_Se_D	1,2,5-селенадиазол	карбазол	–5,71	–2,87	2,85
12	$Tm_B_O_D$	2,1,3-бензоксадиазол	карбазол	–5,72	–3,08	2,64
13	$Tm_B_S_D$	2,1,3-бензотиадиазол	карбазол	–5,69	–3,03	2,65
14	$Tm_B_Se_D$	2,1,3-бензоселенадиазол	карбазол	–5,68	–3,14	2,53
15	$Tm_O_D_S$	1,2,5-оксадиазол	добензотиофен	–6,00	–3,02	2,99
16	$Tm_S_D_S$	1,2,5-тиадиазол	добензотиофен	–5,97	–2,94	3,03
17	$Tm_Se_D_S$	1,2,5-селенадиазол	добензотиофен	–5,96	–2,93	3,04
18	$Tm_B_O_D_S$	2,1,3-бензоксадиазол	добензотиофен	–5,97	–3,12	2,85
19	$Tm_B_S_D_S$	2,1,3-бензотиадиазол	добензотиофен	–5,94	–3,07	2,87
20	$Tm_B_Se_D_S$	2,1,3-бензоселенадиазол	добензотиофен	–5,93	–3,18	2,75

Локализация равновесной геометрии одномерных полимерных структур 8 исследуемых образцов производилась с помощью программного пакета CRYSTAL17 [47] методом ТФП с периодическими граничными условиями следующим образом. В качестве мономерного звена взята молекула, состоящая из трёх параллельных трёхзвенных молекул мелона, соединённых между собой в шахматном порядке. То есть одно звено моделируемого полимера состояло из 9 соединённых между собой в три ряда молекул мелема. Затем один или два атома водорода на краях мономерного звена замещались на молекулярные фрагменты допантов в нескольких сочетаниях. Информация о мономерных звеньях, использованных для моделирования соответствующих полимеров, приведена в табл. 2. Было установлено, что применение к моделированию того же уровня расчёта, что и для молекулярных структур, а именно B3LYP/6-311+G(d,p), даёт завышенные и далёкие от экспериментальных [48] значения ШЗЗ. Поэтому для локализации равновесной геометрии полимеров был использован уровень расчёта HSE06/rob-DZVP_rev2 [49, 50], давший более близкие к эксперименту значения ШЗЗ для незамещённого полимера. Для релаксации как исходной структуры мелона, так и замещённых полимеров использована опция POLYMER программного пакета CRYSTAL17 и следующие значения параметров программы: TOLDEG 0.00001, TOLDEX 0.00003, TOLDEE 10, TOLINTEG 14 14 14 14 24. Полученные значения ШЗЗ приведены в табл. 2.

Состав молекулярно-допированных структур мелона в расчётах полимеров, значения ШЗЗ и разности энергий граничных орбиталей для соответствующих молекул

№	Обозначение	Допанты	Структура	ШЗЗ, эВ	ΔE_{MO} , эВ
1	Tm_M	–		2,91 (2,56)*, (2,70)**	3,57
2	Tm_B_Se	2,1,3-бензоселенадиазол		2,72 (1,88)*	2,93
3	Tm_D	карбазол		2,26	2,98
4	Tm_B_Se_D	2,1,3-бензоселенадиазол, карбазол		2,49	2,53
5	Tm_B_O	2,1,3-бензоксадиазол		2,92 (2,41)*	3,23
6	Tm_B_S	2,1,3-бензотиадиазол		2,69 (2,00)*	3,13
7	Tm_B_S_D	2,1,3-бензотиадиазол, карбазол		2,45	2,65
8	Tm_B_O_D	2,1,3-бензоксадиазол, карбазол		2,60	2,64

* Экспериментальное значение ШЗЗ [36]; ** Экспериментальное значение ШЗЗ [54].

Анализ характера взаимодействия в комплексах из молекулы ГНУ и бензилового спирта производился при помощи расчётов энергии взаимодействия (E_{int}) молекул бензилового спирта и терминализованного фрагмента нитрида углерода. Расчет E_{int} произведен методом противовеса, с учетом ошибки суперпозиции базисного набора по формуле: $E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) - E_{BSSE}$, где E_{AB} – энергия молекулярного комплекса бензилового спирта и фрагмента нитрида углерода, E_A – энергия молекулы бензилового спирта, E_B – энергия фрагмента нитрида углерода, E_{BSSE} – поправка на ошибку суперпозиции базисного набора [51]. Расчет энергии нековалентных взаимодействий E_{HB} произведен по уравнению Эспиноза с соавторами [52]: $E_{HB} = \Sigma E_{i,HB}$, $E_{i,HB} = 0,5v(r_b)$, где $E_{i,HB}$ – энергия отдельно взятого нековалентного взаимодействия в комплексе, $v(r_b)$ – плотность потенциальной энергии в связевой критической точке (3,-1) этого взаимодействия. Расчет выполнен в программе Gaussian 16 [45], критерий сходимости по энергии 10^{-8} ат. ед. и параметры по умолчанию уровня точности Tight. Визуализация и анализ рассчитанных структур молекул, полимеров, комплексов и их молекулярных орбиталей выполнены при помощи программы ChemCraft 1.8 [53].

Обсуждение результатов

Молекулярный дизайн ковалентно-допированных соединений мелона

Для моделирования изолированных молекул мелона и их допированных производных были выбраны фрагменты, состоящие из трех и девяти гептазиновых звеньев, изначально имеющие плоскую структуру. Расположение донорных и акцепторных гетероциклов в ГНУ выбрано с учетом имеющихся экспериментальных данных [36]. Разности энергий граничных молекулярных орбиталей (ΔE_{MO}) для изолированных молекул мелона, замещенных одним из бензо[с][1,2,5]халькогенадиазолов, и оценки ШЗЗ для полимерных цепей тех же фрагментов, полученные с периодическими граничными условиями, приведены в табл. 2. Также можно отметить, что мольное соотношение молекулы допанта и мелона (в пересчете на меламин) в полимерном звене примерно соответствует 5%-ному допированию в эксперименте. Этот факт позволяет сравнить экспериментальные и расчетные электронные характеристики допированной молекулы мелона, их тенденции и оценить возможные структурные особенности допированного мелона.

Специфическое расположение допирующих заместителей повлияло на пространственную структуру смоделированных соединений (рис. 1). Электрон-акцепторные допанты на основе 2,1,3-бензохалькодиазолов могут замещать атом Н первичной аминогруппы, т. е. располагаться в одной из вершин гептазинового кольца Tm_M, находясь при этом в одной плоскости со связанным гептазиновым фрагментом мелона. Планарное расположение этих фрагментов связано с эффектами сопряжения между допантами и гептазиновым кольцом, которое подкреплено возможным образованием водородных связей N...H–C. Электрон-донорные гетероциклы, замещающие позиции при вторичном атоме азота между двумя гептазиновыми кольцами, как правило, развернуты ортогонально по отношению к плоскости мелона. Молекулы мелона, допированные только электрон-акцепторными заместителями, содержащими в своей структуре халькогены (O, S, Se), более планарны в случае Se как гетероатома в допантах. Степень планарности мы определяли, как максимальное отклонение атомов, входящих в состав мелона, по координате Z от плоскости XY.

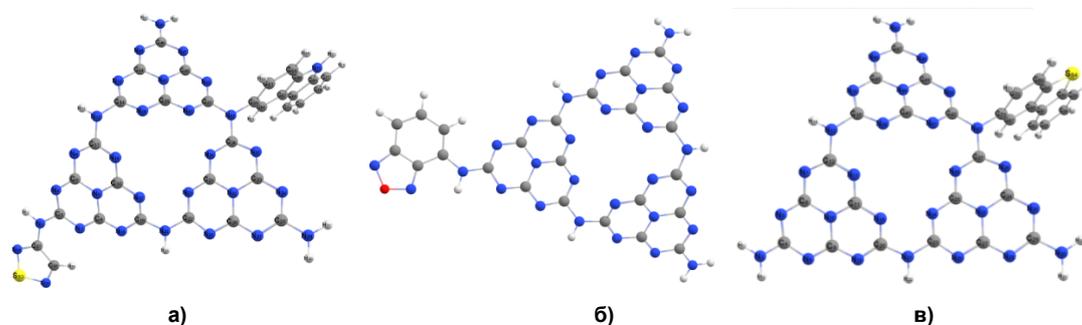


Рис. 1. Примеры оптимизированных допированных структур мелона:
а) Tm_S_D: акцептор – 1,2,5-тиадиазол, донор – карбазол,
б) Tm_B_O: акцептор – 2,1,3-бензоксадиазол, в) Tm_D_S: донор – дибензотиофен

Например, для чистого Tm_M степень планарности составляет 2,37 Å. Молекулярное допирование чаще всего приводит к увеличению степени планарности в интервале 0,1–1,9 Å. Модели допированного мелона, построенные с учетом влияния растворителя, имеют более плоскую структуру, степень планарности уменьшается в среднем на 0,08 Å.

Рассмотрим изменение энергетических уровней ВЗМО и НСМО (рис. 2 и табл. 1) при модификации структуры мелона ковалентно-связанными допантами, а также разность граничных орбиталей ($\Delta E_{MO} = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$). На рис. 2 видно, что модификация структуры любыми допантами закономерно влияет на изменение $E_{ВЗМО}$. Все значения энергий далее приведены относительно $E_{ВЗМО}$ недопированного мелона, равной $-6,32$ эВ. Введение только электрон-донорных молекул повышает $E_{ВЗМО}$ на 0,43...0,68 эВ, в среднем на 0,55 эВ. Одновременное присоединение к мелону электрон-донорных и электрон-акцепторных молекул приводит к повышению $E_{ВЗМО}$ в среднем на 0,48 эВ. При введении только акцепторных молекул, больший вклад в изменение $E_{ВЗМО}$ вносит атомная орбиталь более электроотрицательного атома. Поэтому для допантов, содержащих атом O, наблюдаемое изменение уровня ВЗМО сильнее, чем для соединений, содержащих атомы S и Se. Введение электрон-акцепторных молекул, представленных серией 1,2,5-халькогендиазолов, понижает значение $E_{ВЗМО}$ на 0,15...0,24 эВ.

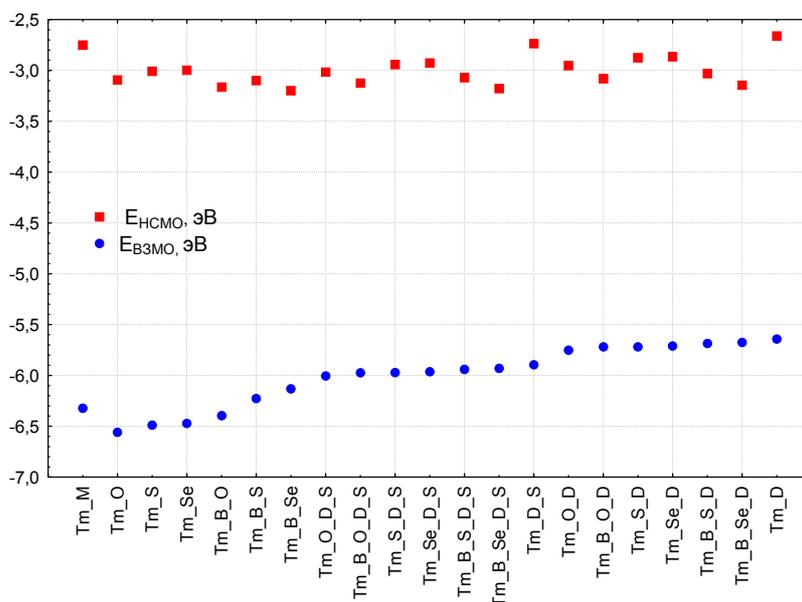


Рис. 2. Распределение значений энергий граничных орбиталей $E_{ВЗМО}$, $E_{НСМО}$ в зависимости от состава и характера замещения атомов Н в мелоне

Простой количественной зависимости изменения энергии НСМО от состава, положения и количества вводимых допантов не обнаружено (см. рис. 2). Максимальное понижение $E_{НСМО}$ наблюдается для структуры, допированной только одним электрон-акцепторным допантом – 2,1,3-бензоселенадиазолом. Для структур, допированных дибензотиофеном и карбазолом, наблюдается незначительное повышение $E_{НСМО}$, на 0,05 эВ.

Анализ разности энергий граничных орбиталей ΔE_{MO} показывает зависимость её значений от вида и количества вводимых допантов (рис. 3). Расчетное значение ΔE_{MO} для мелона Tm_M составляет 3,57 эВ. Отметим, что близкий результат (3,88 эВ) был получен в теоретических расчетах, опубликованных ранее [48]. В целом величина разности энергий ВЗМО и НСМО уменьшалась при введении любых исследованных допантов. Максимальное уменьшение ΔE_{MO} отмечается для структур, допированных одновременно и электрон-донорными, и электрон-акцепторными молекулами. Так, присутствие фрагментов 2,1,3-бензоселенадиазола и карбазола уменьшает ΔE_{MO} на 1,04 эВ по сравнению с Tm_M. Введение только одного из этих допантов уменьшает ΔE_{MO} максимально на 0,6 эВ.

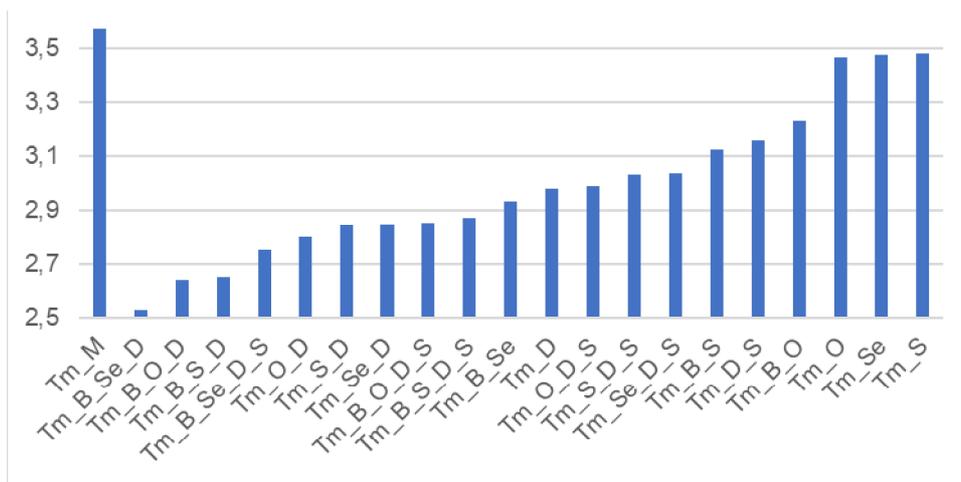


Рис. 3. Разность энергии граничных орбиталей ΔE_{MO} , для структур с разными видами и количеством допантов

Анализ распределения электронной плотности по молекулярным орбиталям

Ковалентное допирование мелона только акцептирующими электронную плотность бензохалькодиазолами приводит к смещению локализации ВЗМО в основном на акцептор (рис. 4). НСМО имеет большую площадь распределения, локализуясь одновременно и на фрагменте акцептора, и на связанном с акцептором гептазиновом кольце. Допирование карбазолом как электрон-донорной молекулой приводит к локализации ВЗМО на донорном фрагменте молекулы, при этом НСМО локализована на мелоне (рис. 5).

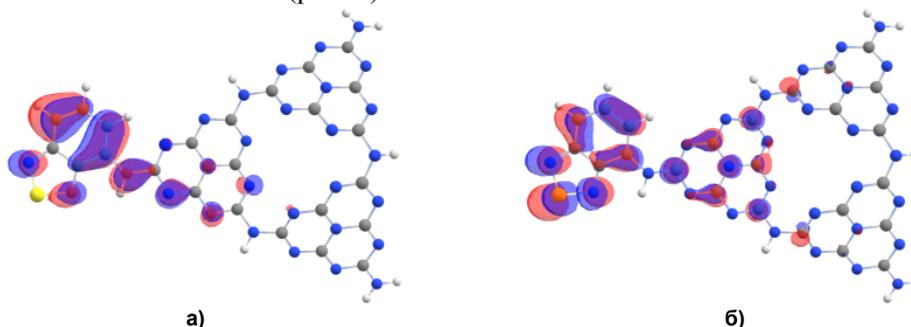


Рис. 4. Локализация ВЗМО (а) и НСМО (б) на молекуле мелона, допированной 2,1,3-бензотиадиазолом

Одновременное допирование донорными и акцепторными молекулами, наиболее эффективно уменьшающее разность граничных молекулярных орбиталей, приводит к одинаковой закономерности: ВЗМО остается локализованной на электрон-донорном фрагменте, а НСМО локализуется на электрон-акцепторном фрагменте и связанном с ним гептазиновом кольце (рис. 6). Говоря более конкретно, показано, что ВЗМО допированного мелона преимущественно локализована на атоме N и распределена на связях C–C молекулы карбазола, а НСМО локализована на атомах N халькогенсодержащих электрон-акцепторных допантов, связанных с гептазиновым фрагментом.

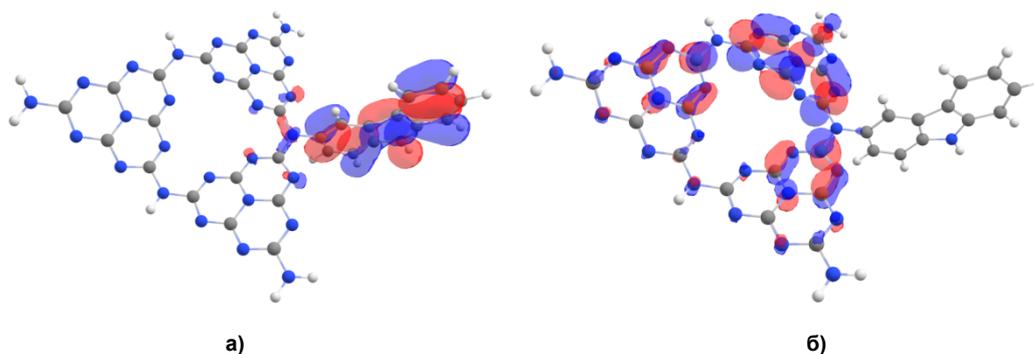
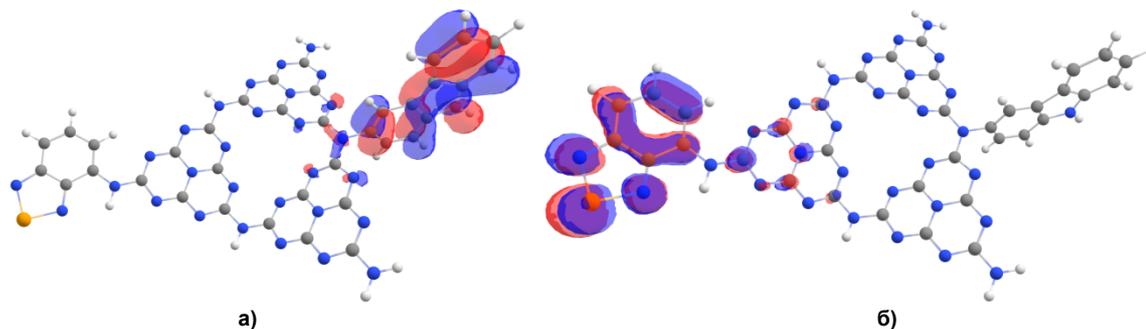


Рис. 5. Локализация ВЗМО (а) и НСМО (б) на молекуле мелона, допированной карбазолом



а) б)
Рис. 6. Локализация ВЗМО (а) и НСМО (б) на молекуле мелона, допированной молекулами 2,1,3-бензоселенадиазола и карбазола

В целом стоит отметить, что введение допантов в структуру мелона приводит не только к уменьшению ΔE_{MO} , но и к изменению локализации ВЗМО и НСМО в структуре молекулы. Это может способствовать образованию сайтов связывания на поверхности допированной молекулы по отношению к наиболее способным к сорбции модельным молекулам. Так, были исследованы взаимодействия в комплексах, состоящих из бензилового спирта и мелона, которые являются переходными в реакциях окисления бензиловых спиртов до альдегидов с использованием фотокатализатора.

Нековалентные взаимодействия в комплексах ГНУ с молекулой бензилового спирта

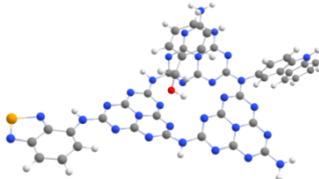
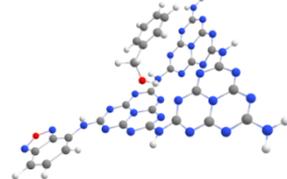
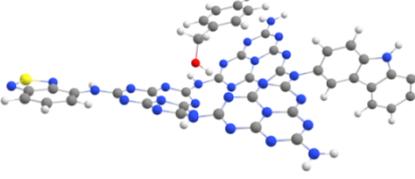
Рассмотрим нековалентные взаимодействия в комплексах, образованных молекулами допированного мелона и бензилового спирта (табл. 3), и оценим прочность связывания в комплексе, используя топологические характеристики электронной плотности [55] в критических точках связи в зависимости от вида допанта. При моделировании наблюдается, что молекула бензилового спирта, как правило, ориентируется практически параллельно псевдоплоскости допированного мелона и формирует несколько связевых путей, определяемых нековалентными взаимодействиями (рис. 7). Значения электронной плотности в критических точках нековалентных связей показывают, что наиболее сильное взаимодействие наблюдается для водородной связи O–H...N–C, образованной атомом Н в молекуле спирта и вторичным атомом N в гептазиновом фрагменте.

Таблица 3

Смоделированные комплексы молекулярно-допированных структур мелона с бензиловым спиртом, энергии взаимодействия молекул E_{int} и энергии водородных связей E_{HB} в соответствующих комплексах

№	Обозначение	Структура	E_{int} , ккал/моль	E_{HB} , ккал/моль
1	Tm_M		-7,32	-3,92
2	Tm_B_Se		-7,22	-3,84
3	Tm_D		-7,44	-3,94

Окончание табл. 3

№	Обозначение	Структура	E_{int} , ккал/моль	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль
4	Tm_B_Se_D		-7,22	-3,99
5	Tm_B_O		-7,47	-3,87
6	Tm_B_S		-7,37	-3,83
7	Tm_B_S_D		-7,43	-3,93
8	Tm_B_O_D		-7,75	-3,98

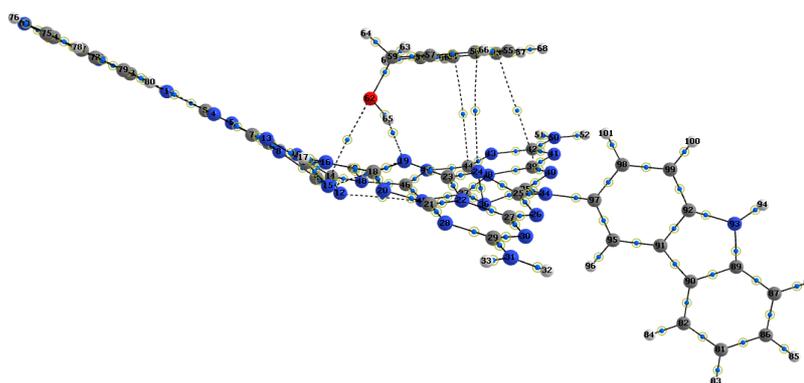


Рис. 7. Формирование связевых путей в комплексе между бензиловым спиртом и молекулой допированного мелона

Энергия взаимодействия молекул в комплексе E_{int} сравнивалась с энергией водородной связи $E_{\text{НВ}}$, определяемой исходя из корреляции, предложенной Эспиноза с соавт. в работе [52]. Определенное отсутствие количественной корреляции энергии взаимодействия в 8 исследованных комплексах бензинового спирта и допированного мелона с энергией водородной связи говорит о том, что не только одна водородная связь $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}-\text{C}$ определяет прочность связывания молекул бензинового спирта на поверхности допированного мелона в молекулярных комплексах. По-

этому нами также проведен анализ зависимости энергии взаимодействия от $E_{\text{ВЗМО}}$ допированного мелона. Для комплексов, допированных карбазолом (рис. 8), с ростом $E_{\text{ВЗМО}}$ энергия взаимодействия E_{int} меняется сильнее по сравнению с комплексами, допированными только акцепторными заместителями. В последних при повышении $E_{\text{ВЗМО}}$ на 0,33 эВ энергия взаимодействия повышается на 0,25 ккал/моль.

При допировании мелона карбазолом наблюдается иная тенденция: при незначительном увеличении $E_{\text{ВЗМО}}$ – на 0,02 эВ – E_{int} увеличивается на 0,53 ккал/моль. Селенсодержащие комплексы имеют меньшие значения E_{int} , чем комплексы с S и O. Установленная зависимость косвенно указывает на то, что нитрид углерода в образуемом комплексе с бензиловым спиртом выступает донором электронной плотности. Отмечено, что формирование более прочных комплексов может препятствовать частичному окислению спиртов. В случае допирования мелона электрон-акцепторными селенсодержащими структурами образуется промежуточный комплекс с менее прочными связями, чем с серой и кислородом, и поэтому окисление проходит более эффективно.

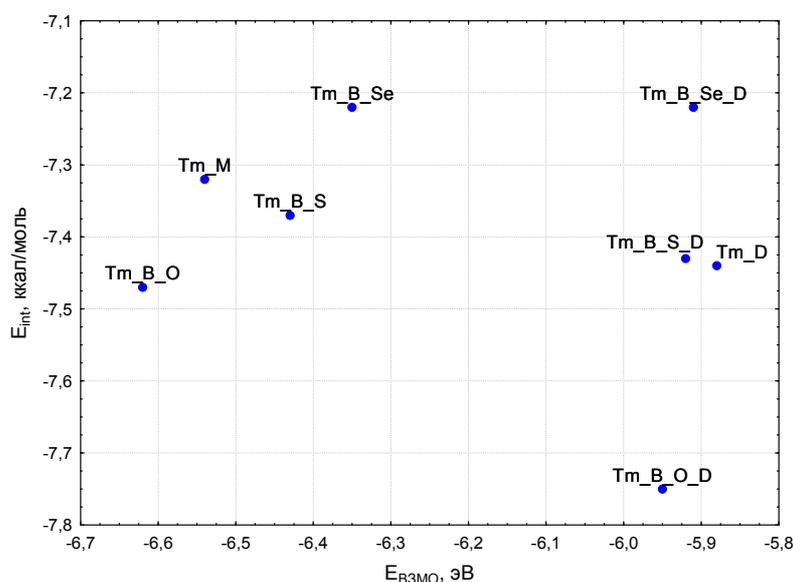
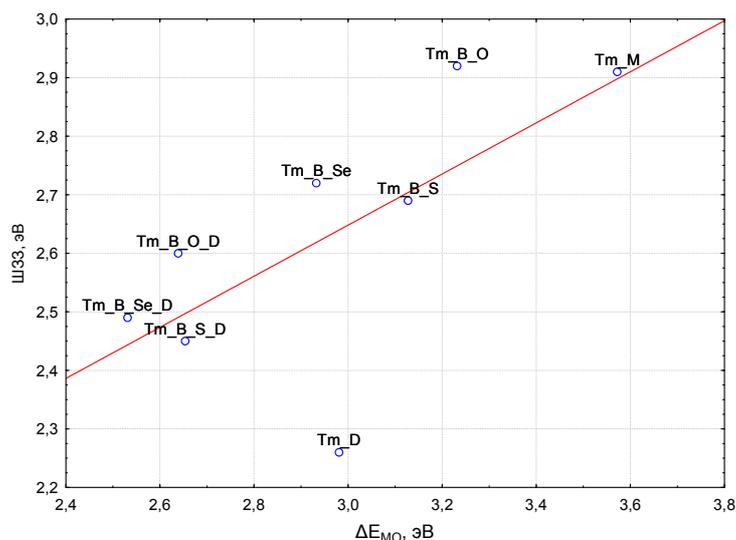


Рис. 8. Зависимость энергии взаимодействия молекул бензинового спирта и ГНУ E_{int} в комплексе от $E_{\text{ВЗМО}}$ мелона и его допированных производных

Характеристики одномерных периодических моделей допированного мелона

Далее мы рассмотрим 1D-полимерные модели допированного мелона, полученные с использованием периодических граничных условий, и сравним значения ширины запрещенной зоны, рассчитанные для этих полимерных структур, и величины разности энергий граничных орбиталей $\Delta E_{\text{МО}}$, полученные для молекулярных моделей (рис. 9, см. табл. 2). Из указанного сравнения можно оценить, насколько может быть корректен переход от газофазного кластерного расчёта к расчёту с периодическими граничными условиями и насколько полученные значения при этом переходе приближаются к экспериментальным. Значение ШЗЗ для немодифицированного полимерного мелона, равное 2,91 эВ, оказывается значительно ближе к экспериментальному (2,7 эВ, [54]), чем $\Delta E_{\text{МО}}$, равное 3,57 эВ, которое рассчитано для газофазного состояния. Здесь, однако, следует отметить, что расчёт равновесной геометрии полимерного мелона с необходимыми параметрами требует на порядки больших компьютерных ресурсов и времени, чем расчёт фрагмента мелона в газофазном состоянии.

Тем не менее, как видно из обобщающего рис. 9, прослеживается некоторая зависимость между значениями ШЗЗ и $\Delta E_{\text{МО}}$. Мелон, допированный кислородсодержащими гетероциклами, имеет большее значение ШЗЗ и $\Delta E_{\text{МО}}$. Селенсодержащие допанты, наоборот, максимально уменьшают значения ШЗЗ и $\Delta E_{\text{МО}}$. Однако корреляция этих значений в ряду меняющихся в допантах халькогенов (O, S, Se) низкая.

Рис. 9. Зависимость между значениями ШЗЗ и ΔE_{MO} для исследуемых молекул

Из сравнения результатов расчётов в разных приближениях мы не можем сказать однозначно, какое допирование необходимо выполнить для максимального уменьшения ШЗЗ, так как при кластерном расчете наименьшую ΔE_{MO} показывает мелон, допированный карбазолом и 2,1,3-бензоселенадиазолом. При периодических расчетах наименьшая ШЗЗ у мелона, допированного только электрон-донорной молекулой – карбазолом, затем следуют молекулы, допированные карбазолом и 2,1,3-бензотиадиазолом, карбазолом и 2,1,3-бензоселенадиазолом. Причем разница между ШЗЗ в двух последних случаях составляет 0,04 эВ. По рис. 9 также видно, что допирование мелона 2,1,3-бензоксадиазолом, по сравнению с другими допантами этого ряда, увеличивает ШЗЗ, даже по сравнению с недопированным мелоном.

Сравнение экспериментальных значений ШЗЗ и рассчитанных электронных свойств для ряда рассчитанных комплексов (табл. 4) показало следующее. При 5 %-ном допировании нитрида углерода бензо[с][1,2,5]халькогенадиазолами рассчитанные значения ШЗЗ и ΔE_{MO} коррелируют с экспериментально измеренными значениями ШЗЗ_{5%} с коэффициентами 89 и 84 % соответственно (см. табл. 4). Изменение метода и уровня молекулярного расчета влияет на значения ΔE_{MO} , при этом корреляция уменьшилась на 10 % при использовании метода учёта растворителя РСМ и уровня HSE06/DZVP. Значения ШЗЗ и ΔE_{MO} , полученные на уровне B3LYP/6-311+G(d,p), всегда имеют более высокое значение, чем для уровня HSE06/DZVP. Рассчитанное значение ШЗЗ для исходного ГНУ, равное 2,91 эВ, намного ближе к экспериментальным значениям 2,56 эВ [36] и 2,70 эВ [54], чем ΔE_{MO} , рассчитанное для молекулы ГНУ в газофазном состоянии и равное 3,57 эВ.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения ШЗЗ и ΔE_{MO} для исследуемых систем с электрон-акцепторными допантами

Обозначение	ΔE_{MO} , эВ	E_{VZMO} , эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ШЗЗ, эВ	$E(TVB^*)$, эВ	$E(BVB^*)$, эВ	ШЗЗ _{5%} , эВ
Tm_M	3,57	-6,32	-2,75	2,91	-5,72	-2,81	2,56 (2,70)
Tm_B_O	3,23	-6,40	-3,16	2,92	-5,72	-2,80	2,41
Tm_B_S	3,13	-6,23	-3,10	2,69	-5,65	-2,96	2,00
Tm_B_Se	2,93	-6,13	-3,20	2,72	-5,65	-2,93	1,88

* – TVB – верхний валентный уровень, BVB – нижний виртуальный уровень.

Учитывая вышеизложенное, мы можем отметить, что результаты, полученные на обоих расчетных уровнях, приемлемо соответствуют экспериментальным данным, а именно тенденциям изменения ширины запрещенной зоны при допировании исходной структуры ГНУ электрон-акцепторными молекулами. В то же время, моделирование полимера с периодическими граничными условиями позволяет рассчитать эти значения и их тренды при допировании различными бензо[с][1,2,5]халькогенадиазолами несколько ближе к самим экспериментальным значениям и,

возможно, правильно предсказать их для других электрон-акцепторных заместителей. С другой стороны, расчет равновесной геометрии полимера ГНУ требует на порядки больше компьютерных ресурсов и времени, чем расчет геометрии молекулы ГНУ в газофазном состоянии.

Заключение

Проведено моделирование структур мелона, допированного рядом гетероциклических молекул с выраженными электрон-донорными и электрон-акцепторными свойствами, в 2-х приближениях. Во-первых, мы применили подход, основанный на расчетах изолированных молекул. Во-вторых, мы использовали периодические граничные условия для моделирования 1D полимерных цепей. Сравнивая рассчитанные значения ШЗЗ и ΔE_{MO} с экспериментальными данными для исходного и допированного ГНУ, мы пришли к выводу, что газофазные молекулярные расчеты больше подходят для качественной оценки трендов ΔE_{MO} . Расчеты же полимерных цепей с периодическими граничными условиями дают удовлетворительные количественные зависимости ШЗЗ от вида и количества вводимого допанта. Одновременное допирование мелона электрон-донорными молекулами карбазола и электрон-акцепторными молекулами 2,1,3-бензохалькодиазолов максимально уменьшает разность энергий граничных орбиталей, а допирование только карбазолом максимально снижает ширину запрещенной зоны в рассмотренном ряду соединений.

Анализ распределения молекулярных орбиталей показал, что при эффективном допировании, максимально сужающем ΔE_{MO} , ВЗМО локализовано на электрон-донорном фрагменте молекулы, а НСМО – на электрон-акцепторном фрагменте молекулы, что способствует быстрому рекомбинированию разделенных зарядов.

Допированные структуры ГНУ способны к образованию комплексов с бензиловым спиртом, образуемых за счет разных видов нековалентных взаимодействий. Селенсодержащие допанты ГНУ являются более подходящими молекулами для модификации катализатора в реакциях частичного окисления бензиловых спиртов.

Список источников

1. Zou Z., Ye J., Sayama K. et al. // Nature. 2001. V. 414, No. 6864. P. 625. DOI: 10.1038/414625a.
2. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.S. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114, No. 19. P. 9662. DOI: 10.1021/cr5000893.
3. Lan Y., Lu Y., Ren Z. // Nano Energy. 2013. V. 2, No. 5. P. 1031. DOI: 10.1016/j.nanoen.2013.04.002.
4. Wang H. Investigations into carbon nitrides and carbon nitride derivatives. Ludwig-Maximilians-Universität München, 2013. 121 p.
5. Keßler F.K. Structure and reactivity of s-triazine-based compounds in C/N/H chemistry. Ludwig-Maximilians-Universität München, 2019. 222 p.
6. Jürgens B., Irran E., Senker J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125, No. 34. P. 10288. DOI: 10.1021/ja0357689.
7. Y. Wang T.M. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 6200. DOI: 10.1039/C6TC01860B.
8. Knyazeva E.A., Rakitin O.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85, No. 10. P. 1146. DOI: 10.1070/RCR4649.
9. Zhang J., Zhang M., Lin S. et al. // J. Catal. 2014. V. 310. P. 24. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.008.
10. Schwab M.G., Hamburger M., Feng X. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46, No. 47. P. 8932. DOI: 10.1039/C0CC04057F.
11. Kailasam K., Schmidt J., Bildirir H. et al. // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34, No. 12. P. 1008. DOI: 10.1002/marc.201300227.
12. Yu Y., Yan W., Gao W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5, No. 33. P. 17199. DOI: 10.1039/C7TA05744J.
13. Zhang J., An X., Lin N. et al. // Carbon. 2016. V. 100. P. 450. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.027.
14. Cao J., Wu Q., Zhao Y. et al. // Appl. Catal., B. 2021. V. 285. P. 119817. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119817.
15. Shiraishi Y., Kanazawa S., Kofuji Y. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2014. V. 53, No. 49. P. 13454. DOI: 10.1002/anie.201407938.

16. Guo Y., Chu S., Yan S. // Chem. Commun. 2010. V. 46, No. 39. P. 7325. DOI: 10.1039/c0cc02355h.
17. Chu S, Wang Y, Guo Y. et al. // ACS Catal. 2013. V. 3, No. 5. P. 912. DOI: 10.1021/cs4000624.
18. Liu P., Sun N., Liang Y. et al. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44, No. 2. P. 843. DOI: 10.1007/s11164-017-3139-5.
19. Chen Z, Sun P, Fan B. et al. // Appl. Catal., B. 2015. V. 170-171. P. 10. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.01.024.
20. Fan X., Zhang L., Cheng R. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5, No. 9. P. 5008. DOI: 10.1021/acscatal.5b01155.
21. Ho W., Zhang Z., Lin W. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7, No. 9. P. 5497. DOI: 10.1021/am509213x.
22. Qin J., Wang S., Ren H. et al. // Appl. Catal., B. 2015. V. 179. P. 1. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.005.
23. Zhang J., Chen X., Takanabe K. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2010. V. 49, No. 2. P. 441. DOI: 10.1002/anie.200903886.
24. Zheng Q., Durkin D.P., Elenewski J.E. et al. // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50, No. 23. P. 12938. DOI: 10.1021/acs.est.6b02579.
25. Gao B., Wang J., Dou M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. P. 116576. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116576.
26. Zheng D., Pang C., Liu Y. // Chem. Commun. 2015. V. 47. P. 9706. DOI: 10.1039/C5CC03143E.
27. Chen Y., Zhang J., Zhang M. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4, No. 8. P. 3244. DOI: 10.1039/c3sc51203g.
28. Zhang G., Wang X. // J. Catal. 2013. V. 307. P. 246. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.026.
29. Kailasam K., Mesch M.B., Möhlmann L. et al. // Energy Technol. 2016. V. 4, No. 6. P. 744. DOI: 10.1002/ente.201500478.
30. Li K., Zhang W. // Small. 2018. V. 14, No. 12. P. 1703599. DOI: 10.1002/sml.201703599.
31. Fan X., Zhang L., Wang M. et al. // Appl. Catal., B. 2016. V. 182. P. 68. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.006.
32. Zhang J., Zhang G., Chen X. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2012. V. 51, No. 13. P. 3183. DOI: 10.1002/anie.201106656.
33. Ye C., Li J.X., Li Z.J. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5, No. 11. P. 6973. DOI: 10.1021/acscatal.5b02185.
34. Zhang S., Li J., Wang X. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3, No. 18. P. 10119. DOI: 10.1039/C5TA00635J.
35. Ong W.J., Tan L.L., Ng Y.H. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116, No. 12. P. 7159. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
36. Chernukha A., Zirnik G., Mustafina K. et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2022. V. 14, No. 4. P. 96. DOI: 10.14529/chem220410.
37. Tyborski T., Merschjann C., Orthmann S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25, No. 39. P. 395402. DOI: 10.1088/0953-8984/25/39/395402.
38. Thomas A., Fischer A., Goettmann F. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18, No. 41. P. 4893. DOI: 10.1039/b800274f.
39. Zambon A., Mouesca J.M., Gheorghiu C. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7, No. 2. P. 945. DOI: 10.1039/C5SC02992A.
40. Melissen S., Steinmann S.N., Le Bahers T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120, No. 43. P. 24542. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06335.
41. Chen Z, Sun P, Fan B. et al. // Appl. Catal., B. 2015. V. 170-171. P. 10. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.01.024.
42. Silva A.M., Rojas M.I. // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1098. P. 41. DOI: 10.1016/j.comptc.2016.11.004.
43. Melissen S., Le Bahers T., Steinmann S.N. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119, No. 45. P. 25188. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07059.

44. Steinmann S.N., Melissen S.TAG, Le Bahers T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5, No. 10. P. 5115. DOI: 10.1039/C6TA08939A.
45. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16 Revision C.01. 2016.
46. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105, No. 8. P. 2999. DOI: 10.1021/cr9904009.
47. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8, No. 4. P. 1360. DOI: 10.1002/wcms.1360.
48. Li K., Zhang W.D. // Small. 2018. V. 14, No. 12. P. 1703599. DOI: 10.1002/sml.201703599.
49. Krukau A.V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F. et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125, No. 22. P. 224106. DOI: 10.1063/1.2404663.
50. Vilela Oliveira D., Laun J., Peintinger M.F. et al. // J. Comput. Chem. 2019. V. 40, No. 27. P. 2364. DOI: 10.1002/jcc.26013.
51. Balabin R.M. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129, No. 16. P. 164101. DOI: 10.1063/1.2997349.
52. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285, No. 3–4. P. 170. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0.
53. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>.
54. Wang X., Maeda K., Thomas A. et al. // Nat. Mater. 2009. V. 8, No. 1. P. 76. DOI: 10.1038/nmat2317.
55. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Clarendon Press; 1990. 438 p.

Информация об авторах

Григорьева Екатерина Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: KateGrig@inbox.ru

Матвейчук Юрий Васильевич – кандидат химических наук, научный сотрудник НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, НИИМАТ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: matveichukyv@susu.ru

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2023 г.

The article was submitted 18 September 2023.

ВОДОРОДНЫЕ И ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В ТРИИОДАМИНОБЕНЗОАТАХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ

Д.А. Жеребцов^{1✉}, В.В. Шарутин¹, С.А. Найферт¹, Р.Л. Регель¹,
К. Раджакумар¹, С.А. Адонин^{1,2}, М.А. Полозов¹, Д.В. Спиридонова³,
А.А. Осипов¹, А.И. Луценко¹

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

✉ zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov_da@yahoo.com

Аннотация. Описана кристаллическая структура трех органических солей трииодаминобензойной кислоты (**1–3**) и моногидрата трииодаминобензойной кислоты (**4**), особенности строения установлены методом РСА. Соединение **1**: $C_{20}H_{19}I_6N_3O_6$, M 1158,78; моноклинная сингония, пространственная группа – Cc ; параметры ячейки: $a = 32,0782(10)$, $b = 9,5284(3)$, $c = 9,3745(3)$ Å; $\alpha = 90$, $\beta = 90,0(1)$, $\gamma = 90$ град; $V = 2865,35(16)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{расч.} = 2,684$ г/см³. Соединение **2**: $C_{16}H_{15}I_6N_3O_4$, M 1074,71; моноклинная сингония, пространственная группа – $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 8,990(5)$, $b = 28,541(11)$, $c = 9,945(5)$ Å; $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 91,23(2)$ град; $V = 2551(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{расч.} = 2,798$ г/см³. Соединение **3**: $C_{17}H_{17}I_3N_2O_4$, M 694,03; моноклинная сингония, пространственная группа – $I2/a$; параметры ячейки: $a = 36,02(2)$, $b = 7,254(5)$, $c = 16,468(9)$ Å; $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 105,29(2)$ град; $V = 4150(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{расч.} = 2,222$ г/см³. Соединение **4**: $C_7H_6I_3NO_3$, M 532,83; ромбическая сингония, пространственная группа – $Iba2$; параметры ячейки: $a = 30,2146(4)$, $b = 13,9830(2)$, $c = 5,80740(10)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90$ град; $V = 2453,57(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{расч.} = 2,885$ г/см³. Кристаллическая структура двух солей и моногидрата трииодаминобензойной кислоты отличается как доминированием водородных связей, так и наличием множества галогенных связей. Однако соль 7-метилхинолина лишена галогенных связей вследствие особенностей стопочной упаковки плоских молекул. Для двух соединений (**3** и **4**) определены особенности их термолита методом синхронного термического анализа (атмосфера – аргон): на первом этапе (52 и 73 °С соответственно) происходит потеря кристаллизационной воды; при 700 °С в условиях термолита обоих соединений продуктом разложения является стеклоуглерод.

Ключевые слова: водородные связи, галогенные связи, трииодаминобензойная кислота, азотистые основания, термолит

Благодарности. Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Дифракционные исследования проведены в Научном парке СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» в рамках выполнения темы АААА-А19-119091190094 и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

Для цитирования: Водородные и галогенные связи в трииодаминобензоатах азотистых оснований / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, С.А. Найферт и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 143–154. DOI: 10.14529/chem240111

HYDROGEN AND HALOGEN BONDS IN TRIIDOAMINO BENZOATES OF AMINE BASES

D.A. Zhrebtsov^{1✉}, V.V. Sharutin¹, S.A. Nayfert¹, R.L. Regel¹, K. Rajakumar¹, S.A. Adonin^{1,2}, M.A. Polozov¹, D.V. Spiridonova³, A.A. Osipov¹, A.I. Lutsenko¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

³ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

✉ zhrebtcovda@susu.ru, zhrebtsov_da@yahoo.com

Abstract. The crystalline structures of three organic salts of triiodoaminobenzoic acid (**1–3**) and triiodoaminobenzoic acid monohydrate (**4**) are described, the structural features are established by the X-ray diffraction method. Compound **1**: C₂₀H₁₉I₆N₃O₆, *M* 1158.78; monoclinic syngony, space group Cc; cell parameters: *a* = 32.0782(10), *b* = 9.5284(3), *c* = 9.3745(3) Å; α = 90, β = 90,0(1), γ = 90 deg.; *V* = 2865.35(16) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc.} = 2.684 g/cm³. Compound **2**: C₁₆H₁₅I₆N₃O₄, *M* 1074.71; monoclinic syngony, space group P2₁/c; cell parameters: *a* = 8.990(5), *b* = 28.541(11), *c* = 9.945(5) Å; α = γ = 90, β = 91.23(2) deg.; *V* = 2551(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc.} = 2.798 g/cm³. Compound **3**: C₁₇H₁₇I₃N₂O₄, *M* 694.03; monoclinic syngony, space group I2/a; cell parameters: *a* = 36.02(2), *b* = 7.254(5), *c* = 16.468(9) Å; α = γ = 90, β = 105.29(2) deg.; *V* = 4150(4) Å³, *Z* = 8, ρ_{calc.} = 2.222 g/cm³. Compound **4**: C₇H₆I₃NO₃, *M* 532.83; rhombic syngony, space group Iba2; cell parameters: *a* = 30.2146(4), *b* = 13.9830(2), *c* = 5.80740(10) Å; α = β = γ = 90 deg.; *V* = 2453.57(6) Å³, *Z* = 8, ρ_{calc.} = 2,885 g/cm³. The crystalline structure of two salts and triiodoaminobenzoic acid monohydrate is distinguished both by domination of hydrogen bonds and multiple halogen bonds. However, the 7-methylquinoline salt is devoid of halogen bonds due to peculiarities of the stack packaging of flat molecules. For two compounds (**3** and **4**), the features of their thermolysis by thermal analysis (in argon atmosphere) are determined: at the first stage (52 and 73 °C, respectively), the loss of crystallization water occurs; at 700 °C under the thermolysis conditions of both compounds the decomposition product is glass carbon.

Keywords: hydrogen bonds, halogen bonds, triiodoaminobenzoic acid, nitrogenous bases, thermolysis

Acknowledgments. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20019). Diffraction studies were carried out in the Scientific Park of St. Petersburg State University “X-ray diffraction research methods” as part of implementation of theme AAAA-A19-119091190094 and in the scientific and educational center “Nanotechnology” SUSU.

For citation: Zhrebtsov D.A., Sharutin V.V., Nayfert S.A., Regel R.L., Rajakumar K., Adonin S.A., Polozov M.A., Spiridonova D.V., Osipov A.A., Lutsenko A.I. Hydrogen and halogen bonds in triiodoaminobenzoates of amine bases. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):143–154. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240111

Введение

Исследование галогенных связей – нековалентных взаимодействий с участием атомов галогена – составляет быстро развивающуюся отрасль структурной химии [1–7]. Наиболее сильные взаимодействия обычно наблюдаются для иодированных соединений из-за высокой поляризуемости атома иода [8, 9].

3-амино-2,4,6-трийодбензойная кислота – соединение, используемое исследователями во многих областях химии: данная кислота является стандартным соединением при анализе свободных ароматических аминов в рентгенодиагностических исследованиях [10]; N,N'-адипил бис(3-амино-2,4,6-трийодбензойная кислота) – вещество, которое начали использовать в медицине с 50-х годов XX века при рентгенологических исследованиях желчных путей и желчного пузыря в качестве рентгеноконтрастного вещества [11].

Соединения трииодаминобензойной кислоты (HTriIABA) с алифатическими и ароматическими азотистыми основаниями представляют интерес с точки зрения формирования в них галогенных связей. Ранее были исследованы особенности нековалентных взаимодействий 2,4,6-трийод-3-аминобензоатов никеля, которые описаны в статье [12]. В качестве оснований удобны-

ми объектами являются γ -пиколин, диметиламин и 7-метилхинолин. В работе рассмотрены результаты исследования трех солей, структура которых до сих пор не была известна: γ -Pic(TriIABA)·(HTriIABA)·2H₂O (**1**) H₂NMe₂(TriIABA)·(HTriIABA) (**2**) и 7MQuin(TriIABA)·2H₂O (**3**), а также моногидрата триодаминобензойной кислоты HTriIABA·H₂O (**4**).

Экспериментальная часть

Соединения **1** и **3** были приготовлены смешением горячих растворов триодаминобензойной кислоты и соответствующего основания в соотношении 1 : 1 в растворе вода – ДМФА (70 : 30). Соединение **2** образовалось при длительной выдержке в горячем растворе HTriIABA-вода-ДМФА из-за гидролиза ДМФА с образованием диметиламина. Кристаллы **1–3** выращены при медленном охлаждении раствора от 100 °С. Кристаллы **4** выращены при медленном испарении водного раствора HTriIABA. Процессы термоллиза **3** и **4** исследовали с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона.

Исследование четырех структур было проведено в двух лабораториях с использованием монокристаллических дифрактометров: для **1** и **4** – Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE, для **2** и **3** – BRUKER D8 Quest.

Первичная обработка экспериментальных данных **1** и **4** и поправка на поглощение выполнены в пакете программ CrysAlisPro (Agilent Technologies) [13]. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки для **2** и **3**, а также учет поглощения проведены с применением SMART и SAINT-Plus [14]. Структуры соединений **1–4** решены с использованием программ Olex2 [15], SHELXS [16] и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программы SHELXL [17]. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2110029 для **1**, № 2048320 для **2**, № 2045165 для **3**, № 2159588 для **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

Параметр	1	2	3	4
Молекулярная формула	C ₇ H ₄ I ₃ NO ₂ , C ₇ H ₃ I ₃ NO ₂ ⁻ , C ₆ H ₈ N ⁺ , 2(H ₂ O)	C ₇ H ₄ I ₃ NO ₂ , C ₇ H ₃ I ₃ NO ₂ ⁻ , C ₂ H ₈ N ⁺	C ₇ H ₃ I ₃ NO ₂ ⁻ , C ₁₀ H ₁₀ N ⁺ , 2(H ₂ O)	C ₇ H ₄ I ₃ NO ₂ , H ₂ O
Брутто-формула	C ₂₀ H ₁₉ I ₆ N ₃ O ₆	C ₁₆ H ₁₅ I ₆ N ₃ O ₄	C ₁₇ H ₁₇ I ₃ N ₂ O ₄	C ₇ H ₆ I ₃ NO ₃
Молекулярная масса	1158,78	1074,71	694,03	532,83
Температура, К	100,0(1)	293(2)	293(2)	99,9(5)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	Cc	P2 ₁ /c	I2/a	Iba2
a, b, c, Å	32,0782(10), 9,5284(3), 9,3745(3)	8,990(5), 28,541(11), 9,945(5)	36,02(2), 7,254(5), 16,468(9)	30,2146(4), 13,9830(2), 5,80740(10)
α, β, γ, град	90, 90,0(1), 90	90, 91,23(2), 90	90, 105,29(2), 90	90, 90, 90
Объем ячейки V, Å ³	2865,35(16)	2551(2)	4150(4)	2453,57(6)
Z	4	4	8	8
ρ _{расч.} , г/см ³	2,684	2,798	2,222	2,885
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	6,544	7,333	4,543	59,935
F(000)	2104,0	1928,0	2592,0	1904,0
Размер кристалла, мм	0,16 × 0,12 × 0,05	0,45 × 0,2 × 0,15	0,48 × 0,14 × 0,04	0,16 × 0,05 × 0,04
Излучение	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	CuK _α (λ = 1,54184)
Диапазон углов 2θ, град	6,228–59,428	5,7–57,52	5,74–58,5	5,85–139,728

Параметр	1	2	3	4
Диапазоны индексов	$-41 \leq h \leq 41$ $-12 \leq k \leq 12$, $-11 \leq l \leq 12$	$-11 \leq h \leq 11$, $-38 \leq k \leq 38$, $-12 \leq l \leq 13$	$-48 \leq h \leq 49$, $-9 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 21$	$-36 \leq h \leq 36$, $-16 \leq k \leq 17$, $-7 \leq l \leq 6$
Измерено отражений	15640	43818	44771	13276
Независимые рефлексы	6065 [$R_{int} = 0,0228$, $R_{sigma} = 0,0263$]	5937 [$R_{int} = 0,0570$, $R_{sigma} = 0,0344$]	5593 [$R_{int} = 0,1228$, $R_{sigma} = 0,0687$]	2288 [$R_{int} = 0,0699$, $R_{sigma} = 0,0421$]
Данные / ограничения / параметры	6065/2/326	5937/0/266	5593/0/244	2288/1/108
F ²	1,022	1,226	1,101	1,044
Фактор сходимости R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0169$, $wR_2 = 0,0358$	$R_1 = 0,0614$, $wR_2 = 0,1634$	$R_1 = 0,0711$, $wR_2 = 0,1812$	$R_1 = 0,0488$, $wR_2 = 0,1235$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_1 = 0,0177$, $wR_2 = 0,0362$	$R_1 = 0,0719$, $wR_2 = 0,1683$	$R_1 = 0,1110$, $wR_2 = 0,2028$	$R_1 = 0,0491$, $wR_2 = 0,1240$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	0,37/-0,78	1,21/-2,05	2,35/-1,77	2,13/-1,47

Для соединений **2** и **4** (табл. 2) была произведена оптимизация структуры кристалла с периодическими граничными условиями с помощью программного обеспечения CRYSTAL17 [18], применяя обменно-корреляционный функционал V3LYP. Был использован модифицированный базисный набор DZVP для атома иода и базисный набор TZVP для остальных атомов в молекуле. Локализация равновесной геометрии велась с сохранением параметров ячейки кристаллов. Квантово-топологический анализ электронной плотности [19] для оптимизированных структур кристаллов был произведён с помощью программы TOPOND [20].

Для характеристики галогенных связей в исследуемых структурах был применён электронный критерий [21]. Эффективный электронный критерий характеристики связи основан на анализе положения минимумов распределения электронной плотности и электростатического потенциала вдоль линии, соединяющей атомы.

Таблица 2

Результаты топологического анализа структур **2** и **4**

Нековалентная связь	Тип связи	Длина связи, эксперимент, Å	Длина связи, расчёт, Å	$\rho(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед.	$g(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед.	$v(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед.
2							
I2...N1A	(I...H-N), внутримол.	2,834	2,7826	0,0143	0,0503	0,0110	-0,0095
I2...N15	(I...H-C), межмол.	3,426	3,2705	0,0060	0,0167	0,0034	-0,0026
I2...H5	(I...H-C), межмол.	3,407	3,3959	0,0058	0,0181	0,0036	-0,0027
I1...N1B	(I...H-N), внутримол.	3,522	2,7132	0,0156	0,0498	0,0110	-0,0096
I1...O3	(I...O=), межмол.	2,990	2,9618	0,0173	0,0568	0,0126	-0,0110
I1...H9B	(I...H-CN), межмол.	3,855	3,2282	0,0061	0,0154	0,0032	-0,0025
I3...O4	(I...O-H), межмол.	3,064	3,0037	0,0169	0,0539	0,0122	-0,0109
I5...N15	(I...H-C), межмол.	3,398	3,4194	0,0052	0,0160	0,0032	-0,0024

Окончание табл. 2

Нековалентная связь	Тип связи	Длина связи, эксперимент, Å	Длина связи, расчёт, Å	$\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, ат. ед.	$g(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, ат. ед.	$v(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, ат. ед.
I6...O2	(I...O=), межмол.	3,000	2,9305	0,0181	0,0608	0,0137	-0,0121
I4...H8A	(I...H-CN), межмол.	3,382	3,2737	0,0054	0,0141	0,0029	-0,0022
O2...H9C	(O...H-CN), межмол.	2,430	2,2725	0,0117	0,0476	0,0093	-0,0067
O2...H9A	(O...H-CN), межмол.	2,685	2,4547	0,0084	0,0316	0,0062	-0,0046
O3...H1	(=O...H-O), межмол.	1,760	1,4838	0,0758	0,1491	0,0607	-0,0840
O4...H3A	(H-O...H-CN), межмол.	2,266	2,1074	0,0166	0,0694	0,0140	-0,0107
O4...N3	(H-O...N-(CH ₃) ₂), межмол.	2,803	2,8046	0,0372	0,1238	0,0323	-0,0336
O1...H8B	(H-O...H-CN), межмол.	2,855	2,6095	0,0064	0,0229	0,0045	-0,0032
4							
I1...O3	(I...OH ₂), межмол.	3,075	3,0736	0,0143	0,0464	0,0101	-0,0086
I2...H1A	(I...H-N), внутримол.	2,992	2,7544	0,0144	0,0495	0,0108	-0,0092
I2...H4	(I...H-C), межмол.	3,484	3,4795	0,0044	0,0135	0,0026	-0,0019
I3...I3	(I...I), межмол.	3,973	3,9228	0,0086	0,0203	0,0044	-0,0037
O2...H3A	(=O...H-OH), межмол.	1,887	1,6656	0,0478	0,1434	0,0419	-0,0480
O2...H3B	(=O...H-OH), межмол.	1,926	1,7701	0,0332	0,1231	0,0302	-0,0297
N1...H1A	(N...H-N), межмол.	2,721	2,4866	0,0098	0,0324	0,0064	-0,0048

Обсуждение результатов

Во всех четырех структурах решающую роль играют ионные и водородные связи. В соединениях 1–3 происходит перенос протона от карбоксильной группы на неподеленную электронную пару азота органического основания с образованием ионной соли (рис. 1–3). Перенос протона происходит благодаря значительной разнице в константах диссоциации оснований и кислоты. pK_a сопряженной кислоты для γ -пиколина и диметиламина равны соответственно 6,05 [22] и 10,64 [23]. Для 7-метилхинолина эта величина неизвестна, но может быть равна 5,0–6,0, поскольку для хинолина она равна 4,94 [24]. По собственным измерениям pK_a триодаминобензойной кислоты равна 3,3, что существенно отличается от бензойной и м-аминобензойной кислоты (4,21 и 4,74 соответственно) благодаря электроноакцепторным свойствам атомов галогена.

Строение солей 1–3 типично для ионных структур, в них отрицательно заряженные атомы кислорода карбоксильных групп анионов ориентированы в направлении атомов азота, несущих положительный заряд в органическом катионе. Соединения 1 и 2 относятся к кислым солям, в них содержатся два эквивалента кислоты на один эквивалент основания. Две молекулы кислоты в них связаны друг с другом с помощью водородных связей, образованных непосредственно между двумя карбоксильными группами в случае соединения 2 или опосредованно через две молекулы

воды в случае **1** (рис. 1, 2). Один из протонов кислоты находится у неподеленной электронной пары атома азота γ -пиколина, второй сложно поддается локализации и находится, по-видимому, у неподеленных электронных пар молекул воды или у карбоксильной группы. Расстояния $O\cdots O$ между атомами, образующими в **1** водородную связь, составляют 2,58 и 2,79 Å. Следует отметить и водородную связь длиной 1,812 Å между протоном у пиколина и молекулой воды.

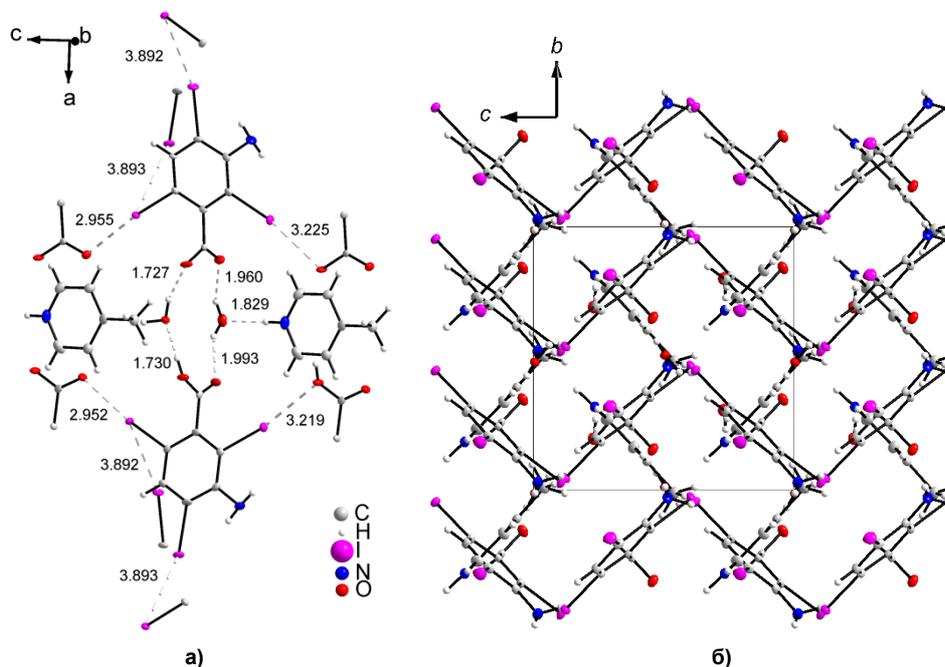


Рис. 1. Структура соединения **1**. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты $I\cdots I$ и $I\cdots O$. На рисунках часть атомов соседних молекул опущена для ясности

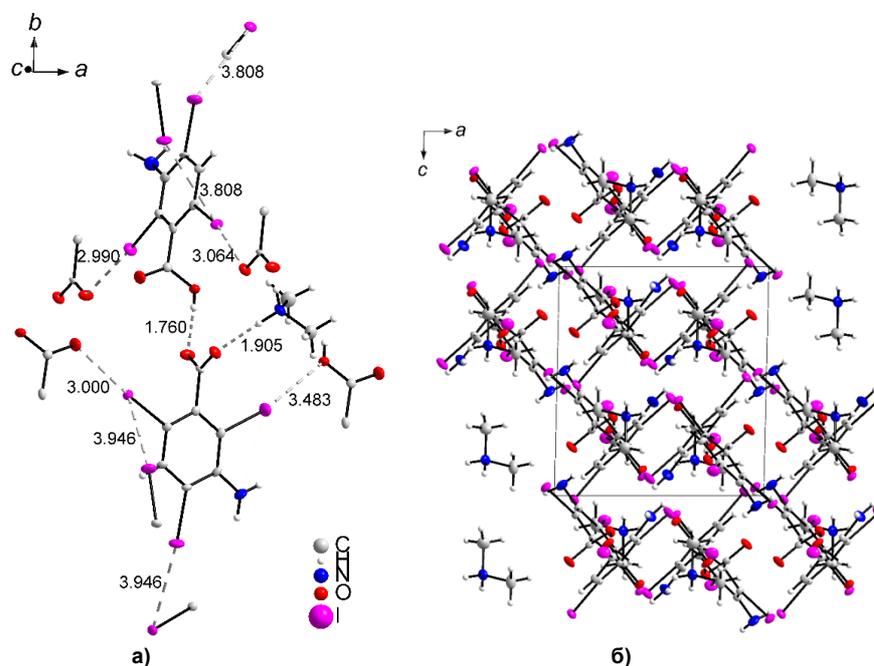


Рис. 2. Структура соединения **2**. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты $I\cdots I$ и $I\cdots O$. На рисунке а часть атомов соседних молекул опущена для ясности

Следующими по прочности после ионных и водородных связей в обсуждаемых структурах являются галогенные связи. В **1** кратчайшие расстояния между атомами иода составляют 3,89 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ароматического иода, а углы между атомами, образующими галогенную связь, близки к идеальным $90^\circ/180^\circ$ ($76^\circ/145^\circ$). Кроме этого, в **1** два

атома иода участвует в образовании галогенных связей длиной 2,96 и 3,23 Å с участием атомов кислорода карбонильных групп соседних молекул (см. рис. 1). Таким образом, в **1** все три атома иода участвуют в образовании галогенных связей, а именно двух I···I и двух I···O. Плоскости молекул γ -пиколина и триодаминобензойной кислоты ориентированы перпендикулярно друг другу и параллельно оси *a* так, что формируют почти квадратную сетку (см. рис. 1). Вместе с тем стопочного мотива не образуется. Структура **1** ламеллярная, подобно многим солям карбоновых кислот она имеет слои анионов типа «хвост к хвосту, голова к голове», при этом карбоксильные группы, молекулы воды и пиколина образуют более полярный слой.

В **2** реализуется аналогичный с **1** ламеллярный мотив. В нем также присутствуют галогенные связи: четыре I···I и четыре I···O на две молекулы кислоты (см. рис. 2). Длина связей иод – иод составляет 3,81 и 3,95 Å при углах соответственно 80°/150° и 81°/147°. Расстояния иод – кислород равны 2,99, 3,00 и 3,48 Å. Расстояние O···O и O···N между атомами, образующими в **2** водородную связь, составляет 2,52 и 2,80 Å соответственно, близко к таковым в **1**.

В структурный мотив **3** большой вклад вносит плоская форма катиона и аниона, образующих смешанные стопки. Учитывая большой радиус атомов иода, латеральные размеры триодаминобензойной кислоты близки к размеру 7-метилхинолина (рис. 3а). Кроме того, электронная плотность на π -системе кислоты понижена благодаря электроноакцепторным свойствам трех атомов иода и карбоксильной группы, а на 7-метилхинолине – повышена благодаря донорным свойствам метильной группы. Это дает дополнительный энергетический выигрыш при альтернативной упаковке в общей стопке молекул кислоты и 7-метилхинолина за счет усиления π - π взаимодействия между ними (рис. 3).

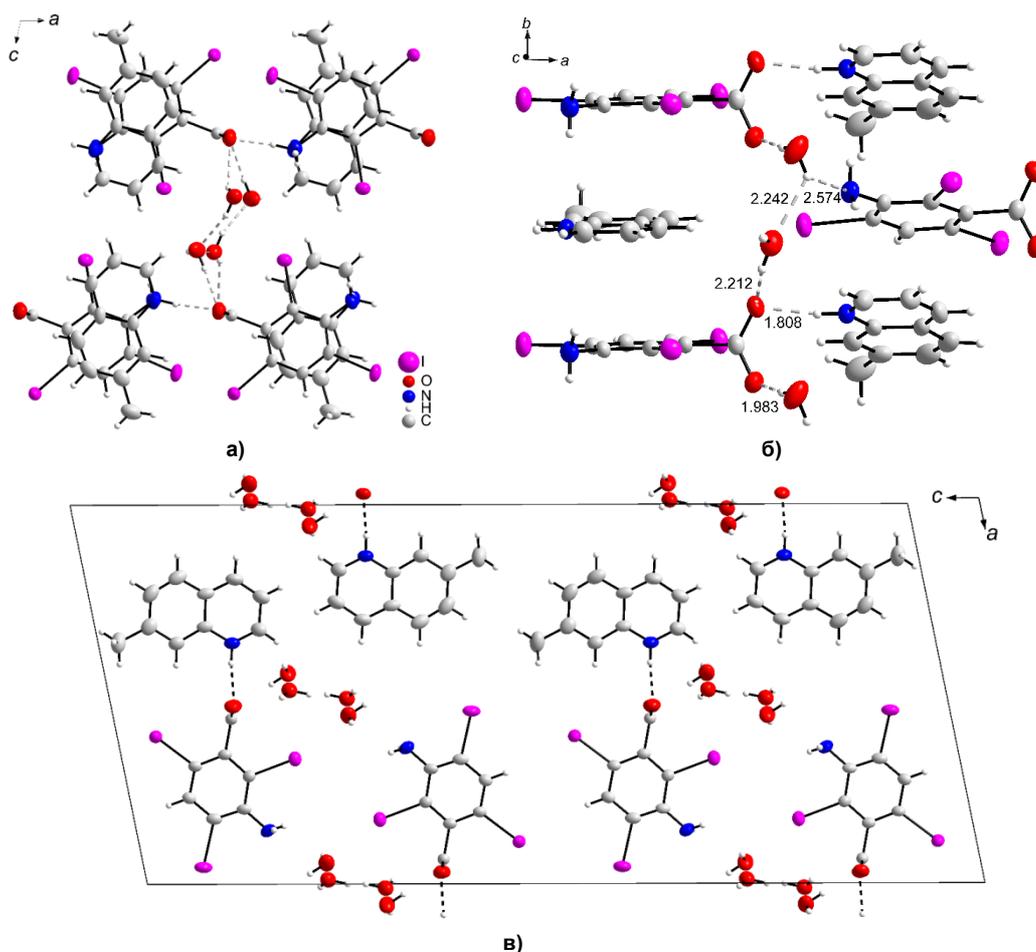


Рис. 3. Структура соединения **3**. Разорванные линии обозначают водородные связи

Стопчатая упаковка в **3** приводит к меньшей свободе в ориентации молекул кислоты (см. рис. 3). Как результат в **3** отсутствуют галогенные связи. Стопки несколько развернуты от-

носителем друг друга (рис. 3б). Расстояние между плоскостями молекул в стопке составляет 3,55 Å, что близко к межплоскостному расстоянию в графите, с учетом большого размера атомов иода. Водородные связи с участием молекул 7-метилхинолина, воды и карбоксильных групп дополнительно объединяют стопки между собой. Расстояния O...O и O...N между атомами, образующими в **3** водородную связь, составляют соответственно 2,83, 2,86, 2,88 и 2,66, 2,98 Å. Последняя величина относится к расстоянию между аминогруппой кислоты и молекулой воды.

В **4**, так же как в **1** и **3**, доминирующую роль в упаковке молекул играют водородные связи с участием молекул воды (рис. 4). В **4**, так же как в **3**, водородные связи с участием молекул воды соединяют две смежные стопки молекул в одну общую колонну (рис. 4б). При этом между соседними карбоксильными группами помещается одна молекула воды, образуя бесконечные зигзагообразные цепочки. В дополнение к двум водородным, на каждую молекулу кислоты приходится семь галогенных связей: шесть I...I и одна I...O (с участием кислорода молекулы воды) (см. рис. 4). Длина связей иод – иод составляет 3,97, 4,1 и 4,11 Å при углах соответственно 98°/151°, 80°/152° и 77°/147°. Еще один короткий контакт I...I 4,107 Å не является галогенной связью, поскольку углы между связями равны 131°/131°. Длина галогенной связи иод – кислород равна 3,07 Å. Расстояния O...O между атомами, образующими в **4** водородную связь, составляют 2,56 и 2,80 Å, близко к таковым в **1** и **2**. В целом соединения **1**, **2** и **4** имеют много общих особенностей, в том числе обилие галогенных связей. Можно отметить, что увеличение числа галогенных связей в **4**, по сравнению с **1** и **2**, ожидаемо приводит к увеличению их длины.

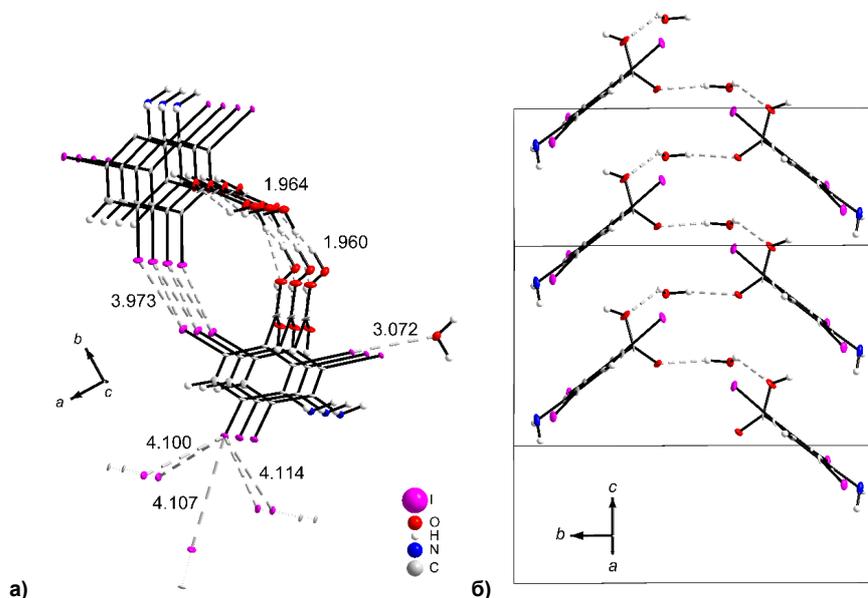


Рис. 4. Структура соединения **4**. Разорванные линии обозначают водородные или галогенные связи

Можно предположить, что на взаимное расположение молекул в кристаллической решётке повлияли галогенные и водородные связи, так как они образуют цепочку из межмолекулярных связей, что может говорить о структуроопределяющей роли галогенных и водородных связей в данных структурах кристаллов.

После оптимизации атомных позиций равновесные расстояния водородных связей сократились в среднем на 21 %, для галогенных связей – уменьшились в среднем на 4 %. Наибольшие отличия при локализации равновесной геометрии наблюдались для структуры **2**, а именно уточнилась локализация протонов для относительно сильных мостиковых водородных связей.

На образование водородных связей указывает наличие критической точки электронной плотности с сигнатурой (3, -1) и короткие расстояния O...H между атомами карбоксильных групп и молекулами воды. Анализ величин электронной плотности в критических точках связей показал (см. табл. 2), что водородные связи характеризуются наиболее высокими значениями $\rho(r_{bcп})$. В структуре **2** для O1–O3...H1 $\rho(r_{bcп}) = 0,0758$ ат. ед. Тем не менее, атом H1, принимающий участие в образовании самой сильной водородной связи O1–H1...O3, остаётся приближённым к ковалентно связанному с ним атому кислорода O1, не смещаясь на центр мостиковой связи между

соседними карбоксильными группами. В структуре **4** атомы кислорода соседних карбоксильных групп связаны двумя Н-связями с молекулой воды. Обе водородные связи O3–H3В…O2 и O3–H3А…O2 сохранили свою неэквивалентность в структуре, полученной в ходе квантово-химических расчетов. Для O2…H3А $\rho(r_{\text{вср}}) = 0,0478$ ат. ед., $\rho(r_{\text{вср}})$ O2…H3В = 0,0332 ат. ед. При этом они выделяются на фоне других нековалентных взаимодействий, в том числе галогенных связей. Наибольшее значение $\rho(r_{\text{вср}})$ в структуре **2** в критической точке галогенной связи I6…O2 составляет 0,0181 ат. ед., а в структуре **4** для I1…O3 $\rho(r_{\text{вср}}) = 0,0143$ ат. ед.

Наличие галогенных связей I3…I3 (структура **4**) и O3…I1 (структура **2**) подтверждается критическими точками связей, найденными в ходе квантово-топологического анализа электронной плотности.

Также обнаруженные галогенные связи характеризуются углами, соответствующими определению ИЮПАК [25] для галогенных связей (тип II: угол $\alpha \rightarrow 180^\circ$, угол $\beta \rightarrow 90^\circ$). В оптимизированной структуре **2** валентные углы в плоскостях галогенных связей равны: $\alpha(\text{C2–I1…O3}) = 175,59^\circ$, $\beta(\text{I1…O3–C17}) = 118,81^\circ$; $\alpha(\text{C6–I3…O4}) = 167,90^\circ$, $\beta(\text{I3…O4–C17}) = 118,39^\circ$; $\alpha(\text{C16–I6…O2}) = 175,68^\circ$, $\beta(\text{I6…O2–C7}) = 124,12^\circ$. Для структуры **4** соответствующие значения углов равны: $\alpha(\text{C5–I3…I3}) = 150,22^\circ$, $\beta(\text{I3…I3–C5}) = 96,48^\circ$; $\alpha(\text{C1–I1…O3}) = 175,14^\circ$, $\beta(\text{I1…O3–H3А}) = 108,59^\circ$. В целом, величины углов, характеризующих галогенные связи, изменились не более чем на 3° .

Применение электронного критерия [4] показало, что нековалентные взаимодействия I3…I3 (в структуре **4**) и O2…I6 (в структуре **2**) относятся к типичным галогенным связям. Минимумы электронной плотности $\rho(r)$ и электростатического потенциала $\varphi(r)$ вдоль линии связей смещены относительно друг друга, следовательно, можно сделать вывод о том, что в рассмотренных случаях: атом I6 выступает как донор электрофильного сайта, а O3 является донором электронов (рис. 5а); один из атомов I3, принимающий участие в образовании галогенной связи, выступает в качестве донора электрофильного сайта, а другой атом I3 является донором электронов (рис. 5б).

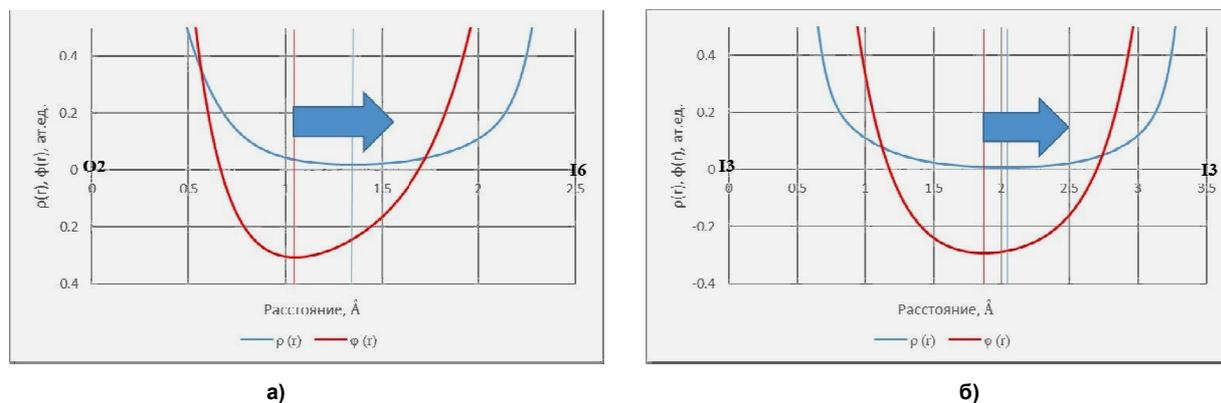


Рис. 5. Выполнение электронного критерия, подтверждающего, что а) O2…I6 (**2**), б) I3…I3 (**4**) относятся к типичным галогенным связям, так как атомы I предоставляют электрофильную область для формирования связи

Для **3** было получено достаточное количество чистой фазы для исследования его ИК-спектра и термических свойств. ИК-спектр **3** подтверждает его структуру, демонстрируя в целом суперпозицию спектров компонентов (рис. 6). Так, в **3** присутствует плечо около 3496 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям молекул кристаллизационной воды, наблюдаемым в моногидрате триодаминобензойной кислоты **4** как широкая полоса при 3485 см^{-1} . Полосу около 3426 см^{-1} в **3** можно сопоставить полосе при 3422 см^{-1} в триодаминобензойной кислоте, относящуюся к протонам карбоксильных групп. Полоса при 3329 см^{-1} в триодаминобензойной кислоте после образования **3** разделяется на две: 3329 и 3291 см^{-1} , что можно отнести к колебаниям протонов аминогруппы. Валентные колебания ароматических протонов находятся в диапазоне $3076\text{--}2911 \text{ см}^{-1}$. В **4** это единственная полоса при 3057 см^{-1} , в 7-метилхинолине – ряд полос при $3046, 3015, 2982, 2945$ и 2915 см^{-1} . В **3** все эти полосы выявляются как более слабые при $3076, 3053, 3023$ и 2911 см^{-1} .

Термограммы **3** и **4** (рис. 7) показывают, что соответственно при 52 и $73 \text{ }^\circ\text{C}$ они теряют кристаллизационную воду и далее при сравнительно невысоких температурах, 118 и $194 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, они плавятся с разложением. Продуктом разложения при нагревании до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне

в обоих случаях является крупнопористый стеклоглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота. Согласно рентгенофазовому анализу, продукт является аморфным.

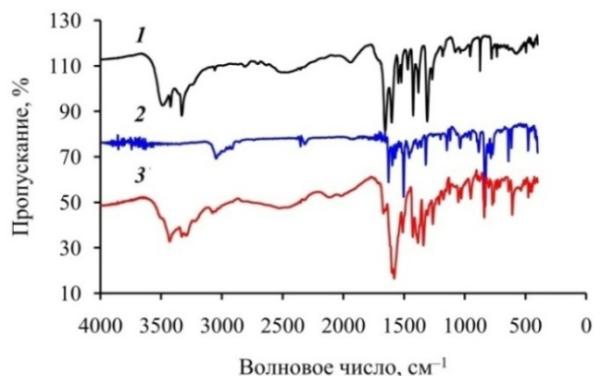


Рис. 6. ИК-спектры соединения 4 (1), 7-метилхинолина (2) и соединения 3 (3)

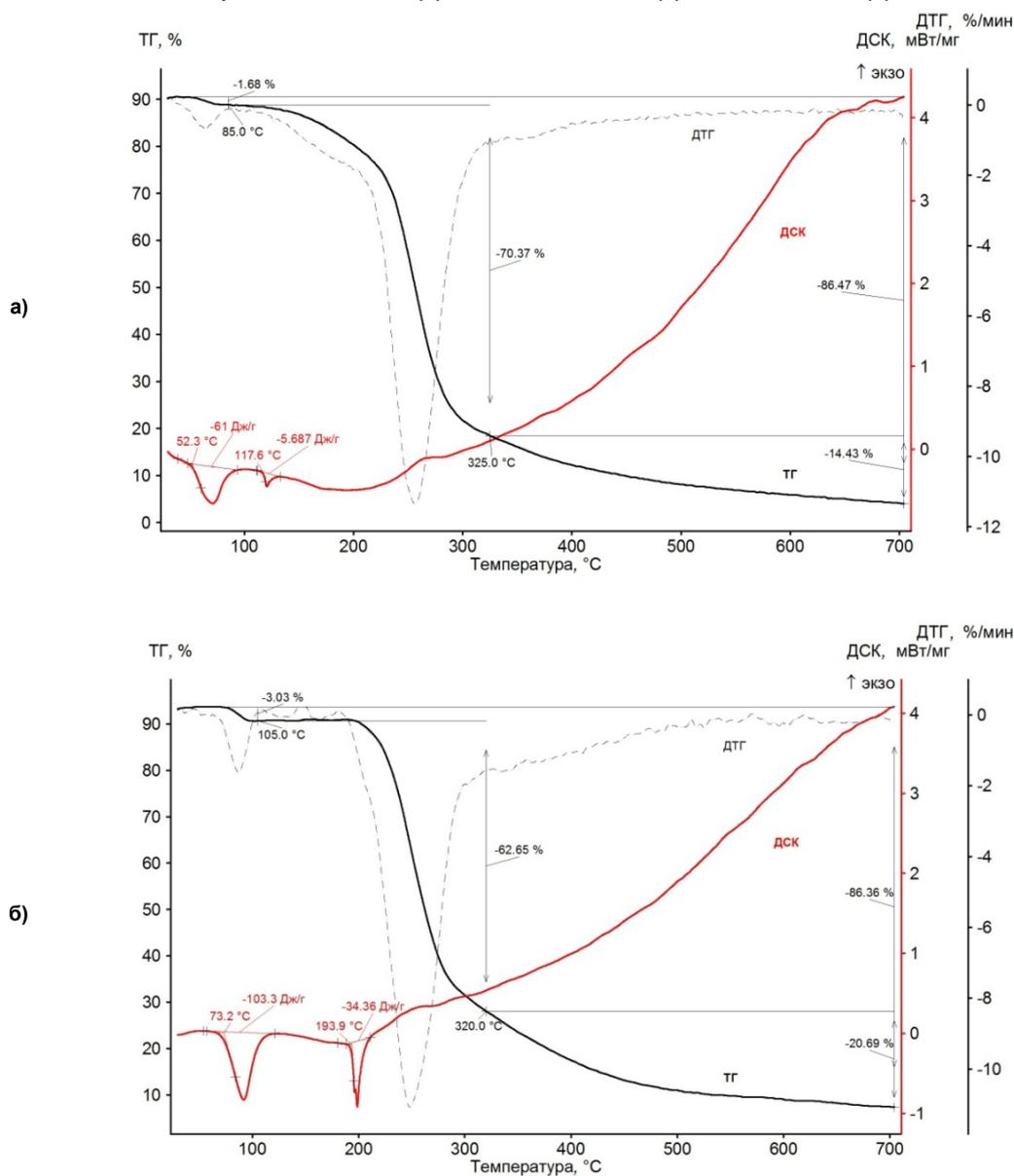


Рис. 7. Термограммы соединений 3 (а) и 4 (б)

Заключение

Наличие множества атомов иода в соединениях **1**, **2** и **4** привело к образованию большого числа галогенных связей. В случае **3** участие крупной плоской молекулы 7-метилхинолина приводит к стопочному мотиву упаковки и отсутствию нековалентных взаимодействий с участием иода. Можно считать, что π - π взаимодействия в этом соединении оказываются сильнее галогенных связей.

Список источников

1. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116, No. 4. P. 2478. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
2. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11, No. 1. P. 1. DOI: 10.1038/s41467-020-16748-x.
3. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.04.072.
4. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9, No. 10. P. 506. DOI: 10.3390/cryst9100506.
5. Politzer P., Lane P., Concha M.C. et al. // J. Mol. Model. 2007. V. 13, No. 2. P. 305. DOI: 10.1007/s00894-006-0154-7.
6. Auffinger P., Hays F.A., Westhof E. // Pnas. 2004. V. 101, No. 48. P. 16789. DOI: 10.1073/pnas.0407607101.
7. Gilday L.C., Robinson S.W., Barendt T.A. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115, No. 15. P. 7118. DOI: 10.1021/cr500674c.
8. Albright E., Cann J., Decken A. // CrystEngComm. 2017. V. 19, No. 7. P. 1024. DOI: 10.1039/C6CE02339H.
9. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 995. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01334.
10. Nemcova I., Rychlovsky P., Halirova A. et al. // Anal. Lett. 1999. V. 32, No. 5. P. 925. DOI: 10.1080/00032719908542866.
11. Hastings-James R., Glazebrook A.J. // CMAJ. 1955. V. 72, No. 8. P. 561.
12. Zhrebtsov D.A., Sharutin V.V., Polozov M.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 1850. DOI: 10.1134/S0022476622110154.
13. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
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. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
18. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8, No. 4. DOI: 10.1002/wcms.1360.
19. Бэйдер П. Атомы в Молекулах: Квантовая Теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
20. TOPOND a Program for the Topological Analysis of the Electron Density (C. Gatti). URL: <https://www.crystal.unito.it/topond/topond.php> (дата обращения: 25.07.2023).
21. Bartashevich E., Mukhitdinova S., Yushina I. et al. // Acta Cryst. 2019. V. 75, No. 2. P. 117. DOI: 10.1107/S2052520618018280.
22. Химическая Энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан-Ятрохимия / редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1998. 782 с.
23. Hall H.K. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79, No. 20. P. 5441. DOI: 10.1021/ja01577a030
24. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.
25. Legon G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85, No. 8. P. 1711. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-05-10.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov_da@yahoo.com.

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru.

Найферт Сергей Александрович – младший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: serega_45_23@mail.ru.

Регель Роман Леонидович – лаборант исследователь УНИД, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: regelrl@susu.ru.

Раджакумар Кантхапажам – старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kumarkraja84@gmail.com.

Адонин Сергей Александрович – ведущий научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия; старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: adonin@niic.nsc.ru.

Полозов Максим Александрович – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: football-ball@mail.ru.

Спиридонова Дарья Валерьевна – специалист по рентгенофазовому анализу, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: daria.spiridonova@spbu.ru.

Осипов Артем Алексеевич – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: darkforshine2015@mail.ru.

Луценко Александр Игоревич – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: alex07164@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 1 сентября 2023 г.
The article was submitted 1 September 2023.*

ПРОТИВОДЕЙСТВИЕ ЖИВЫХ СИСТЕМ РАЗВИТИЮ ВОЗРАСТНОЙ КАТАРАКТЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ

В.М. Треушников¹, В.В. Семенов²

¹ ООО «Предприятие Репер-НН», г. Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

Аннотация. Одновременно в живых системах проходят процессы, которые приводят как к увеличению энтропии (хаоса), так и к ее уменьшению. Уменьшение энтропии возможно только в открытых системах и связано с непрерывным потоком к ним энергоемких соединений, таких как глюкоза, окисление которой энергетически сопряжено с синтезом АТФ – универсальным носителем химической энергии для обеспечения функционирования живых систем. При окислении энергоемких соединений происходит увеличение энтропии, а при синтезе АТФ – ее уменьшение. В живых системах происходят не только реакции, связанные с синтезом АТФ и их функционированием, но и старение – окисление гидрофобных образований в клетках, в частности, матрикса мембран, по типу цепных реакций с вырожденным разветвлением. Развитию таких цепных реакций окисления в клетках может препятствовать как проникновение в них различных антиоксидантов, например, ресвератрола, содержащегося в винограде и других растениях, и тушителей молекулярного кислорода в синглетном состоянии, например, йодидов, так и путем создания циклических процессов с участием десатураз, препятствующих увеличению вязкости в матриксе мембран до некоторых предельных значений, после превышения которых гибель клеток становится неизбежной. В этом отношении показательны процессы, приводящие к катаракте – помутнению хрусталиков глаз. В отсутствие десатураз в волокнах хрусталиков глаз крыс действие УФ света приводит к катаракте через 2–4 месяца, тогда как наличие десатураз в волокнах хрусталиков глаз человека позволяет избежать возникновения катаракты в течение многих десятков лет. К противодействию старению матрикса мембран приводит реакция превращения липидов с предельными жирными кислотами в ненасыщенные, катализируемая десатуразами. Жизненно важной особенностью этой реакции является то, что она возникает только при отверждении матрикса мембран. Эта реакция сначала приводит к разжижению матрикса до определенного состояния, после чего она останавливается. Причины, приводящие то к оживлению десатуразы, то к падению ее активности, обсуждаются в данной статье.

Ключевые слова: энтропия, транспорт ионов, клеточный эффект, свободные радикалы, подвижность реагентов, фотополимеризация, микровязкость, десатураза, мембраны, липиды, жирные кислоты, хрусталики глаз, катаракта

Для цитирования: Треушников В.М., Семенов В.В. Противодействие живых систем развитию возрастной катаракты. Физико-химическое объяснение // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 155–187. DOI: 10.14529/chem240112

COUNTERACTION OF LIVING SYSTEMS TO THE DEVELOPMENT OF AGE CATARACT. PHYSICO-CHEMICAL EXPLANATION

V.M. Treushnikov¹, V.V. Semenov²✉

¹ LLC "Enterprise Reper-NN", Nizhny Novgorod, Russia

² Federal State Budgetary Institution of Science G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

Abstract. Simultaneous processes occur in living systems that lead to both an increase in entropy (chaos) and its decrease. A decrease in entropy is possible only in open systems, associated with a continuous flow of energy-intensive compounds into them, such as glucose, the oxidation of which is energetically associated with the synthesis of ATP, the universal carrier of chemical energy to ensure functioning of living systems. When energy-intensive compounds are oxidized, entropy increases, and when ATP is synthesized, it decreases. In living systems, not only reactions associated with the synthesis of ATP and their functioning occur, but also aging does, namely, the oxidation of hydrophobic formations in cells, in particular, the membrane matrix, following the type of chain reactions with degenerate branching. The development of such chain reactions of oxidation in cells can be prevented by the penetration into them of various antioxidants, for example, resveratrol, which is contained in grapes and other plants, and quenchers of molecular oxygen in the singlet state, for example, iodides, as well as by creating cyclic processes involving desaturases that prevent an increase in viscosity in the matrix of membranes up to certain limiting values, after which cell death becomes inevitable. In this regard, the processes leading to cataracts (clouding of the eye lenses) are indicative. In the absence of desaturases in the lens fibers of rats, exposure to UV light leads to cataracts in 2–4 months, while the presence of desaturases in human eye lens fibers makes it possible to avoid the occurrence of cataracts for many decades. The reaction of conversion of lipids with saturated fatty acids into unsaturated ones, catalyzed by desaturases, leads to counteracting the aging of the membrane matrix. The vital feature of this reaction is that it occurs only when the membrane matrix is cured. This reaction first leads to liquefaction of the matrix up to a certain state, after which it stops. The reasons leading either to revival of desaturase or to decrease in its activity are discussed in this article.

Keywords: entropy, ion transport, cellular effect, free radicals, mobility of reagents, photopolymerization, microviscosity, desaturase, membranes, lipids, fatty acids, eye lenses, cataract

For citation: Treushnikov V.M., Semenov V.V. Counteraction of living systems to the development of age cataract. Physico-chemical explanation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):155–187. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240112

Введение

Одной из актуальных проблем современной медицины является выявление механизма развития возрастной катаракты. Помутнение хрусталиков глаз, приводящее в итоге к образованию катаракты, относят к главной причине возникновения слепоты у людей в мире и рассматривают как проблему государственной важности [1–7]. Число больных с катарактой не уменьшается, а даже возрастает [8, 9]. Начальные признаки возрастной катаракты обнаружены у 64–68 % пациентов старше 60 лет, а после 80 лет – они практически есть у всех [10]. В настоящее время широкое применение находят хирургические методы удаления катаракты с последующей имплантацией в глаз человека интраокулярной линзы (ИОЛ) [11–22]. Это обусловлено прежде всего тем, что до сих пор отсутствуют эффективные методы профилактики и лечения возрастной катаракты [4]. Наличие их привело бы к значительному сокращению числа операций с сохранением зрения у пациентов. Легче разработать методы профилактики, которые бы противодействовали развитию возрастной катаракты, чем методы ее лечения. Не исключено, что возникновение зрелой катаракты может быть необратимым процессом [23, 24].

Катаракта – это многофакторное заболевание, для которой не может быть одной причины ее возникновения [25, 26]. Применительно ко всем клеткам, в том числе и клеткам хрусталиков глаз,

жизнь в них непосредственно связана с активным транспортом некоторых катионов через клеточную мембрану из ее цитоплазмы во внешнюю среду [27–29]. Без активного транспорта таких катионов исключено их функционирование [30–34]. Прекращение активного транспорта катионов в клетках приводит к их гибели и сопровождается помутнением хрусталиков [25, 27]. Основной целью данной статьи является выявление механизмов тех процессов в хрусталиках глаз, которые допускают увеличение продолжительности их жизни до возникновения катаракты. Есть предположение, которое требуется доказать, что к возникновению катаракты и остановке активного транспорта катионов в клетке приводят одни и те же причины.

Роль образования в клеточной мембране идеальной структуры билипидного слоя

Хорошо известно, что активный транспорт избранных катионов приводит к созданию неравномерного распределения всех ионов на границе раздела (клеточной мембраны) между цитоплазмой клетки и внешней средой, создающей на ней мембранный потенциал (МП). Менее известно, что при создании неравномерного распределения ионов между указанными средами ионные токи через мембраны могут быть либо пропорциональными МП, либо соответствовать принципу «да – нет». Соответствие этому принципу предполагает, что с достижением МП некоторого предельного значения, называемого потенциалом покоя (ПП), ионные токи через мембрану прекращаются, они возникают лишь тогда, когда МП становится немного меньшим ПП. При этом важно, что в интервале изменений МП от ПП до 0 ионные токи через нее возрастают не с увеличением МП, а с его уменьшением. Это дает основание говорить о существовании в мембране отрицательного сопротивления, которое противоречит закону Ома [35]. Отрицательное сопротивление в мембранах характерно для клеток животных, способных к возбуждению [35–37]. ПП в них, как правило, несколько меньше 100 мВ [29, 35, 36]. При толщинах мембран, равных ~6 нм, при образовании в них ПП возникает напряженность электрического поля $\sim 10^5$ В/см [35], приводящая к «запиранию» мембраны для активного транспорта избранных катионов (не всех, а только избранных). При такой напряженности электрического поля клеточная мембрана становится практически непреодолимой для проникновения через нее как ионов, участвующих в активном транспорте, так и почти всех растворимых в воде соединений. Поскольку клеточная мембрана представляет собой билипидный слой, состоящий из молекул с двумя прочно связанными частями: гидрофильных головок и гидрофобных цепочек [29, 37–41], то нет иного объяснения тому, что к «запиранию» мембраны для всех гидрофильных ионов и молекул может приводить только образование в ней идеальной структуры билипидного слоя (ИСБС), в которой все гидрофобные цепочки липидов направлены друг к другу, образуя матрикс, а гидрофильные головки – наоборот, от матрикса, в стороны цитоплазмы клетки или внешней среды, содержащих воду. При такой огромной напряженности электрического поля не допустимо проникновение всех заряженных частиц, образуемых в результате диссоциации гидрофильных головок в водных средах, в матрикс мембран, что и обеспечивает тем самым ее «запирание». С точки зрения термодинамики в замкнутых системах разрешены лишь процессы, которые приводят к увеличению энтропии – нарушению «порядка» в ориентировании липидов в мембране. Самопроизвольное образование ИСБС при физиологических температурах исключено. Образование «порядка» в мембранах возможно лишь в открытых системах – при наличии постоянных потоков химической энергии в цитоплазму клеток из внешней среды, например, в виде глюкозы. В митохондриях ее окисление энергетически сопряжено с синтезом АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты), в частности, для обеспечения активного транспорта избранных катионов. Согласно уравнению Планка – Больцмана, энтропия (S) прямо пропорциональна логарифму термодинамической вероятности (W) [42–45]:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана.

Если принять, что в мембранах гидрофильные головки липидов могут быть направлены либо к матриксу, либо от матрикса, то находим выражение для термодинамической вероятности:

$$W = \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}, \quad (2)$$

где N – общее число липидов в мембране; N_1 – число липидов в мембране, гидрофильные головки которых направлены к матриксу.

Энтропия может быть равной нулю только тогда, когда $N_1 = 0$, т. е. в случае образования в мембране ИСБС. Если образование в мембране ИСБС непосредственно связано с освобождением

свободной энергии в цитоплазме клетки, например, гидролиза АТФ, то становится вполне очевидным, что к разрушению ИСБС может приводить прекращение потоков энергоемких соединений из внешней среды в цитоплазму клеток, необходимых для синтеза АТФ. Напомним, что последнее касается только мембран с отрицательным сопротивлением в них. Без наличия отрицательного сопротивления в мембранах трудно представить существование явлений в живых системах, приводящих к возникновению нервных импульсов и их распространению без затухания в аксонах, осуществлению механохимических процессов в мышцах и выброса в кровь адреналина и других [29, 35, 46–51]. Заметим, что во всех этих процессах участвует нервная система, обеспечивающая согласование действий различных органов в таких сложных живых системах, как человек.

Интересно, что в мембранах клеток растений нет отрицательного сопротивления, что, казалось бы, должно означать и отсутствие в них ИСБС. Однако справедливость первого утверждения не означает верность второго. Теоретически мембраны клеток растений могут быть устойчивыми только при образовании в них ИСБС. Отсутствие нервной системы в растениях приводит к отсутствию надобности в существовании в мембранах отрицательного сопротивления, но не ИСБС. Об отсутствии отрицательного сопротивления в мембранах растений свидетельствуют следующие явления: МП может быть большим 100 мВ (ПП, характерного для животных) [30]; отсутствие остановки активного транспорта ионов при МП значительно больших 100 мВ, например, при 170 мВ [30]; наличие корреляции зависимостей МП и активности АТФазы, катализирующей в мембранах гидролиз АТФ [30, 52–54]. Повышение температуры во внешней среде приводит как к увеличению МП, так и активности АТФаз в растениях [30]. Эти закономерности в растениях свидетельствуют о том, что ионные токи через мембраны пропорциональны МП [30]. Сохранение ИСБС в мембранах, вероятно, обусловлено не активным транспортом катионов, а в результате окружения клеток целлюлозными оболочками, для чего также необходимо свершение работы [55]. Все клетки растений окружены такими оболочками, тогда как во многих клетках животных их нет. Между целлюлозной оболочкой и гидрофильными головками липидов вполне возможно образование довольно прочных химических связей, удерживающих разворот липидов в направлении, при котором исключено расположение гидрофильных головок в матриксе, что позволяет сохранить ИСБС даже в отсутствие в них активного транспорта ионов. В отсутствие отрицательного сопротивления в мембранах теряется смысл в определении ПП. Без сохранения ИСБС в мембранах в результате окружения клеток целлюлозными оболочками в растениях не было бы восстановления активного транспорта ионов в цитоплазме клеток после пребывания их при температурах меньших 0 °С – ниже температуры замерзания воды.

Казалось бы, что при образовании ИСБС в мембране ее матрикс становится максимально гидрофобным, что должно препятствовать обмену всеми растворимыми в воде соединениями между цитоплазмой клетки и внешней средой. Нет сомнений, что это привело бы к гибели клеток. В связи с чем обмен растворимыми в воде соединениями между этими средами не представляется возможным без наличия «каналов» в мембранах, образуемых на участках, где отсутствует ИСБС в билипидном слое, например, из-за создания своего рода дефектов («пор») в мембране путем введения в них как низкомолекулярных веществ, так и различных белковых молекул в «поры» мембран [34, 56–58]. «Каналы» в мембране обладают высокой селективностью и допускают регулирование потоков некоторых соединений через них с помощью ряда гормонов, выбрасываемых в кровь при действии нервных импульсов на соответствующие органы. Потоки многих веществ могут проходить и через билипидный слой мембраны, но только после разрушения в ней ИСБС. Разрушение в мембранах ИСБС вызывает образование пассивных потоков практически всех растворимых в воде соединений и ионов как в клетки, так и из клеток. Это приводит к возможности обмена многими веществами между цитоплазмой клетки и внешней средой не только по селективным «каналам» в мембране, но и в результате временного разрушения в ней ИСБС. Последнее имеет место в живых системах, в мембранах которых есть отрицательное сопротивление.

Есть мнения [31], что управление обменом избранными соединениями между внешней средой и цитоплазмой клеток по селективным «каналам» осуществляется не только гормонами, находящимися в крови, но и МП. С помощью неких воротных механизмов предполагают открывание и закрывание «каналов», возникающих в результате конформационных изменений белков, участвующих в образовании клеточных мембран. Такие мнения являются следствием липоидной теории клеточной мембраны, по которой при всех значениях МП ориентирование липидов в ней

соответствует ИСБС [29]. В противоположность этому мы считаем, что для создания ИСБС в мембранах с отрицательным сопротивлением необходим постоянный поток химической энергии в клетки для обеспечения активного транспорта ионов. Прекращение этого потока приводит к остановке активного транспорта ионов и разрушению в мембранах ИСБС, что вызывает увеличение как ионных токов через мембрану, так и проницаемости по отношению ко всем растворимым в воде соединениям. В случае наличия в мембранах отрицательного сопротивления нет нужды в предположении о потенциал-зависимых «каналах» в них. Полагаем, что от МП зависит проницаемость билипидного слоя по принципу «да – нет», а не пропускная способность «каналов».

Химические потенциалы, гидратация ионов и проницаемость мембран

Для дальнейшего изложения полезно определить критерий, который позволил бы отличить участвующие в активном транспорте ионы от не участвующих. В этом отношении интерес представляет выражение, которое определяет химический потенциал μ_j конкретного соединения в любой среде, например, иона j с электрическим зарядом z_j [55]:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \cdot \ln C_j + z_j \cdot F \cdot E_j + p_j \cdot \bar{V}_j, \quad (3)$$

где T – температура; F и R – числа Фарадея и Авогадро; C_j , E_j , p_j , μ_j^* и \bar{V}_j – концентрация, электрический потенциал, давление, стандартный химический потенциал и удельный объем иона j соответственно.

Если химические потенциалы иона j по обе стороны мембраны (внешней и внутренней) равны ($\mu_j^{(\text{внеш})} = \mu_j^{(\text{внут})}$), то это означает достижение равновесия в распределении этого иона. Из равенства химических потенциалов иона j по обе стороны мембраны находим, что

$$\Delta E_j = E_j^{(\text{внеш})} - E_j^{(\text{внут})} = \frac{RT}{z_j \cdot F} \ln \frac{C_j^{(\text{внеш})}}{C_j^{(\text{внут})}} = \frac{59,2}{z_j} \lg \frac{C_j^{(\text{внеш})}}{C_j^{(\text{внут})}} \text{ мВ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Приведенное выше выражение определяет потенциал Нернста иона j . Оно не является точным. Это следствие принятия равенств стандартных химических потенциалов иона j и давлений в средах, находящихся по обе стороны мембраны. Отличие потенциалов Нернста от истинных может быть связано и с тем, что при оценке их, как правило, пользуются концентрациями ионов в средах, а не их активностями. Потенциалы Нернста могут быть рассчитаны и в случае отсутствия равновесия в средах, находящихся по обе стороны мембраны. Ниже будем считать, что в активном транспорте участвуют только те ионы, в случае которых происходит как уменьшение концентраций в цитоплазме клеток, так и увеличение при этом их химических потенциалов за пределами клетки. Только одновременное выполнение этих двух условий выделяет ионы, участвующие в активном транспорте. Для всех ионов, не участвующих в активном транспорте, характерно стремление к равновесному их распределению и образованию на мембране ПП. Понятно, что химические потенциалы ионов, которые участвуют в активном транспорте и находятся в межклеточном пространстве, много больше, чем у ионов, которые не участвуют в активном транспорте и находятся в цитоплазме клетки.

В табл. 1 и 2 приведены распределения концентраций различных ионов как в клетках, так и за ее пределами [29], поясняющие применение изложенного выше критерия.

Таблица 1
Концентрация ионов (ммоль/л) в аксоплазме кальмара и в морской воде

Ионы	Аксоплазма кальмара	Морская вода
K ⁺	400	10
Na ⁺	50	460
Cl ⁻	40–150	540
Ca ²⁺	0,4	10

Таблица 2
Распределение ионов в плазме крови и в эритроцитах, ммоль/л

Ионы	Эритроциты	Плазма крови
K ⁺	450–480	18–20
Na ⁺	50–100	300
Cl ⁻	180–200	350–390
Ca ²⁺	~0	9–11

По составу плазма крови близка к морской воде. В морской воде, кроме перечисленных ионов, присутствуют еще ионы магния (Mg^{2+}) – их примерно даже в 5 раз больше, чем ионов калия и кальция [29]. Особенность в том, что концентрации этих ионов в клетке практически не меняются в случае приближения МП к 0 [31]. Вероятно, что ионы магния в клетках находятся не в свободном состоянии, а включаются в различные ферменты из-за их большей реакционной способности, чем у ионов, указанных в табл. 1 и 2, что исключает участие этих ионов в активном транспорте.

Интерес прежде всего вызывают те ионы, которые изгоняются из клеток, но при этом приводят к увеличению химических потенциалов во внешней среде. Это ионы Na^+ и Ca^{2+} . Согласно табл. 1 концентрация ионов натрия в аксоплазме кальмара по отношению к морской воде уменьшается в 9,2 раза, а концентрация ионов кальция – даже в 25 раз, тогда как потенциалы Нернста этих ионов в морской воде возрастают: $\Delta E_{Na} = +58,8$ мВ, а $\Delta E_{Ca} = +41,4$ мВ. Это соответствует критериям, допускающим возможность участия их в активном транспорте. Иначе обстоит ситуация в случае ионов калия (K^+). Концентрация ионов K^+ в аксоплазме возрастает в 40 раз, но при этом потенциал Нернста уменьшается и становится равным $\Delta E_K = -94,7$ мВ. Концентрация анионов хлора хотя и уменьшается в аксоплазме по отношению к морской воде, но их потенциал Нернста приблизительно равен потенциалу иона калия ($\Delta E_{Cl} = -66,7$ мВ). Активный транспорт ионов натрия и кальция приводит не только к перераспределению ионов калия и хлора в результате возникновения пассивных потоков между цитоплазмой клетки и внешней средой, но, предположительно, и к образованию в клеточных мембранах животных ИСБС, сдерживающих пассивные потоки этих ионов из внешней среды в цитоплазму клетки. Превышение химических потенциалов ионов натрия и кальция во внешней среде по сравнению с цитоплазмой приводит к образованию триггера – способности в образовании пассивных потоков этих ионов из внешней среды в цитоплазму клетки, но только после разрушения в мембране ИСБС. При завершении образования в мембране ИСБС с некоторой задержкой во времени устанавливается равновесие в распределении ионов калия и хлора с достижением на ней ПП.

Из вышеизложенного следует, что ионы натрия и кальция принципиально отличаются от ионов калия и хлора. Есть мнение [29], что отличие их связано с эволюцией живых организмов и не требует объяснений. Такое мнение нельзя считать верным – без существенных отличий каких-то физических параметров у ионов не представляется возможным разделить их по способностям участия и не участия в активном транспорте. Какие различия в физических параметрах этих ионов можно считать существенными? Катионы натрия и калия отличаются по многим параметрам, но, казалось бы, не столь кардинально. Кристаллические радиусы ионов натрия и калия равны 0,98 и 1,33 Å соответственно [31]. Катион калия по размерам несколько больше, чем катион натрия. Радиусы их гидратированных катионов составляют 3,58 и 3,31 Å соответственно – гидратированный катион калия даже несколько меньше по объему, чем гидратированный катион натрия. Это свидетельствует о том, что катион калия удерживает за счет своего электрического поля меньше молекул воды (диполей), чем катион натрия. Наиболее важным следствием этих различий является то, что ионы натрия и калия существенно отличаются по величине предельной температуры, выше которой происходит их гидратация [31]. Для натрия эта температура равна +20 °С, а для ионов калия +70 °С. Это соответствует тому, что ионы натрия могут взаимодействовать с молекулами воды при температурах более 20 °С, образуя гидратную оболочку, а ионы калия воду отталкивают при температурах менее 70 °С. Об этом также свидетельствуют энергии гидратации, определяемые при 25 °С: в случае натрия она равна +1,03 кДж/моль, а калия – –1,05 кДж/моль [31]. В связи с чем в области температур от 20 до 70 °С ионы калия являются гидрофобными частицами, а ионы натрия – гидрофильными. Именно отличие ионов по гидрофобности и является причиной их «узнавания». В мембранах с ИСБС могут растворяться только гидрофобные ионы калия, у которых нет гидратной оболочки. Наличие гидратной оболочки у ионов натрия приводит к значительному увеличению их молекулярных размеров и возникновению практически непреодолимых препятствий для проникновения их через гидрофобный матрикс мембран в случае образования в них ИСБС. Еще раз обратим внимание на то, что различие ионов натрия и калия имеет место только в температурном интервале от 20 до 70 °С. В этом интервале кроме ионов натрия гидрофильными являются ионы кальция, а гидрофобными – кроме катионов калия – анионы хлора.

Представляет интерес следующее обстоятельство. Если различие ионов по гидрофобности имеет место только в указанном выше интервале, то возникает вопрос: какие ионы могут участвовать в активном транспорте при температурах ниже 20 °С? Не все животные являются теплокровными. Есть растения и животные, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой, жизнь у которых сохраняется и при температурах внешней среды ниже 20 °С, но выше 0 °С. Установлено, что МП в них отличен от нуля в интервале от 0 до 20 °С, что может быть обусловлено только существованием активного транспорта каких-то ионов в цитоплазме клеток при указанных температурах. Скорее всего, гидрофильность при температурах ниже 20 °С сохраняется у ионов H_3O^+ , что допускает проникновение их через мембрану только в результате активного транспорта. Этому не противоречат результаты, полученные экспериментально на примере высших растений (тыквы). На рис. 1 представлены кривые зависимости МП и H^+ -АТФазной активности от температуры в координатах Аррениуса – логарифма этих величин от обратной температуры [30].

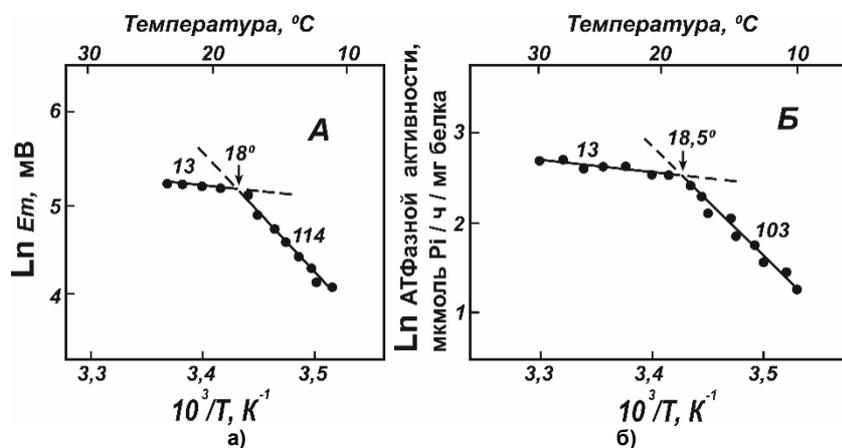


Рис. 1. Кривые зависимостей МП (а) и H^+ -АТФазной активности (б) от температуры в матриксе мембран высших растений в Аррениусовских координатах

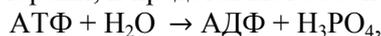
Как и следует из вышеизложенного, изломы прямых в указанных координатах удивительно хорошо совпадают с температурой 20 °С (более точно при 18,0–18,5 °С), с увеличением которой начинается гидратация ионов натрия. При температурах ниже указанной возрастает энергия активации активного транспорта ионов не менее, чем в 8 раз, что допускает необходимость замены в нем ионов натрия на ионы H_3O^+ по типу критических явлений. Ошибочно считать, что при температуре ~20 °С имеют место какие-либо фазово-структурные изменения в липидном матриксе мембран. Вполне очевидно, что при температурах ниже 20 °С в активном транспорте участвуют ионы H_3O^+ , а не ионы Na^+ , тогда как при температурах более 20 °С – в основном ионы натрия. В случае теплокровных животных участием ионов H_3O^+ в активном транспорте можно пренебречь из-за очень большой энергии активации этого процесса.

Механизм активного транспорта гидрофильных ионов

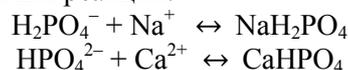
Хорошо известно, что в митохондриях всех живых клеток локализован цикл Кребса (цикл трикарбоновых кислот), в котором окисление таких энергоемких соединений, как глюкоза, энергетически сопряжено с синтезом АТФ – универсальным носителем химической энергии [29, 59]. Если по каким-то причинам прекращаются потоки молекулярного кислорода и энергоемких соединений в митохондрии клеток, то в них останавливается и синтез АТФ. На пути движения кислорода и этих соединений из внешней среды к ним стоит мембрана, через которую по селективным «каналам» они проникают сначала в клетки, а потом в митохондрии. В митохондриях энергоемкие соединения окисляются до углекислого газа (CO_2) и воды (H_2O), которые, наоборот, сначала поступают в клетку, а потом по другим «каналам» в мембране во внешнюю среду. «Каналы» в мембране нужны не только для осуществления потоков энергоемких соединений из внешней среды в клетки, но и для молекул воды из клеток во внешнюю среду. В образовании «каналов» для молекул воды в мембране участвуют аквапорины, новый класс белков, открытых П. Агре,

за что ему была присуждена Нобелевская премия в 2003 году [31]. Нарушения работы «каналов» в мембране приводят к тяжелым патологиям вплоть до гибели клеток. В норме объем клетки и площадь окружающей ее мембраны должны быть постоянными величинами. Увеличение потока энергоемких соединений из внешней среды в клетку может приводить к возрастанию в мембране «пор» и «каналов», ответственных за выход продуктов окисления в обратную сторону – из клетки за ее пределы, что допускает саморегулирование этих величин.

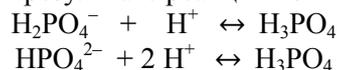
Принципиально важно, как будет показано ниже, разнесение в объеме клетки двух процессов: образование АТФ и его гидролиз. Гидролиз АТФ происходит с участием АТФаз (ферментов), внедренных в клеточные мембраны, и представляет собой реакцию:



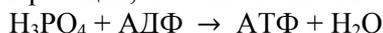
где АДФ – аденозиндифосфорная кислота. В водных средах, в том числе и в цитоплазме клетки, происходит диссоциация фосфорной кислоты с образованием протона H^+ (катиона H_3O^+) и анионов: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Отношение однозарядных анионов к двухзарядным приблизительно равно 4:1 [31]. Однозарядные и двухзарядные анионы, образующиеся при диссоциации фосфорной кислоты, могут быть «переносчиками» через мембрану ионов натрия и кальция, поскольку без них гидрофильные ионы, в случае образования в мембране ИСБС, не могут проникать через клеточную мембрану. Проникать через нее могут молекулы солей – нейтральных соединений, образующихся в результате обратимых реакций:



Молекулы этих солей проникают через мембрану как из клетки в межклеточное пространство, так и наоборот – из межклеточного пространства в клетку. Такие процессы привели бы к равновесному распределению этих молекул в системе цитоплазма клетки – внешняя среда, если бы фосфорная кислота, образующаяся в результате реакций во внешней среде:



не возвращалась бы необратимо в клетку. К возможности необратимого возвращения фосфорной кислоты в клетку может приводить реакция, локализованная в митохондриях клеток:



Если эта реакция проходила бы с большой скоростью, то концентрация фосфорной кислоты в межклеточном пространстве приблизительно равнялась бы нулю, что необходимо для возникновения концентрационных градиентов, приводящих к потокам молекул указанных солей из цитоплазмы клетки за ее пределы. При концентрации фосфорной кислоты в межклеточном пространстве равной нулю это привело бы к возникновению их потоков, определяемых уравнением Фика:

$$J = -D \cdot \text{grad } C \approx -D \cdot C/\Delta x, \quad (5)$$

где J – величины потоков молекул указанных солей; D – коэффициенты их диффузии в мембранах; C – концентрации в цитоплазме клетки; Δx – толщина клеточной мембраны.

Совместно с образованием потоков молекул этих солей из цитоплазмы клетки в межклеточное пространство происходит и перенос ионов натрия и кальция через клеточную мембрану. В связи с чем можно считать приемлемым утверждение, что для ионов натрия и кальция однозарядные и двухзарядные анионы, образующиеся при диссоциации фосфорной кислоты, являются «переносчиками» их через мембрану. Эти переносы указанных ионов из цитоплазмы клетки в межклеточное пространство вполне соответствуют активному транспорту, поскольку образование их непосредственно происходит при гидролизе АТФ. Еще раз отметим, что в клетках животных с отрицательным сопротивлением в мембранах без активного транспорта ионов не может происходить образование ИСБС, которое необходимо для введения запрета на выход из клетки за ее пределы таких молекул, как АДФ, АТФ и многих других, участвующих в цикле Кребса. Без образования ИСБС в мембранах, как и без синтеза АТФ в митохондриях, не может существовать активный транспорт ионов натрия и кальция. Не случайно, что для осуществления непрерывной работы активного транспорта ионов первоначально глюкоза, образуемая при разложении пищи в кишечнике, поступает в кровь и быстро «запасается» в печени в виде гликогена с участием инсулина, в котором гликоген медленно распадается до глюкозы и поступает опять же в кровь, но уже для распределения ее по клеткам животного [51]. Такой сложный путь глюкозы из кишечника к

этим клеткам как раз и необходим для сохранения ИСБС в мембранах, которые не окружены целлюлозными оболочками. Из изложенных выше представлений об активном транспорте ионов можно указать на многие факторы, которые приводят к его остановке. Среди них основными являются те, которые отвечают:

- 1) за потоки молекулярного кислорода и энергоемких соединений в клетки, а из клеток – молекул воды и углекислого газа;
- 2) за процессы окисления энергоемких соединений и эффективность сопряжения с синтезом АТФ в цикле Кребса;
- 3) за состояние клеточных мембран в случае образования в них ИСБС, определяющих, в частности, проницаемость мембран для различных соединений.

Процессы, происходящие в пределах клетки, не остаются неизменными во времени. Естественным является старение живых систем, в результате которого с теми или иными скоростями происходят изменения всех параметров указанных процессов. Если иметь в виду только катарактогенез, то в первую очередь это касается тех из них, которые отвечают за состояние клеточных мембран. Однако нельзя не учитывать и другие факторы, которые могут приводить к возникновению катаракты.

Последствия разрушения в мембранах ИСБС

Прежде чем приступить к выявлению процессов, приводящих к старению хрусталиков глаз, обратим еще раз внимание на роль мембран в клетках животных. В нервных клетках активный транспорт ионов натрия и кальция приводит к образованию в мембранах ИСБС и прекращению всех ионных токов через мембрану. К снятию запрета на пассивные потоки этих ионов через мембрану приводит только разрушение в них ИСБС, что соответствует формированию триггера. Ионные токи возникают в следующей последовательности: после разрушения в мембране ИСБС из внешней среды в цитоплазму клетки сначала направлен пассивный поток ионов натрия, приводящий к увеличению этих ионов в клетке (кривая 1), а потом с некоторой задержкой во времени формируется поток ионов калия из цитоплазмы клетки во внешнюю среду, приводящий к их убыли в клетке (кривая 2) и восстановлению ПП и, соответственно, ИСБС (рис. 2).

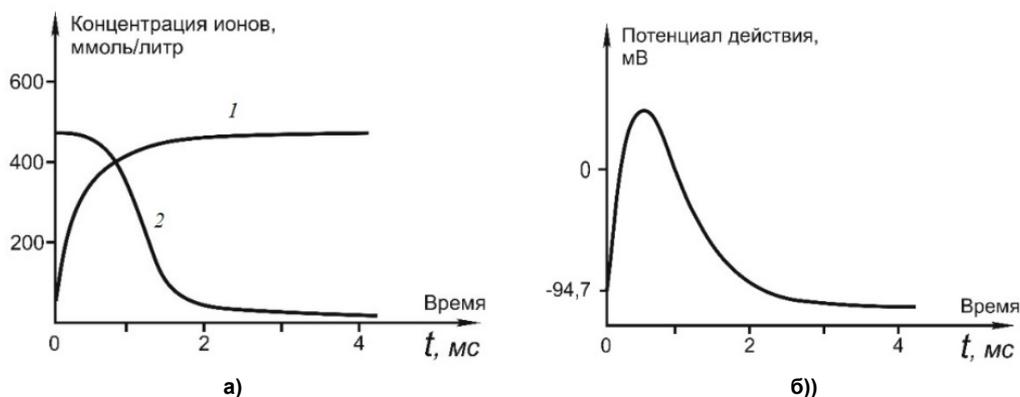


Рис. 2. Кривые зависимостей концентраций ионов натрия (кривая 1) и ионов калия (кривая 2) от времени в нервных клетках после разрушения в мембранах ИСБС (а). На основании этих кривых по уравнению (4) рассчитана зависимость величины $\Delta E_{Na} - \Delta E_K$ от времени, соответствующая потенциалу действия (ПД) с овершотом (б). Указан интервал времени, в пределах которого происходят указанные изменения

Для восстановления ПП и ИСБС в мембранах необходимо, чтобы концентрация ионов калия в цитоплазме клеток была бы много большей, чем в окружающей среде. Отсутствие ионов кальция в нервных клетках не может приводить к восстановлению ПП и, соответственно, ИСБС в мембранах, что согласуется с данными, приведенными в табл. 1 и 2. Причина образования пассивного потока ионов натрия заключается в том, что химический потенциал этих ионов во внешней среде много больше, чем в цитоплазме клетки. До возникновения потока ионов натрия в цитоплазму клетки ионы калия в ней находились в состоянии равновесия. Химический потенциал ионов калия в клетке возрастает лишь после накопления в ней ионов натрия, что приводит к задержке пассивного потока ионов калия из цитоплазмы клетки во внешнюю среду относительно потока ионов натрия. Задержка во времени пассивных потоков ионов калия относительно ионов

натрия приводит к образованию потенциала действия (ПД – нервного импульса) с наличием овершута – превышением МП в ходе «перезарядки» мембраны ПП (см. рис. 2) [35, 36]. ПД сначала образуется в теле нервной клетки, способной распространяться вдоль аксона без затухания. К этому приводит следующее. Поток ионов натрия из внешней среды в клетку проходит не через всю поверхность мембраны, а лишь только через ее небольшую часть. Из-за очень большой длины аксона первоначально (до разрушения в мембране ИСБС) на всех его участках концентрации ионов натрия одинаковы. Естественно, что увеличение ионов натрия в клетке приводит к потоку их вдоль аксона, обеспечивая постепенное уменьшение на ближних его участках МП и разрушение ИСБС, что неизбежно должно сопровождаться образованием пассивных потоков ионов натрия из внешней среды в цитоплазму клетки при переходах от одних соседних участков аксона к другим. Распространение нервного импульса в аксонах без затухания не представляется возможным без наличия в мембранах отрицательного сопротивления. Скорость движения ПД вдоль аксона зависит от расстояния между двумя соседними перехватами Рантье, поскольку он покрыт миелином, являющимся превосходным изолятором, тогда как на участках в перехватах Рантье миелина нет и в них могут происходить описанные выше явления. Отсутствие миелина в аксонах приводит к резкому понижению скорости движения ПД по ним [29, 46].

Без наличия ИСБС не представляется возможным образование триггера и в мышечных клетках в результате активного транспорта ионов натрия и кальция. Принципиальное отличие мышечных клеток от нервных состоит в том, что процессы сокращения и расслабления мышечных волокон связаны в основном с изменениями концентраций ионов кальция в саркоплазме, а не ионов натрия [29, 46–50]. Обмен ионов кальция происходит между саркоплазмой и так называемой плазматической ретикулой, в которой их концентрация много больше, чем во внешней среде [29, 46]. В результате активного транспорта ионов кальция («кальциевой помпы») концентрация этих ионов в саркоплазме уменьшается почти до нуля (менее 10^{-7} М) [47–50], что достаточно для образования в мембране ПП и ИСБС. В отсутствие ионов кальция в саркоплазме мышечные клетки находятся в покое – нет сокращения мышечных волокон. Приход нервного импульса к синапсу (зазору между концом аксона и мембраной саркоплазмы) приводит к выделению некоего медиатора, приводящего к разрушению в мембране ИСБС и образованию пассивного потока ионов кальция из ретикулы в саркоплазму. Следствием возникновения этого потока является увеличение концентрации ионов кальция в саркоплазме до 10^{-6} – 10^{-5} М [47–50], что сопровождается увеличением вязкости – переходом саркоплазмы из жидкого состояния в твердое. Последнее является следствием образования в саркоплазме трехмерной сетки в результате реакций двухвалентных ионов кальция с молекулами белка (сшивания), растворимыми в ней. Саркоплазма остается твердой временно, пока из нее не будут удалены ионы кальция в результате постоянно действующей «кальциевой помпы».

Сокращение и расслабление мышечных волокон в саркоплазме связано с наличием в ней обратимой реакции [29, 46–50]:



в которой, когда реакция направлена вправо, происходит сокращение длины волокна, а когда влево – расслабление (удлинение). Особенность полимерного комплекса актомиозина заключается в том, что он образуется только тогда, когда саркоплазма становится твердой. Уменьшение вязкости в ней в результате удаления из саркоплазмы ионов кальция приводит к распаду этого комплекса. В связи с чем сокращению мышечных волокон в саркоплазме предшествует последовательность событий: приход нервного импульса к синапсу, разрушение в мембранах ИСБС, образование пассивного потока ионов кальция из ретикулы в саркоплазму и превращение ее из жидкого состояния в твердое, а расслаблению: наличие активного транспорта ионов кальция из саркоплазмы в ретикулу, превращение саркоплазмы из твердого состояния в жидкое и восстановление в мембране ИСБС. Переходы саркоплазмы из жидкого состояния в твердое и наоборот приводят сначала к сокращению мышечных волокон в ней, а потом – к их расслаблению. Согласно этому утверждению лишь для обеспечения активного транспорта ионов кальция из саркоплазмы в ретикулу необходима химическая энергия в виде АТФ. Приход же нервного импульса к синапсу можно считать сигналом для сокращения мышечных волокон, за которым автоматически следует их расслабление. У многих исследователей такое утверждение вызывает отрицательную реакцию. Согласно ему в твердом состоянии саркоплазмы сокращение мышц может происходить

и без участия химической энергии, в частности, АТФ. Однако это не противоречит известным фактам [47–50]. Сразу после смерти человека саркоплазма становится мягкой (жидкой), что связано с расслаблением в ней мышц. В таком состоянии саркоплазма находится примерно в течение 1,0–1,5 часа (латентного периода), после чего она становится твердой, что и обуславливает сокращение мышц до предела, приводящего к трупному окоченению. Разумно, что латентный период связан с выработкой АТФ в саркоплазме, приводящей к необратимой остановке активного транспорта ионов и, как следствие, к разрушению в мембранах ИСБС. Наличие АТФ в саркоплазме при каких-то условиях может даже препятствовать сокращению мышц.

Подобное есть не только в случае механохимических процессов в саркоплазме мышечных клеток, но и в случае регулирования некоторых гормонов в крови, например, адреналина. В клетках адреналового слоя надпочечников синтезируется адреналин, в них он накапливается, но не попадает в кровь. Наличие в мембранах этих клеток ИСБС приводит к запрету выхода из них адреналина за ее пределы. Только после прихода нервных импульсов к соответствующим синапсам в мембранах разрушается ИСБС, что временно делает мембраны проницаемыми для адреналина и обеспечивает выброс его в кровь. Время, в течение которого мембрана находится с разрушенной в ней ИСБС, зависит от скорости разложения медиатора, выбрасываемого в зазоры между указанными выше клетками и концами аксонов.

Из изложенного выше представляются наиболее важными две функции клеточных мембран: 1) стремление к осуществлению обмена растворимыми в воде соединениями только по селективным «каналам» в мембране, обусловленного образованием в ней ИСБС в результате активного транспорта указанных выше катионов; 2) разрушение в мембранах ИСБС с последующим ее восстановлением в течение короткого времени, приводящим к пассивным потокам различных ионов и некоторых растворимых в воде соединений как в клетки, так и из клеток при действии на них ПД (нервных импульсов). После разрушения ИСБС в мембранах должен сохраняться запрет на выход из клетки соединений с такими довольно большими молекулярными размерами, как у АДФ, АТФ и многих других веществ, участвующих в цикле Кребса, поскольку это привело бы к гибели клеток. Не исключено, что в мембранах живых клеток существует некий механизм, отвечающий за степень разрушения в них ИСБС – наличие ограничений в увеличении N_1 в (2) при $МП \rightarrow 0$. Вполне очевидно, что проницаемость мембран по отношению к ионам и растворимым в воде соединениям зависит от концентрации гидрофильных головок в матриксе мембран в результате разворотов молекул липида в обратную сторону при падении МП. Подобного рода развороты липидов сопровождаются увеличением N_1 в уравнении (2) от 0 до какого-то предельного значения. С точки зрения термодинамики вполне приемлемо утверждение, что чем больше различие в энергиях размещения гидрофильных головок липидов в гидрофобных средах по сравнению с гидрофильными, тем меньшее количество липидов в мембране способно разворачиваться в обратную сторону и приводить к увеличению N_1 в мембране. Это должно ограничивать увеличение N_1 в случае падения МП до нуля. Естественно, что развороты молекул липидов в обратную сторону приводят к появлению в гидрофобном матриксе гидрофильных головок, способных играть роль «переносчиков» растворимых в воде соединений через мембрану. Важно, что число гидрофильных головок липидов в гидрофобном матриксе при $МП \rightarrow 0$ коррелирует с разницей энергий в размещении их в гидрофобных и гидрофильных средах. Последнее допускает зависимость предельных значений N_1 при $МП \rightarrow 0$ от химического строения гидрофильных головок в липидах. Чем выше разница энергий в размещении гидрофильных головок липидов в гидрофобных и гидрофильных средах, тем меньше концентрация различных «переносчиков» в матриксе мембран, что предполагает зависимость предельных значений N_1 от их химического строения [31]. Наличие ограничений на степень разрушения в мембранах ИСБС необходимо прежде всего для того, чтобы не допустить выход из цитоплазмы клеток молекул с довольно большими молекулярными размерами, как у АДФ и АТФ. Степень разрушения в мембранах ИСБС, зависимой от N_1 , допускает сохранение некой избирательности в проницаемости мембран по отношению к различным соединениям, но не такой высокой, как у «каналов» в мембране.

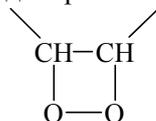
Наличие зависимости степени разрушения в мембранах ИСБС от структуры гидрофильных головок в липидах не является единственным средством, определяющим проницаемость их при падении МП. Нельзя исключить появление гидрофильных групп в гидрофобном матриксе мембран при старении из-за окисления гидрофобных цепочек липидов, происходящего по типу радикальных

цепных реакций с вырожденными разветвлениями [46, 60–64]. Появление гидрофильных групп в матриксе мембран может стать в конце концов причиной увеличения проницаемости мембран по отношению к ряду соединений, не предусмотренных природой, и потере селективности в обмене ионами и растворимыми в воде соединениями между клетками и внешней средой. В случае глубокого старения становится возможным даже выход за пределы клетки таких молекул, как АДФ и АТФ, приводящий в итоге к остановке активного транспорта ионов. Процессы старения, за исключением эритроцитов крови, с намного большей скоростью проходят, как правило, в матриксе мембран клеток хрусталиков глаз, чем в других органах [1, 4, 25]. Старение не желательно для всех клеток, но особенно для хрусталиков глаз. Без зрения качество жизни животных и человека резко падает. В связи с этим возникает вопрос, можно ли реализовать хотя бы то, чтобы старение матрикса мембран клеток хрусталиков глаз происходило бы со скоростью не большей, чем в других органах?

Свободно радикальный механизм старения живых систем

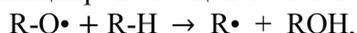
Теоретически это возможно. Дело в том, что основным (не возбужденным) состоянием для молекулярного кислорода является триплетное, тогда как все остальные молекулы, в том числе и молекулы липидов, преимущественно находятся в синглетном состоянии. Это приводит к спиновому запрету хода реакций молекул кислорода в триплетном состоянии с молекулами в синглетном состоянии [65, 66]. К снятию этого запрета приводит либо образование в средах свободных радикалов, либо переход молекул кислорода из триплетного состояния в синглетное (возбужденное), связанное с поглощением энергии, например, ультрафиолетового (УФ) света с длинами волн короче 320–340 нм [46, 60]. Стабилизация свободных радикалов возможна только в гидрофобных средах. Матрикс мембран является благоприятной средой для образования в нем свободных радикалов, которые могут возникать в результате разрыва связей С–Н и С–С при действии излучений с длинами волн менее 5–10 нм (излучения с длинами волн от 10 до 200 нм поглощает атмосфера) [46]. Такие излучения обладают довольно высокой проникающей способностью, но малой интенсивностью, если живые системы находятся вдали от источников этих излучений (рентгена, γ -лучей и других). Однако нельзя исключить в полной мере возможность образования свободных радикалов в матриксе мембран в результате действия радиационного фона. Более вероятным процессом, приводящим к снятию спинового запрета, является переход молекулярного кислорода из триплетного состояния в синглетное [60, 65, 66]. Нет возможности устранить УФ-свет в потоке световой энергии от Солнца, но поскольку для видения достаточен видимый свет с длинами волн от 380 до 700 нм, то уменьшение скорости старения мембран в клетках хрусталиков глаз вполне можно осуществить введением защиты от действия УФ-света. Однако таким решением проблемы часто пренебрегают.

Можно считать, что основным процессом, приводящим к снятию спинового запрета, является образование синглетного кислорода. Молекулы кислорода в синглетном состоянии легко присоединяются по ординарным и двойным связям с образованием гидроперекисей $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и эндоперекисей:

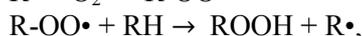
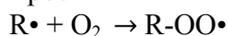


В ходе цепных реакций выделяют четыре стадии:

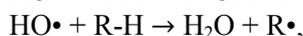
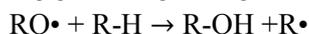
– инициирование цепей окисления



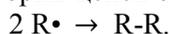
– их рост



– образование новых цепей окисления в результате распада гидроперекисей



– обрыв цепей окисления в результате рекомбинации



В приведенных схемах реакций точка (•) означает, что свободная валентность находится в гидрофобных цепочках липидов (R).

Гидрофобная среда является благоприятной для реализации цепных свободно радикальных реакций. В ней исключено образование ионов. В то же время такие реакции приводят к образованию полярных групп, способных абсорбировать растворимые в воде соединения, что должно приводить к увеличению проницаемости мембран и в итоге может стать причиной остановки активного транспорта ионов и гибели клеток в результате увеличения своего рода «дыр» в ней, которое можно рассматривать как следствие их старения. Наиболее подвержены такому старению среды, на которые постоянно падает УФ-свет. Закономерно, что действие УФ-света на глаза приводит в итоге к катаракте [27, 67, 68]. В основном старение хрусталиков касается матрикса мембран и цитоплазмы клеток (волокон). Старением волокон нельзя пренебречь, поскольку они отличаются от всех других клеток тем, что в них присутствует большое содержание белков (кристаллина), включающих такие аминокислоты, как фенилаланин, триптофан и другие, которые необходимы для фокусирования света на сетчатку глаза за счет превышения показателя преломления света по сравнению с другими клетками. К сожалению, это приводит и к увеличению гидрофобности волокон [1, 4, 6].

Вполне закономерно, что облучение УФ-светом подопытных крыс приводит к ускорению развития у них катаракты [27, 67, 68]. Есть все основания считать, что катаракта возникает одновременно с остановкой активного транспорта ионов. При ее возникновении, как следует из вышеизложенного, ионы натрия и кальция не изгоняются из живых клеток, а накапливаются в них. Противоположное происходит в случае ионов калия – в катарактальных хрусталиках они не накапливаются в цитоплазме клеток, а выходят в межклеточное пространство. Согласно табл. 3 [27], за исключением ионов кальция асимметрия в распределении ионов натрия и калия исчезает, что может быть только при остановке активного транспорта избранных ионов. Накопление кальция в клетках хрусталиков глаз после возникновения катаракты скорее всего связано с необратимым включением их в какие-то образования в клетках. Масс-спектральный анализ, используемый в [27], не позволяет найти отличия в нахождении металлов в виде ионов или каких-то координационных соединений.

Таблица 3
Содержание ионов кальция, натрия и калия (мкг/г) в хрусталиках глаз
до облучения их УФ светом и после в течение 2 и 6 месяцев

Катион	Время действия, месяц	Группа	
		Контроль	Опыт
Ca ²⁺	2	0,022	0,03
	6	0,029	10,45
Na ⁺	2	313,6	529,5
	6	318,2	440,3
K ⁺	2	1808,0	1402,2
	6	1919,0	1584,0

Катаракта у подопытных крыс возникает после непрерывного действия УФ-света в течение 2–4 месяцев [27, 68], что сравнимо со сроком жизни эритроцитов у кошек и кроликов [51]. Это не случайно, поскольку при распаде оксигемоглобина (комплекса молекулярного кислорода в триплетном состоянии с двухвалентным атомом железа в молекуле гемоглобина) возможно образование молекулярного кислорода в синглетном состоянии, который способен инициировать окисление матрикса мембран эритроцитов до предела, заканчивающегося их гемолизом [69, 70]. В организме всех животных происходит замена отработавших эритроцитов новыми, синтезированными в ретикулярных клетках костного мозга, что является необходимым условием для того, чтобы продолжительность жизни животного могла быть много большей по сравнению с жизненным циклом эритроцитов в крови. В хрусталиках глаз такая замена исключена. При ночном образе жизни крыс развитие катаракты у них резко замедляется из-за отсутствия действия УФ света на их глаза. Это позволяет значительно увеличить среднюю продолжительность их жизни, но все же она у них не велика – не более 4–5 лет [27, 68]. Люди не могут жить в темноте. Нельзя избежать попадания УФ-света в глаза человека, но это не приводит сразу к началу развития катаракты. Катаракта может отсутствовать в течение многих десятков лет. Видимо, у человека катаракта

возникает после некоторого латентного периода – по мере исчезновения средств, препятствующих развитию катаракты. Такое различие в жизненных циклах хрусталиков глаз у крыс и человека может быть лишь в том случае, когда у первых нет средств для восстановления активного транспорта ионов в цитоплазме их клеток, тогда как у вторых они есть. Наличие таких средств в хрусталиках глаз у крыс не целесообразно, поскольку средняя продолжительность их жизни много меньше среднего возраста человека.

Зависимости проницаемости мембран и вязкости матрикса от отношения липидов с предельными и ненасыщенными жирными кислотами

Образование полярных групп (в основном -ОН групп) в матриксе при старении клеток приводит одновременно к увеличению как проницаемости клеточной мембраны, так и ее вязкости (микровязкости). Последнее допускает утверждение, что микровязкость мембраны пропорциональна ее проницаемости. От микровязкости зависит не только активный транспорт ионов в цитоплазме клеток, но и непосредственно скорости многих химических реакций в матриксе мембран. Возникает вопрос: к чему более чувствительны кинетические характеристики матрикса мембран – к изменению проницаемости мембран или каких-то скоростей химических реакций в нем? Ответ на этот вопрос представляется крайне важным для всех животных. Билипидный слой мембран состоит из смеси молекул липидов с предельными и ненасыщенными жирными кислотами (ЖК), от отношения между которыми зависят и микровязкость в них, и их проницаемость для различных ионов и растворимых в воде соединений [30, 31, 54]. Известно, например [31], что при замене в мембранах бактерий липидов с ненасыщенными ЖК на липиды с предельными ЖК проницаемость мембран падает не менее, чем в 20 раз. Логично, что такая замена может привести к остановке активного транспорта ионов и гибели клеток. Для исключения уменьшения проницаемости мембран необходим обратный процесс – превращение липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК. Однако, важно, чтобы эта реакция в мембранах проходила бы не постоянно, а только тогда, когда возникает необходимость в увеличении их проницаемости, например, при старении матрикса. Последнее предполагает, что к инициированию реакции превращения в мембранах одних липидов в другие приводит увеличение микровязкости в них сверх некоторого критического значения [2], а к остановке ее – восстановление вязкости в матриксе мембран. Это подтверждает следующее.

Наиболее информативны в этом отношении кривые зависимости МП в клетках высших растений от температуры внешней среды (рис. 3), находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой [30, 52, 53].

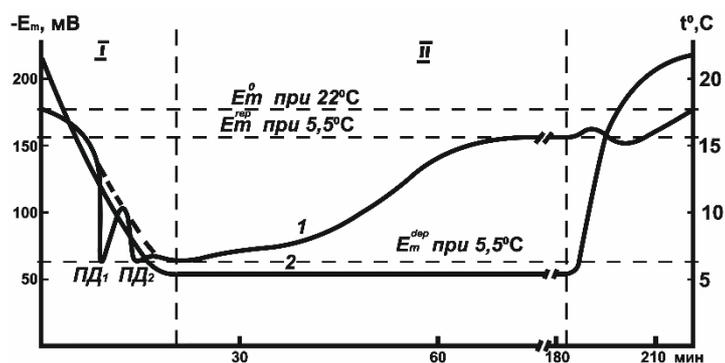


Рис. 3. Изменение температуры в клетках высших растений от 21–23 °С до 5–6 °С (кривая 2), приводящей сначала к падению МП от 170 мВ до 60 мВ, а потом к восстановлению МП до 150 мВ при 5–6 °С (кривая 1). Пунктиром показано предполагаемое изменение МП в отсутствие генерации потенциалов действия (ПД). В области I – температура клеток падает от 21–23 °С до 5–6 °С; в области II – температура сохраняется постоянной и равной 5–6 °С; в области III – температура повышается от 5–6 °С до 21–23 °С

Эти кривые интересны тем, что они позволяют определить условия, при которых происходит замена в мембранах липидов с предельными ЖК на липиды с ненасыщенными ЖК. Они могут

быть получены только в случае мембран, в которых отсутствует отрицательное сопротивление. При понижении температуры от 21–23 °С до 6 °С обратимо уменьшается МП от 170 мВ до 60 мВ (см. рис. 3). Это вполне закономерно, поскольку при этих температурах МП коррелирует с активностью АТФаз, внедренных в мембраны (см. рис. 1). Интересно, что при достижении температуры 5–6 °С с некоторой задержкой во времени (в течение примерно 30–40 мин) МП самопроизвольно восстанавливается практически до исходного значения (до 150 мВ) (см. рис. 3). При неизменной температуре восстановление МП может быть только в том случае, если при этом в результате каких-то процессов увеличивается проницаемость мембран. Увеличение проницаемости мембран было доказано экспериментально на основании кривых зависимостей интенсивности флуоресценции пирена от времени пребывания растений при 5–6 °С [30]. При температурах более 6 °С десатураза (фермент) не активна, что исключает ход реакции превращения липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК. Десатураза становится активной лишь при достижении температуры 5–6 °С, но после превращения части липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК она опять перестает быть активной (см. рис. 3). К оживлению десатуразы приводит непосредственно не уменьшение температуры до 5–6 °С, а понижение вязкости в мембранах (разжижение матрикса) до какого-то определенного предела. Данная закономерность имеет место не только при оживлении десатураз, но и в случае механохимических процессов в живых системах, приводящих к сокращению мышечных волокон после достижения вязкости в саркоплазме в результате ее отверждения из-за потока ионов кальция из внешней среды в саркоплазму.

Восстановление проницаемости мембран и МП после временного оживления десатуразы при температурах 5–6 °С можно объяснить следующим образом. При температурах ниже 20 °С в активном транспорте ионов участвуют не ионы натрия, а ионы H_3O^+ . Через гидрофобный матрикс мембран могут проникать нейтральные молекулы недиссоциированной фосфорной кислоты, сольватированной молекулами воды $H_3PO_4 \cdot nH_2O$. Если у них молекулярные размеры больше, чем у молекул соли NaH_2PO_4 , то не удивительно, что после увеличения в мембранах количества липидов с ненасыщенными ЖК восстанавливается их проницаемость и, соответственно, МП. Вполне очевидно, что коэффициенты диффузии всех нейтральных соединений через мембрану увеличиваются по мере уменьшения вязкости вследствие ее разжижения.

Казалось бы, что при сохранении в мембранах растений ИСБС должно происходить плавное уменьшение МП при понижении температуры от 21–23 °С до 5–6 °С. Однако МП и температура изменяются не синхронно. При понижении температуры МП уменьшается, но при этом происходит генерация одного или двух электрических импульсов, способных к распространению за пределы зоны охлаждения (см. рис. 3). Некоторые считают, что механизм генерирования импульсов в растениях подобен механизму возникновения ПД в нервных клетках (см. рис. 2) [30]. Вряд ли это соответствует истине. Об этом, в частности, свидетельствует то, что длительность ПД в нервных клетках равна не более 3–4 мс, тогда как длительность электрических импульсов в растениях равна нескольким минутам. Последнее логично, если возникновению ПД у первых предшествует разрушение ИСБС и внедрение в матрикс мембран гидрофильных головок, увеличивающих проницаемость их для ионов натрия, тогда как у вторых – сохраняется в мембранах ИСБС и большое сопротивление для проникновения через нее ионов натрия. Вероятно, в растениях причиной отсутствия синхронности в изменениях МП и температуры является не разрушение ИСБС, а отличие зависимости подвижности разных ионов от температуры в матриксе мембран.

Кинетические особенности химических реакций при отверждении сред

Особенность реакций, приводящих к оживлению десатуразы и сокращению мышц в саркоплазме, состоит в том, что ходу их предшествует предварительное превращение среды из жидкого состояния в твердое. В случае матрикса мембран к этому приводит охлаждение растений до температуры 5–6 °С, а в случае саркоплазмы, находящейся при постоянной температуре, – увеличение концентрации в ней ионов кальция. Перенос реагентов из жидких сред в твердые, например, из низковязких жидкостей в твердые полимеры, приводит к явлению остановки химических реакций – падению их скоростей в $10^{1,5}$ – 10^8 раз и более [61–63], что неизбежно может стать причиной повышения устойчивости почти всех лабильных соединений в твердых средах (исключением могут быть реагенты с малыми молекулярными размерами). В этом отношении процесс, приводящий к оживлению десатураз, подтверждает необходимость в предварительном отвержде-

нии матрикса в мембранах. Дело в том, что образование двойных связей в предельных углеводородах, т. е. реакции отрыва молекулы водорода в результате реакции: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CH}=\text{CH}- + \text{H}_2$, требует увеличения энтальпии в количестве не менее 33 ккал/моль [71]. Самопроизвольно могут идти реакции, в которых энтальпия уменьшается. В связи с чем для хода реакции превращения липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК необходимо, чтобы выполнялось условие: энергетическое сопряжение должно происходить с теми реакциями, в случае которых выделяемая энтальпия была бы существенно больше по сравнению с поглощением ее в указанной выше реакции. В десатуразах основная роль принадлежит образованию в них железосодержащих комплексов с молекулярным кислородом типа $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe}$, устойчивых в твердом состоянии матрикса [54]. Энергетическое сопряжение реакции образования двойных связей с реакцией $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}-\text{O}-\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 68$ ккал/моль соответствует данному условию [71], что допускает оживление десатуразы при отверждении матрикса мембран.

К устойчивости лабильных соединений, в том числе железосодержащих комплексов с молекулярным кислородом в десатуразе и актомиозина в саркоплазме, приводит явление остановки химических реакций, наблюдаемое, в частности, при переносах реагентов из жидких сред в твердые. Это явление не тривиально. Обычно считают, что в конденсированных средах в ходе реакций можно выделить две стадии: сближение реагентов с константой скорости реакции равной k_t , связанное с попаданием их в пределы одной кинетической клетки, и ход реакции в клетке с константой скорости реакции равной k_1 , зависящей от температуры, например, в соответствии с теорией переходного состояния [72–74]. Если принять, что реакции идут по схеме:



в которой при сближении реагентов А и В сначала образуется переходное состояние $(\text{A} \dots \text{B})^*$, которое потом превращается в конечные продукты С. Это дает основание для нахождения эффективной константы скорости реакции $k_{\text{эф}}$ из закона сложения химических сопротивлений, представляющего собой уравнение [63]:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_1}. \quad (6)$$

Согласно ему реакции в конденсированных средах могут проходить в двух режимах: кинетическом ($k_t \gg k_1$) и диффузионно-контролируемом ($k_t \ll k_1$) [63]. Однако это нельзя считать верным, например, в случае реакций в полимерах. Можно исключить возможность протекания реакций в диффузионно-контролируемом режиме в средах с довольно большой вязкостью и с энергиями активаций значительно больших нуля. При таких условиях реакции не лимитируются сближением реагентов [61–63]. Более правильно считать, что они могут протекать либо в кинетическом режиме, либо в режиме с ограниченной подвижностью реагентов [25]. На основании многих работ [75–80] эффективную константу скорости реакций ($k_{\text{эф}}$) можно представить как произведение некой константы скорости реакции k_1 и клеточного эффекта $P_{\text{кл}}(\delta)$, равного вероятности превращения переходного состояния в сторону конечных продуктов:

$$k_{\text{эф}} = k_1 \cdot P_{\text{кл}}(\delta). \quad (7)$$

При расчетах клеточного эффекта необходимо учитывать характер молекулярных движений реагентов. Они могут происходить в результате либо скачкообразных движений, либо диффузионных. В низковязких средах движения реагентов происходят в результате скачкообразных движений. Все элементарные реакции описываются плотностями распределения вероятностей $f_i(t)$ в виде показательных функций с константой скорости реакции k_i :

$$f_i(t) = k_i \cdot \exp(-k_i \cdot t), \quad (8)$$

где t – время реакции.

В высоковязких средах молекулярное движение реагентов происходит по типу диффузионных движений. Плотности распределения вероятностей элементарных реакций в этом случае нельзя охарактеризовать показательными функциями типа (8). Для этой цели более подходят плотности распределения вероятностей, найденные путем решения уравнения Фоккера – Планка [81]. Ниже приведено выражение для наиболее широко известной плотности распределения вероятностей, учитывающей, что превращение переходного состояния в конечные продукты происходит в результате диффузии [78, 81]:

$$f(t) = \frac{z}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t^3}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}}, \quad (9)$$

где D – коэффициент диффузии реагентов в переходном состоянии; z – расстояние, которое необходимо преодолеть реагентам, чтобы они прошли путь от переходного состояния к конечным продуктам.

Если плотности распределения вероятностей всех элементарных реакций – прямой и обратной – описываются показательными функциями типа (8), то величина клеточного эффекта [75, 78] равна:

$$P_{\text{кл}}(\delta) = \int_0^{\infty} k_3 e^{-k_3 t} \int_t^{\infty} k_2 e^{-k_2 t} d\epsilon dt = \frac{k_3}{k_2 + k_3} = \frac{\delta}{1 + \delta}; \quad \delta = \frac{k_3}{k_2}, \quad (10)$$

где k_2 и k_3 – константы скоростей реакций превращений переходного состояния в стороны исходных реагентов и конечных продуктов соответственно. Это выражение может быть получено и на основе закона действия масс [74]. Если плотность распределения вероятностей для реакции превращения переходного состояния в сторону исходных реагентов описывается уравнением (8), а в сторону конечных продуктов – функцией (9), то клеточный эффект [75–80] равен:

$$P_{\text{кл}}(\delta) = \int_0^{\infty} \frac{z}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t^3}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}} \int_t^{\infty} k_2 \cdot e^{-k_2 t} d\epsilon dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\left(\frac{1}{t} + \frac{t}{\delta}\right)} dt, \quad (11)$$

$$\text{где } \delta = \frac{4 \cdot D}{z^2 \cdot k_2}.$$

Отметим, что кривые зависимостей клеточного эффекта от параметра δ , рассчитанные по уравнениям (10) и (11), существенно отличаются друг от друга (рис. 4а).

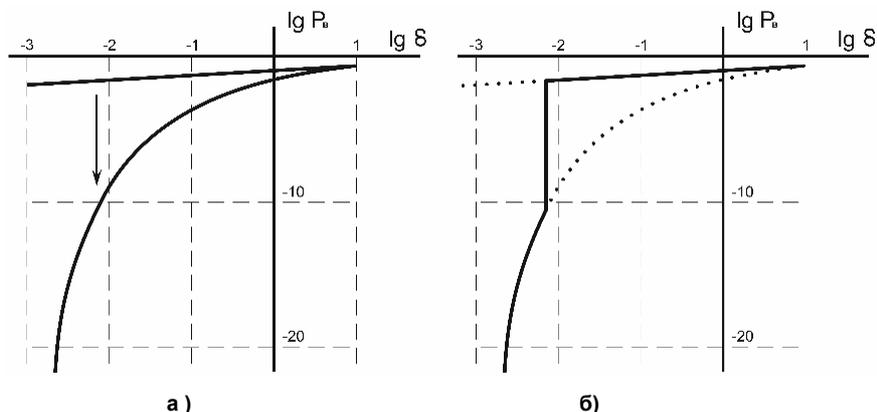


Рис. 4. Рассчитанные кривые зависимостей клеточного эффекта от параметра δ , определяемые уравнениями (10) (верхняя кривая) и (11) (нижняя кривая) (а). Кривая зависимости клеточного эффекта от параметра δ в превращении переходного состояния в конечные продукты, предполагающая переход от скачкообразных движений реагентов к диффузионным (б)

Можно сказать, что переход от кривой, определяемой уравнением (10) (верхняя кривая), к кривой, определяемой уравнением (11) (нижняя кривая), приводит в итоге к кривой зависимости клеточного эффекта $P_{\text{кл}}$ от параметра δ , показанной на рис. 4б. Переход от верхней кривой к нижней связан с изменением характера молекулярных движений реагентов – переходом скачкообразных движений к диффузионным. Чем меньше значение параметра δ , при котором происходит изменение характера молекулярных движений реагентов, тем в большей степени происходит падение величины клеточного эффекта, а, соответственно, и скоростей химических реакций в результате увеличения вязкости реакционных сред. Такие переходы объясняют явление остановки химических реакций, приводящие согласно рис. 4 к уменьшению скоростей в $10^{1,5}$ – 10^8 раз и более, что ранее было установлено экспериментально [61–63].

Чрезвычайно важно, что в режиме с ограниченной подвижностью реагентов скорости химических реакций в средах нелинейно, в степенях много больших единицы, падают с уменьшением коэффициентов диффузии реагентов. Это, в частности, следует из кривой зависимости $P_{\text{кл}}(\delta)$ в случае режима с ограниченной подвижностью реагентов, аппроксимируемой сложной функцией [25, 26, 76, 78]:

$$P_{\text{кл}}(\delta) = \begin{cases} 0,1\delta & \text{при } 0,4 < \delta \leq 4, \\ \delta^3 & \text{при } 0,04 < \delta \leq 0,4; \delta = \frac{4D}{z^2 k_2}, \\ \delta^{n>3} & \text{при } \delta \leq 0,04. \end{cases} \quad (12)$$

Согласно (12) скорости химических реакций в режиме с ограниченной подвижностью реагентов тем более чувствительны к уменьшению коэффициентов диффузии реагентов, чем выше вязкость (вязкость обратно пропорциональна D). После перехода химических реакций в матриксе мембран из кинетического режима в режим с ограниченной подвижностью реагентов дальнейшее увеличение микровязкости по любым причинам (старения, понижения температуры и других) может приводить к прекращению в них почти всех процессов (см. рис. 4), в том числе и реакции превращения липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК.

Явление остановки химических реакций в результате перехода от скачкообразных движений реагентов к диффузионным по мере увеличения вязкости в средах касается не только матрикса мембран. Этот переход происходит при отверждении всех систем, а не только матрикса мембран. Особенность заключается в том, что в матриксе мембран он происходит по типу критических явлений, тогда как в других системах такие переходы могут проявляться иначе. Поучителен перенос реагентов из низковязких жидкостей в твердые полимеры. Почти для всех полимеров характерна полихроматическая кинетика (рис. 5), предполагающая наличие в них микрообластей, в которых химические реакции протекают с разной скоростью [61, 63].

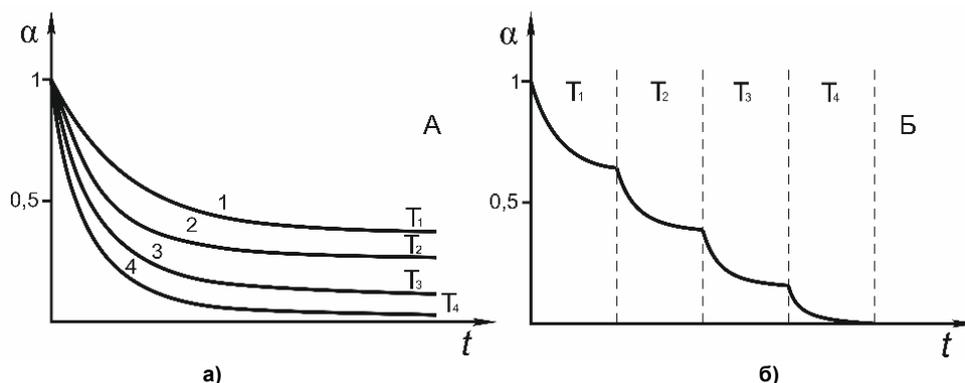


Рис. 5. Типичные кинетические кривые химических реакций в полимерах, определяющие зависимости нормированной концентрации исходного реагента от времени при разных температурах: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ (а). Ступенчатые кривые, получаемые в результате дискретного увеличения температуры от T_1 к T_4 после остановки химической реакции (б)

Такая кинетика в полимерах была обнаружена в случае многих реакций: распада макрорадикалов, рекомбинации макрорадикалов, присоединения кислорода к макрорадикалам, присоединения ароматических азидов к соединениям с двойными связями [61, 63, 80]. С одной стороны, она свидетельствует о неоднородности полимеров, а с другой стороны, о реакциях, проходящих в двух режимах – кинетическом и с ограниченной подвижностью реагентов, сильно отличающихся скоростями. О наличии полихроматической кинетики в полимерах наиболее ярко свидетельствует существование ступенек при дискретном увеличении температуры – ступенчатой кинетики (см. рис. 5) [61, 63]. Принципиально отличаются две температуры: T_{min} и T_{max} . При $T \leq T_{\text{min}}$ можно сказать, что скорости реакций в полимерах практически равны нулю, тогда как при $T \geq T_{\text{max}}$ – скорости реакций максимальны, и проходят они до полной гибели в них реагентов. О неоднородности полимеров свидетельствуют кривые размораживания, в случае которых в интервале от T_{min} до T_{max} остаточная концентрация реагентов в полимерах практически линейно уменьшается с ростом температуры (рис. 6).

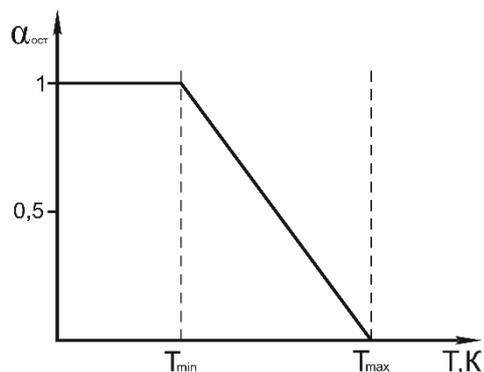


Рис. 6. Типичная кривая размораживания химических реакций для полимеров, представляющая собой зависимость остаточной нормированной концентрации реагентов в них от температуры. В интервале от T_{\min} до T_{\max} остаточная нормированная концентрация реагентов линейно уменьшается с ростом температуры

Интересно, что к размораживанию хода реакций в полимерах может приводить не только увеличение температуры, но и введение в среды инертных низкомолекулярных веществ (предельных углеводородов), которые увеличивают подвижность реагентов [82]. В полимерах, как и в матрице мембран, переход от скачкообразных движений к диффузионным мог бы происходить по типу критических явлений, если $T_{\min} \cong T_{\max}$. Однако это представляется маловероятным из-за образования «пустот» разного объема, определяющих коэффициенты диффузии реагентов по уравнению (12). Отсутствие зависимостей скоростей реакций от вязкости сред характерно для их хода в кинетическом режиме, а соответствие зависимостей скоростей реакций от вязкости в них – для хода их в режиме с ограниченной подвижностью реагентов [25]. Особенностью уравнения (12) можно считать и то, что оно допускает удивительно высокую чувствительность скоростей реакций в полимерах к изменениям подвижности реагентов [83–86].

Интересен вопрос: а может ли переход, приводящий к изменению характера молекулярных движений реагентов в средах, совпадать с фазовым превращением их из жидкого состояния в твердое? Применительно к матриксу мембран – это не праздный вопрос. Изломы прямых в координатах Аррениуса при $\sim 20^\circ\text{C}$ (см. рис. 1), как правило, связывают с наличием каких-то фазово-структурных превращений [30]. Однако, вероятно, их нет. Изломы прямых при указанных температурах возникают в связи с тем, что при температурах больших 20°C в активном транспорте участвуют ионы натрия, а при температурах меньших 20°C – ионы H_3O^+ , тогда как при такой замене энергия активация активного транспорта возрастает не менее, чем в 8 раз. Отрицание фазово-структурных превращений при 20°C в мембранах не означает их отсутствие при $5\text{--}6^\circ\text{C}$, при которых меняется характер молекулярных движений реагентов. Многие авторы существования таких фазово-структурных превращений не отрицают [57, 58]. Выяснению этого вопроса могут способствовать кривые зависимостей начальных скоростей реакций полимеризации ($V_{\text{пол}}$) от вязкости реакционных сред, определяемых экспериментально с участием реагентов с довольно большими молекулярными размерами, например, олигомеров.

При определении вязкости сред широко используют парамагнитные зонды (ПЗ), представляющие собой нитроксильные стабильные свободные радикалы [87–92]. Их использование основано на том, что вязкость среды прямо пропорциональна времени корреляции вращательного движения ПЗ, определяемого из спектра ЭПР после введения его в исследуемую среду. Спектры ЭПР сильно зависят от свойств среды, в которые вводят эти стабильные свободные радикалы. Характеристики его позволяют определить время корреляции вращательного движения ПЗ (τ_k) [90, 91]. Ниже в качестве ПЗ использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил. Методы определения τ_k на основании спектров ЭПР допускают и возможность оценки интервалов изменений вязкости среды, в пределах которых меняется характер молекулярных движений реагентов.

Влияние температуры на скорость реакции полимеризации $V_{\text{пол}}$ можно исключить, если ее проводить в тонких слоях, инициируемых светом. Значимость кинетических кривых

$V_{\text{пол}}(\tau_k)$, представленных на рис. 7 и 8 [83, 93], обусловлена тем, что радикальная полимеризация в гидрофобных средах представляет собой цепную реакцию, состоящую из четырех стадий: диффузии олигомеров к свободным радикалам, образующимся при действии света; иницировании полимеризации со скоростью v_i ; рост цепи полимеризации с константой скорости реакции k_p и обрыв цепи полимеризации с константой скорости реакции k_o [94–96]. Часто «забывают» о первой стадии при полимеризации, которой не всегда можно пренебречь. Для проведения полимеризации в изотермических условиях при комнатной и более низких температурах необходимо выполнение двух условий: использование фотоинициаторов и формирование тонких слоев реакционных сред (не более 20–50 мкм) на массивных подложках, исключающих нагрев их при облучении светом [83, 93]. Представляется удобным использовать 2,2-диметоксифенилацетофенон, в случае которого скорость иницирования полимеризации линейно зависит от интенсивности света [97–99], а не от температуры. Традиционно различают твердые и жидкие слои фотополимерирующихся композиций (ФПК). В состав твердых слоев ФПК кроме способных к полимеризации олигомеров входит матричный полимер, который загущает ФПК и препятствует течению слоев. Полезность матричного полимера состоит в том, что изменение вязкости достигается путем вариации отношения его к олигомеру и не приводит к изменению реакционной способности последнего. В жидких слоях ФПК изменение вязкости можно осуществить лишь заменой смесей одних мономеров и олигомеров на другие, что не исключает влияние реакционной способности их на скорость реакции полимеризации. Методики синтеза матричного полимера и введения их в слои ФПК указаны в [83, 93]. Принципиальным отличием мономеров от олигомеров является то, что последние содержат не менее двух двойных связей, приводящих к образованию трехмерных полимеров, теряющих растворимость в свободных олигомерах и мономерах [100–104].

В жидких ФПК, в которых $\tau_k < 6 \cdot 10^{-10}$ с, полимеризация проходит по микрогетерогенному («зернистому») механизму, приводящему к образованию мутных полимеров, рассеивающих видимый свет [101]. Скорость полимеризации в таких слоях слабо зависит от типа используемого олигомера. В жидких ФПК, в которых $\tau_k \geq 6 \cdot 10^{-10}$ с, исключена полимеризация по микрогетерогенному механизму – образуются однородные полимеры, отличающиеся малой мутностью из-за отсутствия в них «зерен», но при этом происходит резкое падение скорости полимеризации при замене олигомеров с меньшей исходной вязкостью на большую (рис. 7) [26].

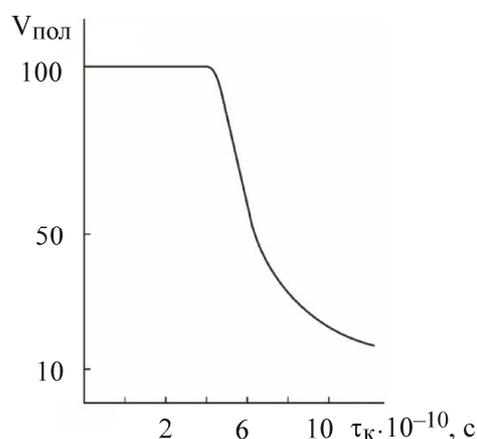


Рис. 7. Кривая зависимости начальной скорости полимеризации в жидких ФПК ($V_{\text{пол}}$) в относительных единицах от времени корреляции вращательного движения парамагнитного зонда (τ_k)

В твердых ФПК, в которых используют олигомеры с $\tau_k < 6 \cdot 10^{-10}$ с, закономерно появление острых максимумов на кривых зависимостей начальной скорости полимеризации ($V_{\text{пол}}$) от времени корреляции ПЗ (τ_k). Постепенное увеличение отношения матричного полимера к олигомеру в слоях ФПК приводит сначала к многократному увеличению начальной скорости полимеризации, а потом – к резкому ее падению (рис. 8). Если используют олигомеры, у которых $\tau_k \geq 6 \cdot 10^{-10}$ с,

то с увеличением этого отношения начальная скорость полимеризации падает, как и в случае жидких ФПК.

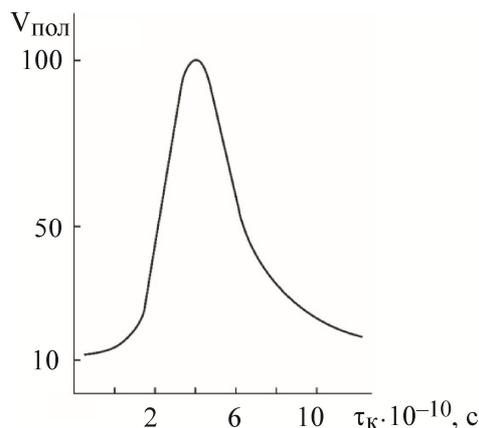


Рис. 8. Кривая зависимости начальной скорости полимеризации олигоэфирметакрилата марки ТГМ-3 в твердых ФПК ($V_{пол}$) от времени корреляции вращательного движения парамагнитного зонда (τ_k)

Хорошо известно, что начальная скорость полимеризации олигомеров (мономеров) по радикальному механизму определяется выражением [94–96]:

$$V_{пол} = k_p \cdot C_M \cdot \sqrt{\frac{v_i}{k_o}},$$

где C_M – концентрация олигомера в твердых ФПК.

Из этого выражения следует, что максимум на кривой зависимости $V_{пол}(\tau_k)$ может возникнуть лишь тогда, когда в результате постепенных переходов от твердых ФПК с меньшей вязкостью к слоям с большей вязкостью начальная скорость полимеризации в них сначала резко возрастает вследствие остановки элементарных реакций обрыва цепей ($k_o \rightarrow 0$), а потом – резко падает в связи с остановкой реакций роста цепей ($k_p \rightarrow 0$). В интервале изменений τ_k от $2 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-10}$ с останавливаются реакции обрыва цепей полимеризации, а в интервале изменений τ_k от $6 \cdot 10^{-10}$ до $12 \cdot 10^{-10}$ с – реакции роста цепей полимеризации (см. рис. 8). Отличие твердых слоев ФПК от жидких можно объяснить тем, что введение в них полимера в достаточно большом количестве приводит к загущению и остановке диффузии реагентов к образующимся при действии света свободным радикалам. В жидких ФПК поток способных к полимеризации олигомеров к свободным радикалам сначала приводит к формированию зародышей «зерен» (сгустков полимера, нерастворимых в мономере и олигомере), а затем росту «зерен», поскольку именно на их поверхностях происходят реакции полимеризации с наибольшей скоростью. Можно сказать, что экстремальная зависимость $V_{пол}(\tau_k)$ в случае жидких ФПК вырождается в «зернистую» полимеризацию, поскольку скорости реакций полимеризации исходных олигомеров и внутри «зерен» много меньше, чем на их поверхностях.

Значимость представленных на рис. 7 и 8 кривых состоит в том, что изменение характера молекулярных движений реагентов происходит при строго определенных значениях вязкости в системах, зависящих от типа химических реакций в них. С увеличением вязкости сначала останавливаются быстрые реакции, а потом медленные. То, что положение интервалов вязкостей, в которых происходят переходы от кинетического режима хода реакции в режим с ограниченной подвижностью реагентов, зависит от типа химических реакций, не может быть следствием каких-то фазово-структурных изменений в матрике мембран. Такие переходы являются исключительно следствием изменения характера молекулярных движений реагентов при постепенном увеличении вязкости в средах, при этом они возникают тем раньше, чем с большей скоростью они протекают. Нет причин, чтобы при температурах 5–6 °С была бы необходимость в постулировании каких-то фазово-структурных превращений в матрике мембран. Другой важной особенностью является то, что переход от скачкообразных движений реагентов к диффузионным может привести к отрицательным зависимостям скоростей реакций от температуры, характерным для растений

[30, 52–54]. Согласно закону Аррениуса скорости химических реакций должны возрастать с увеличением температуры, а не падать. Обратное происходит у высших растений – оживление десатуразы в мембранах возникает при достижении низких температур по типу критических явлений, но выше температуры замерзания воды [30, 52–54]. В случае твердых слоев ФПК отрицательная зависимость скорости химической реакции от температуры закономерна в интервале изменений τ_k от $2 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-10}$ с, в пределах которого вязкость в них падает из-за увеличения температуры. Наличие нелинейной зависимости скорости реакции от вязкости среды, определяемой уравнением (12), допускает наличие очень узкого интервала значений вязкости, в пределах которого скорость реакции увеличивается с уменьшением температуры. Увеличение температуры приводит к уменьшению вязкости и, как следствие, к уменьшению скорости полимеризации в этих слоях. Очень важно, что только при введении в олигомер полимера, приводящего к загущению реакционной смеси и остановке диффузии олигомеров к свободным радикалам, становится возможным проявление отрицательной температурной зависимости [105], что соответствует вышеизложенному. Необходимость учета возможностей переходов скачкообразных молекулярных движений к диффузионным для разных химических реакций при разных значениях вязкости среды подтверждают фотохимические технологии изготовления различных изделий для медицины, космоса, обороны и других назначений [106–110]. В этом плане показательны способы изготовления разных типов ИОЛ по одностадийной схеме методом фронтальной фотополимеризации с предельно малой шириной фронта реакции, описанные в [110]. Есть уверенность в том, что и при разработке способов противодействия развитию катаракты у человека также необходим учет изменений в характере молекулярных движений реагентов в матрице мембран как наиболее благоприятной среды для хода цепных реакций окисления по радикальным механизмам.

Зависимость устойчивости десатураз от микровязкости в мембранах

Если принять к сведению, что при старении всех живых систем имеет место увеличение микровязкости в мембранах, то этому может воспрепятствовать только образование циклов с участием десатураз (рис. 9), учитывающих громадное различие в скоростях химических реакций в режимах кинетическом и с ограниченной подвижностью реагентов, а также то, что по мере увеличения микровязкости переход от скачкообразных движений реагентов к диффузионным происходит раньше, чем падение до нуля скорости реакции превращения одних липидов в другие.

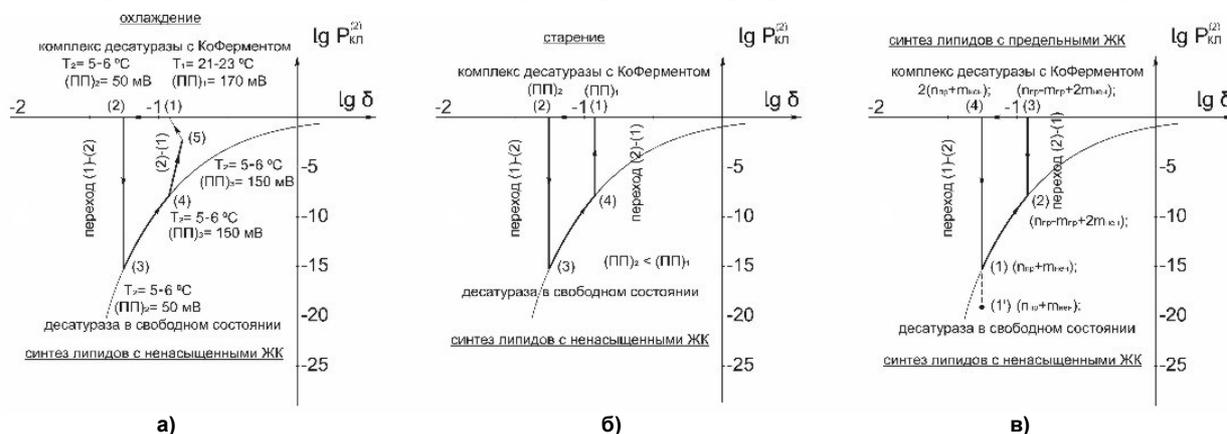
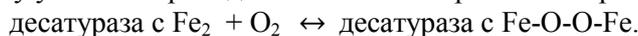


Рис. 9. Циклы, приводящие к восстановлению подвижности реагентов в матрице мембран из-за понижения температуры во внешней среде (а), старения при постоянной температуре (б) и синтеза в цитоплазме клеток липидов исключительно только с предельными ЖК (в)

Для этого необходимо, чтобы реакция превращения липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК проходила бы со скоростью равной нулю в кинетическом режиме, а в режиме с ограниченной подвижностью реагентов она становилась бы максимально возможной, отличной от нуля. К такому условию приводит наличие в матрице мембран обратимой реакции:



Обратная величина константы равновесия этой обратимой реакции ($1/K_p$) равна:

$$1/K_p = \frac{k_{эф} \cdot ([D_0] - [D_{\infty}]) \cdot [O_2]}{k \cdot [D_{\infty}]}, \quad (13)$$

где $[D_\infty]$ – концентрация десатуразы с Fe-O-O-Fe; $[D_0]$ – общая концентрация десатуразы в мембране, равная некоторому постоянному значению; $[O_2]$ – концентрация молекулярного кислорода в цитоплазме клетки; k – константа скорости реакции распада комплекса с Fe-O-O-Fe.

Из выражения (13) находим, что

$$\frac{[D_\infty]}{[D_0]} = 1 / \left(1 + \frac{k}{k_{\text{эф}} \cdot [O_2] \cdot K_p} \right), \quad (14)$$

где $k_{\text{эф}} = k_1 \cdot P_{\text{кл}}(\delta)$; $k_1 = \text{const}$.

Поясним полученный результат. Согласно уравнению (14) десатураза становится активной при $[D_\infty]/[D_0] \rightarrow 1$. Приближение этого отношения к 1 за счет уменьшения концентрации молекулярного кислорода в цитоплазме клетки недопустимо. Это привело бы неизбежно к прекращению активного транспорта ионов в цитоплазме клеток из-за отсутствия в ней АТФ. «Спасение» ситуации возможно лишь тогда, когда $k_{\text{эф}}$ приближается к нулю, что предполагает переход реакции превращения в мембранах липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК из кинетического режима ее хода в режим с ограниченной подвижностью реагентов (явление остановки химических реакций). Можно сказать, что активации десатуразы в мембране должно предшествовать отверждение ее матрикса. Последнее обеспечивает и устойчивость в десатуразе комплексов из двух атомов железа с молекулярным кислородом, и ход этой реакции только в режиме с ограниченной подвижностью реагентов. С переходом матрикса мембран в жидкое состояние $P_{\text{кл}}(\delta)$, а соответственно, и $k_{\text{эф}}$, резко возрастают. Потеря активности у десатуразы пропадает, если отношение $[D_\infty]/[D_0] \rightarrow 0$. Последнее справедливо, если в разжиженном состоянии матрикса $k \ll k_{\text{эф}} \cdot [O_2] \cdot K_p$, а в твердом состоянии – $k \gg k_{\text{эф}} \cdot [O_2] \cdot K_p$, тогда как правая часть этого неравенства остается приблизительно равной нулю.

Об «оживлении» десатураз при отверждении матрикса мембран кроме изложенного свидетельствует также следующее. Из (7) и (12) находим, что

$$k_{\text{эф}} = k_1 \cdot \left(\frac{A \cdot D}{z^2 \cdot k_2} \right)^n \sim k_1 \cdot \left(\frac{\text{липиды с ненасыщенными ЖК}}{\text{липиды с предельными ЖК}} \right)^n, \quad (15)$$

где $n \geq 3$ и общее количество липидов в мембране постоянно.

Если с понижением температуры происходит уменьшение константы скорости реакции k_1 в матриксе мембран, то это может быть компенсировано увеличением в ней D в результате большего образования в мембране липидов с ненасыщенными ЖК. Наоборот, если с увеличением температуры происходит увеличение k_1 , то для ее компенсации необходимо уменьшение в мембране концентрации липидов с ненасыщенными ЖК. Предположение, что $k_{\text{эф}} = \text{const}$, позволяет объяснить, почему в мембранах живых систем, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой, преобладают липиды с ненасыщенными ЖК (жидкие жиры), а в теплокровных, у которых температура тела значительно выше средней температуры окружающей среды, доминируют липиды с предельными ЖК (твердые жиры) [29]. Такая компенсация допускает ход реакций в матриксе мембран примерно с одними и теми же скоростями, что принципиально важно для устранения преимуществ у одних животных по сравнению с другими.

На рис. 9 приведены все возможные варианты образования циклов с участием десатураз, два из которых позволяют восстановить только микровязкость в мембранах, тогда как третий – и микровязкость, и отношение липидов с предельными и ненасыщенными ЖК в мембранах [31]. Последний вариант допускает бесконечное деление клеток. Остановимся более подробно на описании этих трех вариантов. В случае всех вариантов переходы мембраны из состояния 1 в состояние 2 связаны с увеличением в ней микровязкости и проходят в кинетическом режиме, предполагающем скачкообразные движения реагентов. В состоянии 2 вязкость в матриксе достигает значений, при которых происходит изменение характера молекулярных движений реагентов – переход от скачкообразных движений к диффузионным (2 → 3), допускающий начало движения системы от состояния 3 к состоянию 4 в режиме с ограниченной подвижностью реагентов. В этом режиме происходит лишь одна реакция – превращение липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК, приводящая к уменьшению микровязкости (разжижению матрикса). Ход этой реакции заканчивается в связи с достижением состояния 4, при котором опять меняется характер молекулярных движений, но теперь уже в обратную сторону – от диффузионного движения к скачкообразному – переходу 4 → 1. Если увеличение микровязкости в мембранах происходит в результате понижения температуры или старения матрикса при постоянной температуре

(см. рис. 9а и 9в), то количество циклов не может быть бесконечным. Оно ограничено тем, что с возникновением каждого последующего цикла в мембранах уменьшается количество липидов с предельными ЖК. При отсутствии этих липидов в мембране теряется способность к восстановлению микровязкости, что в случае хрусталиков глаз приводит к развитию катаракты [25, 27, 68].

Интересен третий вариант, приводящий к увеличению микровязкости в мембране. Если при ходе реакции в режиме с ограниченной подвижностью реагентов происходит разжижение матрикса мембран, то восстановление микровязкости допускает синтез липидов только с предельными ЖК в цитоплазме клетки и включения их в мембрану (рис. 9с). По вполне понятной причине этот синтез в цитоплазме клетки может проходить только в кинетическом режиме (в жидком состоянии). Естественно, что при включении липидов с предельными ЖК в мембрану возрастает как общее количество липидов в мембране, так и отношение в ней липидов с предельными к ненасыщенным ЖК. Одновременно с восстановлением этого отношения происходит и восстановление микровязкости, но только тогда, когда температура мембраны постоянна и можно пренебречь наличием процессов, приводящих к старению матрикса, например, в течение малого времени хода реакций в кинетическом режиме. Последнее закономерно при удвоении всех компонентов в цитоплазме клеток, что можно считать необходимым условием для деления клетки (митоза). Последовательность превращений в мембране сначала липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК, а потом удвоение всех составляющих в клетке, в том числе и липидов, исключительно за счет синтеза их с предельными ЖК, допускает восстановление указанных выше величин. Если принять, что в мембране число липидов с предельными ЖК равно $n_{\text{пр}}$, а число липидов с ненасыщенными ЖК равно $m_{\text{нен}}$ ($n_{\text{пр}} + m_{\text{нен}} = N = \text{const}$), то сначала число липидов с предельными ЖК уменьшается на величину x , а число липидов с ненасыщенными ЖК возрастает на то же число x , что соответствует превращению: $n_{\text{пр}} + m_{\text{нен}} \rightarrow n_{\text{пр}} - x + (x + m_{\text{нен}})$. После добавления в мембрану липидов в количестве $N = n_{\text{пр}} + m_{\text{пр}}$ и равенстве чисел: $x = m_{\text{нен}} = m_{\text{пр}}$, деление липидов на две равные части приводит к результату:

$$\frac{n_{\text{пр}} - m_{\text{пр}} + 2 \cdot m_{\text{нен}} + n_{\text{пр}} + m_{\text{пр}}}{2} = \frac{2 \cdot (n_{\text{пр}} + m_{\text{нен}})}{2} = n_{\text{пр}} + m_{\text{нен}}$$

После митоза вдвое уменьшается общее количество липидов в мембране, но сохраняется в ней отношение липидов с предельными и ненасыщенными ЖК, что необходимо для перехода реакций из кинетического режима в режим с ограниченной подвижностью реагентов и оживлению десатуразы – разжижению матрикса мембраны, приводящего в итоге к переходу реакций в ней из режима с ограниченной подвижностью реагентов к кинетическому (см. рис. 9с). Синтез липидов с предельными ЖК, как и всех остальных составляющих в клетке, может проходить только в цитоплазме клетки, а не в клеточной мембране, естественно, в кинетическом режиме. В этом отношении удвоению всех составляющих в клетке предшествует превращение матрикса мембран из твердого состояния в жидкое. Образование в цитоплазме клетки и включение в мембрану исключительно только липидов с предельными ЖК в итоге приводит к отверждению матрикса мембран, который заканчивается митозом.

Активность АТФаз в мембранах, допускающих восстановление в них только микровязкости, существенно не меняется – она достаточна лишь для обеспечения внутренней энергией активного транспорта ионов, но не для удвоения всех компонентов в цитоплазме клетки. Можно сказать, что ингибирование АТФаз в мембранах в присутствии в них десатураз позволяет исключить возможность деления клеток, но допускает восстановление в них микровязкости. Для осуществления митоза необходимо, чтобы активности десатураз и АТФаз в мембранах изменялись бы в противофазе – когда активность десатуразы становится максимальной, то минимальна активность у АТФаз, и наоборот – с потерей активности у десатураз резко возрастает активность у АТФаз, что необходимо для удвоения всех составляющих в цитоплазме клетки. Изменение активностей у десатураз и АТФаз в противофазе может быть реализовано только в случае одноклеточных организмов, допускающих непрерывное деление клеток в течение бесконечного времени. В многоклеточных организмах необходимо управляемое деление клеток, допускающее его остановку в результате увеличения вязкости в матриксе мембран свыше некоторого критического значения. Логично, что остановки деления клеток можно достигнуть путем введения ограничений на ход реакции превращения в мембранах липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК, катализируемой десатуразой.

Наличие средств, препятствующих развитию катаракты

Возвратимся к выявлению средств в хрусталиках глаз человека и животных, способствующих замедлению развития катаракты. При действии УФ-света на глаза крыс в них катаракта возникает через 2–4 месяца, что сравнимо с жизненным циклом эритроцитов в крови. Это может быть тогда, когда в хрусталиках глаз крыс нет средств, позволяющих восстановить микровязкость в мембранах при старении. Без этих средств быстро возникает катаракта. Поскольку восстановление микровязкости не может происходить без участия десатураз, то логично допустить отсутствие их в клеточных мембранах хрусталиков глаз крыс. Однако многие исследователи считают, что это заключение является спорным. Десатуразы были обнаружены как в некатарактальных, так и в катарактальных хрусталиках глаз крыс, в которых они уменьшаются при действии УФ-света [68]. Десатуразы могут быть в клеточных мембранах не всех клеток, а только в избранных – в каких-то специальных образованиях, где происходит деление клеток, приводящих в итоге к формированию хрусталиков. После их формирования деление клеток в этих образованиях прекращается, но десатуразы в них остаются, но не в активном состоянии. Поскольку в отсутствие десатураз в клеточных мембранах исключено восстановление микровязкости, то возникают два вопроса:

1) возможен ли такой механизм деления клеток, где десатуразы в клеточных мембранах либо есть, либо их нет?

2) каковы причины, приводящие к прекращению деления клеток в различных органах, в частности, в хрусталиках глаз?

Деление клеток в многоклеточных организмах в отличие от одноклеточных может происходить в специализированных образованиях (эктодерме), в которых образуются новые клетки, не способные к делению из-за отсутствия в мембранах десатураз или ингибирования в них АТФаз. При делении клетки одна из них покидает это образование (эктодерму, зону деления), а другая – остается в ней. Формально можно считать, что такое образование является генератором новых клеток до формирования хрусталиков глаз. Деление клеток в зоне их деления может быть как симметричным, так и асимметричным. При симметричном делении составы клеток, как покидающие зону деления, так и остающиеся в ней, идентичны. В этом случае десатуразы есть как в новых клетках, так и в тех, которые остаются в зоне деления. При асимметричном делении допускается отсутствие десатураз в мембранах новых клеток, но не остающихся в зоне деления. Без десатураз не было бы, собственно, и деления клеток. Асимметричное деление клеток происходит в тканях многих организмов. В качестве примера можно привести следующее: эритроциты сначала образуются в ретикулярных клетках костного мозга (зонах деления), и только потом они попадают в кровь. Особенность в том, что в эритроцитах отсутствуют не только десатуразы, но и клеточные ядра [51]. Асимметричное деление клеток в многоклеточных организмах целесообразно, поскольку оно обеспечивает экономию как материальных ресурсов, так и химической энергии в них. Из последнего следует, что исключением скорее всего является симметричное деление в специализированных образованиях, а не асимметричное. В этом отношении деление клеток в хрусталиках глаз крыс не является исключением.

В случае хрусталиков глаз вновь образуемые в эктодерме новые клетки заполняют замкнутый объем – жесткую капсулу. В результате непрерывного заполнения капсулы клетками в итоге формируется двояковыпуклая линза, а после ее формирования деление клеток в эктодерме прекращается. Капсула не является существенным барьером для обмена многими соединениями и ионами между клетками хрусталика и глазной жидкостью. Скорее всего она необходима для ограничения роста хрусталика в процессе его развития. К остановке деления клеток в эктодерме приводит увеличение плотности упаковки клеток (волокон) в капсуле до некоторого критического значения, сопровождаемого уплощением и повышением гидростатического давления в них. Поскольку давление в межклеточном пространстве хрусталика равно гидростатическому давлению во всех клетках, в том числе и в клетках эктодермы, то можно сказать, что плотность упаковки волокон в капсуле коррелирует с гидростатическим давлением в клетках. К остановке деления клеток приводит превышение либо плотности упаковки волокон в капсуле, либо гидростатического давления в клетках эктодермы до некоторых критических значений. Если в случае одноклеточных организмов гидростатическое давление в них равно атмосферному, то в капсуле

хрусталика оно может быть значительно большим из-за более высокой плотности упаковки клеток в ней.

Известно уравнение, которое определяет зависимость коэффициентов диффузии реагентов (D) в конденсированных средах от доли свободного объема (f) в них [111, 112]:

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{f}\right), \quad f = V_f/V_0, \quad (16)$$

где V_f – свободный объем в реакционной среде; V_0 – общий объем среды; B – постоянная, зависящая от структуры и молекулярных размеров реагентов, а не среды; A – можно принять равной отношению $(\Delta x)^2/(6 \cdot \tau)$ (Δx – расстояние между соседними положениями реагента в среде, τ – время жизни реагента в оседлом положении). Особенность заключается в том, что в кинетическом режиме скорости химических реакций не чувствительны к изменениям коэффициентов (подвижности) диффузии реагентов в жидких средах. Чувствительность их возникает к изменениям коэффициентов диффузии реагентов в средах, в которых реакции протекают в режиме с ограниченной подвижностью реагентов. Об этом, в частности, свидетельствует уравнение (12). Согласно ему, уменьшение доли свободного объема в матриксе мембран за счет увеличения плотности упаковки клеток в замкнутом объеме в конце концов приводит к остановке реакции превращения липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК, катализируемой де-сатуразой, и прекращению, соответственно, деления клетки. Из уравнения (12) следует, что скорость этой реакции тем более чувствительна к изменению плотности упаковки клеток в замкнутом объеме, чем при меньших значениях δ происходит переход от кинетического хода этой реакции к режиму с ограниченной подвижностью реагентов. Вполне допустима зависимость плотности упаковки клеток в замкнутом объеме, приводящей к остановке их деления, от молекулярных размеров реагентов. Поскольку гидростатическое давление в них коррелирует с плотностью упаковки клеток в замкнутых объемах, то это допускает резкое падение всех скоростей химических реакций в этом режиме с увеличением этого давления.

Если в хрусталиках глаз крыс нет средств, замедляющих развитие в них катаракты, то это не относится к хрусталикам глаз человека. В случае человека в клетках хрусталика полезно выделить две части: клеточные мембраны и собственно их цитоплазму. Такое деление оправдано тем, что в обеих частях этих клеток различны приемы, противодействующие развитию в них катаракты. Основная причина возникновения различий в том, что если в обычных клетках гидрофобной средой является лишь матрикс мембран, то в случае хрусталиков глаз гидрофобными средами являются и матрикс мембран, и цитоплазма клеток. Гидрофобность цитоплазмы есть следствие большего содержания в ней белков (кристаллина), обладающих малой способностью к набуханию в воде. Необходимость последнего обусловлена повышением показателя преломления хрусталика для видимого света, но это создает условия и для хода цепных реакций по радикальным механизмам. Естественно, что они приводят к образованию полярных групп как в матриксе мембран, так и в цитоплазме клеток хрусталика глаз, непосредственно связанных с уменьшением длин межмолекулярных связей, увеличением вязкости в них и сокращением занимаемых ими объемов. Образование полярных групп в цитоплазме клеток (волоках) вызывает уменьшение их объемов и приводит к возникновению «пустот» в хрусталике [113]. «Пустоты» в хрусталике приводят не только к рассеянию света (к мутности), но и к уменьшению гидростатического давления в волокнах. Логично, что удаление «пустот» из хрусталиков глаз можно достигнуть повышением плотности упаковки клеток в капсуле, для чего необходимо дополнительное генерирование новых клеток. Из изложенного выше следует, что уменьшение плотности упаковки клеток в капсуле может приводить к падению в них гидростатического давления и возобновлению деления клеток. Отличие лишь в том, что генерирование новых клеток происходит не в эктодерме, а в эпителии, находящемся на передней стенке капсулы. Это, в частности, подтверждает то, что при старении хрусталиков различают два типа возрастных катаракт: корковой (серой) и ядерной (бурой) [113]. Отличие по цвету корковой катаракты от ядерной легко объясняется тем, что возраст первой существенно меньше, чем второй. Изменение цвета от бесцветных к буровато-коричневым коррелирует с временем нахождения волокон в капсуле. Подтверждает возобновление деления клеток в эпителии при уменьшении гидростатического давления в них и то, что в случае нарушения герметичности капсулы становится возможным прорастание между ИОЛ и задней стенкой капсулы хрусталиковой массы, приводящей к так называемой вторичной катаракте [18, 19, 114, 115]. Если в капсуле хрусталика остаются остатки эпителия, то деление клеток в них не останавли-

ливается из-за нарушения ее герметичности, но хрусталиковая масса при этом образуется в виде непрозрачных шаров Адамюка – Эльшнига [19, 115]. Изменение формы клеток закономерно при уменьшении поверхностной энергии Гиббса, которое возникает при приближении гидростатического давления к атмосферному из-за разрушения капсулы хрусталика.

Деление клеток в эпителии позволяет избежать появления «пустот» в хрусталиках глаз, приводящих к рассеянию света. Однако старение касается не только белков, находящихся в цитоплазме клеток, но и гидрофобных цепочек липидов в матриксе мембран. Старение их представляется крайне нежелательным, поскольку это неизбежно становится причиной увеличения в мембранах микровязкости и прекращения активного транспорта ионов. К противодействию этому может приводить только превращение части липидов с предельными ЖК в липиды с ненасыщенными ЖК, которое исключено без наличия десатураз в клеточных мембранах. В связи с чем приходим к заключению, что увеличение жизненного цикла клеток в хрусталиках глаз человека возможно только в случае симметричного деления клеток в эктодерме. В клеточные мембраны в случае хрусталиков глаз, также как и в случае высших растений, включены десатуразы, отвечающие за восстановление микровязкости. Есть полная аналогия в изменениях состояний клеточных мембран в хрусталиках глаз человека и высших растений, за исключением того, что микровязкость в мембранах в случае человека возрастает в результате старения, а в случае высших растений – в результате их охлаждения. После окончания формирования хрусталиков и растений матрикс мембран в них остается жидким, допускающим ход реакций в кинетическом режиме. Восстановление микровязкости в мембранах после старения или понижения температуры обусловлено переходом реакций из кинетического режима в режим с ограниченной подвижностью реагентов, а после уменьшения в мембране отношения липидов с предельными ЖК к липидам с ненасыщенными ЖК до некоторого критического значения опять происходит переход, но теперь уже от хода реакций в режиме с ограниченной подвижностью реагентов к кинетическому. Такой механизм восстановления микровязкости в мембранах хрусталика человека не противоречит тому, что при старении увеличивается содержание в мембранах липидов с ненасыщенными ЖК [24]. Деление клеток отсутствует тогда, когда в связи с переходом от состояния 4 к 1 (см. рис. 9) активность АТФаз в мембранах не возрастает, что предполагает неполное их ингибирование.

Существование средств, приводящих к восстановлению микровязкости в мембранах, не отрицает того, что могут быть и другие реакции в хрусталиках глаз, которые могут препятствовать развитию возрастной катаракты. Считают, что за продолжительность жизни различных органов отвечают различные сиртуины, представляющие собой семейство ферментов никотинамидаденин-динуклеотид-зависимых гистондеацетилаз [116]. Вряд ли эта точка зрения может быть верной. Если старение в основном связано с окислением соединений по радикальным механизмам по типу цепных реакций с вырожденным разветвлением, то вполне вероятно, что на скорости их могут оказывать влияние некоторые соединения, препятствующие окислению всех составляющих в клетке. Участие сиртуинов в регуляции продолжительности жизни различных органов можно объяснить созданием своего рода «носителей» для таких соединений через клеточные мембраны. Логично, что влияние на процессы старения гидрофобных сред в клетках могут оказывать различные антиоксиданты и тушители молекулярного кислорода в возбужденном синглетном состоянии. Из антиоксидантов широко известен ресвератрол (3,5,4'-тригидрокситранс-стильбен), содержащийся в винограде и других растениях. У пожилых мышей и крыс, получавших ресвератрол, наблюдали заметное уменьшение скорости развития возрастной катаракты [116]. Эффект от действия ресвератрола может быть только тогда, когда он проникает в клетки через клеточные мембраны. Защита от окисления необходима не только для матрикса мембран, но и других составляющих клетки (митохондрий, ядер, в которых могут образоваться и существовать свободные радикалы). Не случайно, что сиртуины в глазу могут находиться как в цитоплазме клеток хрусталиков глаз (в ядрах эпителиальных клеток и волокон), так и за ее пределами, в частности, в глазной жидкости. Без участия каких-то «носителей» трудно представить возможность проникновения антиоксидантов и тушителей синглетного кислорода через гидрофобный матрикс мембран. Такими «носителями» вполне могут быть сиртуины. Вероятно, у сиртуинов, также как и у вирусов, есть особенности в их устройстве, которые позволяют им проникать вместе с указанными выше соединениями через клеточную мембрану. Ниже дано пояснение действия антиоксидантов и тушителей синглетного кислорода на скорости цепных реакций.

Обычно считают, что скорость цепных реакций определяется уравнением [64]:

$$V = v_i \cdot \bar{\gamma}, \quad (17)$$

где v_i – скорость инициирования окисления; $\bar{\gamma}$ – средняя длина цепи окисления. Покажем, что средние длины цепей окисления можно понизить введением в клетки антиоксидантов, а уменьшения скорости инициирования окисления можно достигнуть в результате тушения синглетного кислорода. Средняя длина цепи окисления равна отношению:

$$\bar{\gamma} = \frac{\text{скорость роста цепи}}{\text{скорость обрыва цепи}}. \quad (18)$$

Обрыв цепи окисления может проходить как в результате рекомбинации свободных радикалов с константой скорости реакции k_0 , так и в результате реакции их с антиоксидантами с константой скорости реакции k_x . Различие в механизмах обрыва цепи окисления приводит и к разным выражениям для средней длины цепи окисления:

– в случае рекомбинации свободных радикалов:

$$\bar{\gamma} = \frac{k_p \cdot C_{\text{рад}} \cdot [O_2]}{k_0 \cdot C_{\text{рад}} \cdot C_{\text{рад}}} = \frac{k_p \cdot [O_2]}{k_0 \cdot C_{\text{рад}}}, \quad (19)$$

– в случае реакции свободных радикалов с антиоксидантами:

$$\bar{\gamma} = \frac{k_p \cdot C_{\text{рад}} \cdot [O_2]}{k_x \cdot C_{\text{рад}} \cdot C_x} = \frac{k_p \cdot [O_2]}{k_x \cdot C_x}, \quad (20)$$

где $C_{\text{рад}}$, $[O_2]$ и C_x – концентрации свободных радикалов, молекулярного кислорода в триплетном состоянии и антиоксиданта в реакционной среде соответственно; k_p – константа скорости реакции роста цепи окисления.

При прочих равных условиях скорость цепной реакции окисления прямо пропорциональна величине $\bar{\gamma}$. Уменьшение скорости этой реакции с увеличением концентрации антиоксидантов в средах можно ожидать при условии, что $k_x \cdot C_x > k_0 \cdot C_{\text{рад}}$. При образовании свободных радикалов в реакционных средах в малых количествах эффекта от введения гидрофильных антиоксидантов может и не быть из-за ограниченной растворимости их в гидрофобных средах. В средах, в которых цепные реакции окисления могут проходить с довольно большими скоростями, нельзя считать, что $C_{\text{рад}} \rightarrow 0$. Это вполне допускает, что к уменьшению скоростей цепных реакций окисления (старения) может привести введение в них антиоксидантов, из которых широко известен ресвератрол.

Из уравнения (17) следует, что к уменьшению скорости старения всех компонентов в гидрофобных средах живых систем может привести и понижение скорости инициирования цепной реакции окисления (v_i). Поскольку инициирование этих цепей связано с распадом эндо- и гидроперекисей, образующихся, преимущественно, в результате реакции молекулярного кислорода в возбужденном синглетном состоянии с липидами, то нет иного варианта, как уменьшить v_i в результате тушения синглетного кислорода. Возможность тушения молекулярного кислорода в синглетном состоянии допускает следующее. В газовой фазе при низких давлениях времена жизни синглетного кислорода приблизительно равны 45 мин, в жидких неполярных средах – более 200 мкс, а в воде – всего 2 мкс [60]. Вода является тушителем синглетного кислорода, но, вероятно, есть и более эффективные тушители. Большей эффективностью по сравнению с водой обладают многие йодсодержащие соединения (йодиды), концентрируемые в щитовидной железе [117]. Радиус действия атома йода примерно равен 50 Å, что допускает наибольшую эффективность тушения при концентрациях в гидрофобных средах порядка 10^{-3} моль/л. Еще во времена Альберта Сент-Дьердьи использовали йодистый калий как универсальное лекарство от многих болезней, но механизм его действия долгое время оставался неизвестным [117]. С увеличением атомной массы тушителя увеличивается скорость синглет-триплетных переходов. В этом отношении йодиды представляют собой наиболее приемлемый вариант для ускорения этих переходов еще и потому, что они в достаточно большом количестве находятся в живых организмах, особенно морских. Без йодсодержащих соединений в организме не может происходить его нормальное развитие. Два фактора – наличие воды и йодидов в цитоплазме клеток – позволяют значительно уменьшить скорость старения живых систем. Хрусталики глаз и эритроциты отличаются тем, что у них, по известным причинам, наименьшее содержание воды в клетках. Именно для них характерны и самые короткие жизненные циклы.

Заключение

Все реакции в живых системах можно условно разделить на две большие группы, в которых одновременно происходят как рост энтропии (хаоса), так и ее уменьшение (возрастание порядка) [118]. Только в результате действий этих двух противоположных процессов может сохраняться порядок в них. Уменьшение энтропии возможно только в открытых системах, обусловленное непрерывным поступлением к ним энергоемких соединений, например, глюкозы, окисление которых энергетически сопряжено с синтезом АТФ – универсальным носителем химической энергии. Молекулы АТФ необходимы не только для функционирования живых систем, но и для противодействия старению. Эффективность механизмов, противодействующих старению, различна. Отличие жизненных циклов у них может быть обусловлено разной эффективностью этих механизмов. В этом отношении показательны примеры развития катаракты у крыс и человека. У крыс нет механизмов, противодействующих старению хрусталиков глаз, тогда как у человека они есть, что и определяет различия у них жизненных циклов. Как развитие всех живых систем, так и противодействие их старению непосредственно связано с наличием десатураз в клеточных мембранах. Десатуразы есть у всех одноклеточных организмов, тогда как у многоклеточных – только в некоторых избранных клетках. У первых могут отсутствовать признаки старения из-за бесконечного деления клеток с достаточно большой скоростью, тогда как у вторых бесконечное деление клеток исключено. Управление развитием живых систем предполагает остановку деления клеток после достижения некоторого предельного значения гидростатического давления в них. В случае одноклеточных организмов оно равно атмосферному давлению, тогда как в случае многоклеточных – может быть значительно большим его, но не в десятки раз, как следует из классической кинетической теории переходного состояния [72]. К остановке деления клеток может приводить как отсутствие десатураз в клеточных мембранах, так и падение их активностей до нуля. В отсутствие десатураз в клеточных мембранах исключено создание механизмов противодействия их старению. К образованию хрусталиков глаз как человека, так и крыс приводит деление клеток в эктодерме, но после завершения их развития активность десатураз в них необратимо падает до нуля. В волокнах хрусталиков глаз крыс десатуразы отсутствуют, что исключает противодействие старению, которое заканчивается образованием катаракты. В мембранах волокон хрусталика глаз человека десатуразы есть, что допускает восстановление микровязкости, пока сохраняются в клеточных мембранах липиды с предельными ЖК. Деление клеток в ядре хрусталика отсутствует из-за ингибирования в мембранах АТФаз. Управляемое деление клеток сохраняется только в эпителии, находящемся на передней стенке капсулы, что, с одной стороны, приводит к образованию корки в хрусталиках, а с другой стороны, к удалению центров рассеяния света в хрусталиках за счет увеличения плотности упаковки клеток в капсуле и, соответственно, гидростатического давления. Превышение его выше некоторого критического значения приводит к остановке деления клеток в капсуле. Есть интересное сопоставление. Переход от скачкообразных молекулярных движений к диффузионным с увеличением вязкости среды в итоге вызывает прекращение почти всех химических реакций в средах, тогда как введение десатураз в клеточные мембраны приводит к обратному переходу и снятию запретов на ход химических реакций в них. Без наличия последних исключено существование живых систем.

Список источников

1. Веселовская З.Ф. Катаракта. Киев: Книга плюс, 2002. 208 с.
2. Feng J., Smith D.L., Smith J.B. // J. Biol. Chem. 2000, V. 275, No. 16. P. 11585. DOI: 10.1074/jbc.275.16.11585
3. Майчук Ю.Ф. // Вестник офтальмологии. 1980, Т. 3. С. 59.
4. Мальцев Э.В., Павлюченко К.П. Биологические особенности и заболевания хрусталика. Одесса: Астропринт, 2002. 448 с.
5. Пучковская Н.А. // Офтальмологический журнал. 1983, № 8. С. 449.
6. Рабинович М.Г. Катаракта. М.: Медицина, 1965. 172 с.
7. Buratto L. Extracapsular cataract microsurgery and posterior chamber intraocular lens. Milano: Ophthalmic. Physiol. Opt., 1989. 756 p.
8. Cenedella R.J., Fleschner C.R. // Curr. Eye Res. 1992, V. 11, No. 8. P. 801. DOI: 10.1006/exer.1993.1115.

9. Borchman D., Lamba O.P., Yappert M.C. // *Exp. Eye Res.* 1993, V. 57, No. 2. P. 199. DOI:10.1006/exer.1993.1115.
10. Venkataswamy G., Lepkowski J., Rawilla T. // *Intern. J. Epidemiol.* 1989, V. 18, No. 4. P. 661. DOI: 210.1093/ije/18.supplement_2.s60.
11. Buckhurst P.J., Naroo S.A., Shah S. // *European Ophthalmic Review.* 2010, V. 4, No. 1. P. 82.
12. Малюгин Б.Э. Хирургия катаракты и интраокулярная коррекция на современном этапе развития офтальмологии // *Вестник офтальмологии.* 2014, Т. 130. № 6. С. 80. EDN: THPQUH.
13. Малюгин Б.Э., Тахтаев Ю.В., Морозова Т.А., Поздеева Н.А. // *Офтальмохирургия.* 2010, № 2. С. 24.
14. Паштаев Н.П., Батьков Е.Н. // *Офтальмохирургия.* 2009, № 5. С. 34.
15. Соболев Н.П., Малюгин Б.Э., Покровский Д.Ф., Патахова Х.М. // *Офтальмохирургия.* 2013, № 4. С. 20.
16. Поздеева Н.А., Паштаев Н.П. Искусственная иридо-хрусталиковая диафрагма в хирургическом лечении иридии. Чебоксары: Препринт, 2012. 160 с.
17. Кузнецов С.Л., Узунян Д.Г., Захидов А.Б., Новиков С.В., Селифанов Ю.В. // *Офтальмохирургия.* 2010, № 2. С. 24.
18. Mencucci R., Favuzza E., Voccalini C., Gucquel J.J., Raimondi L. // *BMC Ophthalmol.* 2015, No. 15. P. 5. DOI: 10.1186/1471-2415-15-5.
19. Gutierrez L.G., Rodriguez P., Garcia D.A. // *J. Refract. Surg.* 2013, V. 29, No. 5. P. 360. DOI: 10.3928/1081597X-20130313-03.
20. Федоров С.Н., Линник Л.Ф., Треушников В.М. Эластичный искусственный хрусталик и способ его изготовления. RU патент 2074673. 1995.
21. Федоров С.Н., Линник Л.Ф., Треушников В.М., Викторова Е.А., Караваев А.А. Эластичный искусственный хрусталик глаза. RU патент 2129880. 1999.
22. Треушников В.М., Викторова Е.А. Способ изготовления эластичных искусственных хрусталиков глаза. RU патент 2234417. 2004.
23. Чупров А.Д., Кудрявцев В.К., Кудрявцева Ю.В. // *Вестник офтальмологии.* 2006, № 3. С. 23.
24. Кудрявцева Ю.В., Чупров А.Д., Треушников В.М., Чупров Д.К., Иванова И.П., Цапок П.И. // *Современные технологии в медицине.* 2006, № 3. С. 23.
25. Мирошниченко И.В., Треушников В.М., Чупров А.Д. // *Медицина.* 2019, Т. 7, № 3. С. 1. DOI: 10.29234/2308-9113-2019-7-3-1-36
26. Треушников В.М., Викторова Е.А. // *Современные технологии в медицине.* 2015, Т. 7, № 3. С. 149. DOI: 10.17691/stm2015.7.3.20
27. Чупров А.Д., Треушников В.М., Нотова С.В., Ким С.М., Казакова Т.В., Маршинская О.В. // *Микроэлементы в медицине.* 2020, Т. 21, № 4. С. 53. DOI: 10.19112/2413-6174-2020-21-4-53-59.
28. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рефф М., Робертс К., Уотсон Дж. Молекулярная биология клетки: пер. с англ. Т. 2. М.: Мир, 1994. 540 с.
29. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1981. 575 с.
30. Пятыгин С.С. Электрогенез клеток высшего растения при адаптации к охлаждению. Дисс. д.б.н., Пушкино, 2001.
31. Болдырев А.А., Кяйвярайнес Е.И., Илюха В.А. Биомембранология. Петрозаводск, 2006. 244 с.
32. Чугунов А.О., Полянский А.А., Ефремов Р.Г. // *Природа.* 2012, № 3. С. 3.
33. Маршелл Э. Биофизическая химия. М.: Мир, 1981. 820 с.
34. Мембраны: ионные каналы. Сборник статей под ред. Ю.А. Чизмаджева. М.: Мир, 1981. 320 с.
35. Кол К.С. Нервный импульс (теория и эксперимент). В сборнике «Теоретическая и математическая биология». М.: Мир, 1968. С. 154.
36. Ходжкин А. Нервный импульс. М.: Мир, 1965.
37. Геннис П. Биомембраны: молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1979. 512 с.
38. Singer S.J., Nicolson G.L. // *Science.* 1972, V. 175. P. 720. DOI: 10.1126/science.175.4023.720.
39. Bagatolli L.A., Ipsen J.H., Semonsen A.C. // *Progr. Lipid. Res.* 2010, V. 49. P. 378. DOI: 10.1016/j.plipres.2010.05.001.

40. *Pyrkova D.V., Tarasova N.K., Pyrkov T.V.* // Soft Matter. 2011, V. 7. P. 2569. DOI: 10.1039/C0SM00701C.
41. *Polyansky A.A., Volynsky P.E., Arseniev A.S., Efremov R.G.* // J. Phys. Chem. 2009, V. 113, No. 4. P. 1120. DOI: 10.1021/jp803640e.
42. *Кубо Р.* Статистическая физика. М.: Мир, 1967. 452 с.
43. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
44. *Волькенштейн М.В.* Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. 192 с.
45. *Опритов В.А.* // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 6. С. 33.
46. Биофизика. Под ред. Б.Н. Тарусова и О.П. Кольс. М.: Высшая школа, 1968. 467 с.
47. *Кубасова Н.А., Цатурян А.К.* // Успехи биологической химии. 2011, Т. 51. С. 233. DOI: 10.1134/S0006297911130086.
48. *Бэгшоу К.* Мышечное сокращение. М.: Мир, 1985.
49. *Гусев Н.Б.* // Соросовский образовательный журнал. 2000, № 8. С. 24.
50. *Тихонов А.Н.* // Соросовский образовательный журнал. 1999, № 3. С. 18.
51. *Фердман Д.Л.* Биохимия. М.: Высшая школа, 1966. 643 с.
52. *Пятыгин С.С., Треушников В.М., Опритов В.А., Крауз В.О.* // Физиология растений. 1996, Т. 43. № 1. С. 80.
53. *Треушников В.М., Пятыгин С.С., Опритов В.А., Орлова О.В.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Биология. 2001, Т. 1. № 2. С. 198.
54. *Лось Д.А.* // Успехи биологической химии. 2001, Т. 41. С. 163.
55. *Нобел П.* Физиология растительной клетки (физико-химический подход). М.: Мир, 1973. 288 с.
56. *Антонов В.Ф.* // Соросовский образовательный журнал. 1998, № 10. С. 10.
57. *Антонов В.Ф., Смирнов Е.Ю., Шевченко Е.В.* Липидные мембраны при фазовых превращениях мембранных липидов. М.: Наука, 1992. 123 с.
58. *Харакоз Д.П.* // Успехи биологической химии. 2001, Т. 41. С. 333.
59. *Волькенштейн М.В.* Молекулы и жизнь. М.: Наука, 1965. 504 с.
60. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
61. *Шляпинтох В.Я.* Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
62. *Эмануэль Н.М.* // Успехи химии. 1979, Т. 48. № 12. С. 2113. DOI: 10.1070/RC1979v048n12ABEH002434.
63. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Химия, 1988. 368 с.
64. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 585 с.
65. *Вудворт Р., Хофман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 207 с.
66. *Лер Р., Марчанд А.* Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976. 180 с.
67. *Аветисов С.Э.* Способ моделирования возрастной катаракты. RU патент 2336574. 2007.
68. *Чупров А.Д., Треушников В.М., Нотова С.В., Ким С.В., Маршинская О.В., Казакова Т.В.* // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2020, Т. 6. DOI: 10.29296/25877313-2020-08-07.
69. *Кулапина О.И., Киричук В.Ф., Утц Е.Г., Кулапина Е.Г., Зайцева И.А.* // Критические технологии. Мембраны. 2005, Т. 25. № 1. С. 1.
70. *Горошинская И.А., Голотина Л.Ю., Горло Е.И., Ровда Т.А., Бордюшков Ю.Н.* // Вопросы медицинской химии. 2009, № 1. С. 1.
71. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.В. Равделя. Л.: Химия, 1967. 182 с.
72. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
73. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
74. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных реакций. М.: Высшая школа, 1978. 367 с.
75. *Treushnikov V.M., Chesnokov S.A.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2008, V. 196, No. 2-3. P. 201. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.07.030.

76. Треушников В.М., Пятыгин С.С., Опритов В.А. // Биологические мембраны. 1991, Т. 8, № 10. С. 1093-1098.
77. Волгунов Д.Г., Есин С.А., Зеленцова Н.В., Петров С.Г., Треушников В.М. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1987, Т. 32, № 2. С. 87.
78. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1988, Т. 33, № 2. С. 146.
79. Treushnikov V.M., Pyatygin S.S., Oprytov V.A. // Membrane and Cell Biology. 1995, V. 8, No. 4. P. 435.
80. Треушников В.М., Тепенева Т.В., Семчиков Ю.Д., Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М. // Докл. АН СССР. 1986, Т. 287, № 3. С. 685.
81. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.1. М.: Мир, 1967. 498 с.
82. Треушников В.М., Померанцева Л.Л., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1983. Т. 25, № 5. С. 327.
83. Треушников В.М., Зуева Т.А., Есин С.А., Олейник А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1990, Т. 34, № 3. С. 167.
84. Треушников В.М., Тепенева Т.В., Олейник А.В., Сорин Е.Л., Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. Серия А. 1986, Т. 28, № 10. С. 2129.
85. Олейник А.В., Зеленцова Н.В., Треушников В.М., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. Серия А. 1984. Т. 26, № 4. С. 769.
86. Треушников В.М., Тепенева Т.В., Олейник А.В. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1983. Т. 25, № 9. С. 638.
87. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
88. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
89. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986. 245 с.
90. Методы исследований быстрых реакций. Под ред. Г. Хеммиса. М.: Мир, 1977. 716 с.
91. Метод спиновых меток. Теория и применение. Под ред. Л. Берлинера. М.: Мир, 1979. 639 с.
92. Барашков И.И., Бермешев М.В., Вассерман А.М., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Серия А. 2015. Т. 57, № 3. С. 224.
93. Треушников В.М., Есин С.А., Зуева Т.А., Семчиков Ю.Д., Янин А.М., Семенова О.М. // Высокомолек. соед. Серия А. 1995. Т. 37, № 12. С. 1973.
94. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2008. 366 с.
95. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 243 с.
96. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 298 с.
97. Треушников В.М., Янин А.М. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1987. Т. 31, № 3. С. 167.
98. Треушников В.М., Янин А.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1988. Т. 32, № 1. С. 25.
99. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1987. Т. 32, № 4. С. 308.
100. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 374 с.
101. Берлин А.А., Королев Г.Ф., Кефели Т.Я., Севергин Я.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 238 с.
102. Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002. 264 с.
103. Берлин А.А. Избранные труды. Воспоминания современников. М.: Химия, 2002. 362 с.
104. Биосовместимые материалы. Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. М.: Медицинское информационное агенство, 2011. 540 с.
105. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.

106. Molodnyakov S.P., Treushnikov V.V., Treushnikov V.M., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P., Shenina M.E., Shushunov A.N., Kruglov A.V., Semenov V.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2014, V. 87, No. 3. P. 331. DOI: 10.1134/S1070427214030148
107. Garanin R., Pavlov G.A., Suslov N.A., Treushnikov V.M., Treushnikov V.V., Zhidkov N.V. // J. Instrumentation. 2015. V. 10, No. 4. P. 1 (P04011). DOI: 10.1088/1748-0221/10/04/P04011.
108. Klapshina L.G., Douglas W.E., Grigoryev I.S. et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19, No. 22. P. 3668. DOI: 10.1039/B821667C.
109. Треушников В.М., Молодняков С.П., Семенов В.В. // Микроэлектроника. 2018. Т. 47, № 1. С. 56-71. DOI: 10.7868/S0544126918010064.
110. Треушников В.М., Треушников В.В., Семенов В.В. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50, № 4. С. 243. DOI: 10.31857/S0544126921030091.
111. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. М.: Наука, 1975. 592 с.
112. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 66. DOI: 10.1070/RC2007v076n01ABEH003629.
113. Корсакова Н.В. Возрастная катаракта: современные аспекты патогенеза. Чебоксары: ГУП «Чувашия», 2010. 88 с.
114. Vasavada A.R., Raj S.M., Shah A., Shah G. Vasavada V. // J. Cataract. Refract. Surg. 2011. V. 7, No. 6. P. 1050. DOI: 10.1016/j.jcrs.2010.12.060.
115. Nixon D.R., Woodcock M.G. // J. Cataract. Refract. Surg. 2010. V. 36, No. 6. P. 929. DOI: 10.1016/j.jcrs.2009.12.040.
116. Kelly G.A. // Altern. Med. Rev. 2010. V. 15, No. 3. P. 245. PMID: 21155626.
117. Сент-Дьердьи А. Биоэнергетика. М.: Физико-математическая литература, 1960. 155 с.
118. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.

Треушников Валерий Михайлович – директор, ООО «Предприятие Репер-НН», Нижний Новгород, Россия. E-mail: reper-nn@mail.ru

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

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2023 г.

The article was submitted 28 September 2023.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ Fe (III)

Д.С. Толстогузов, Д.А. Жеребцов[✉], А.М. Тарасов, М.А. Паладий
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия
[✉] zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov_da@yahoo.com

Аннотация. В статье рассматриваются основные способы получения углеродных композитных наноматериалов и выделяется метод термолитиза как один из основных методов. Для понимания сущности процессов термического разложения как метода синтеза углеродных наноматериалов были рассмотрены ароматические карбоксилаты железа (III). Это 8-гидроксихинолилат, бензоат, салицилат, фталат, п-аминобензоат железа (III). В статье подробно рассматривается методика синтеза этих карбоксилатов железа (III) в простых условиях. Процесс термического разложения проводился в двух средах (воздушная как окислительная и аргоновая как нейтральная) для сравнения получаемых продуктов. Для подробного изучения процессов разложения карбоксилатов железа (III) использовались методы термического анализа (ТГ и ДСК) на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 Jupiter. Для изучения морфологии и состава продуктов применялись методы рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного микроанализа. Использовались приборы: рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV и сканирующий электронный микроскоп с приставкой элементного микроанализа Jeol JSM-7001F. По полученным результатам были рассчитаны предполагаемые формулы исходных карбоксилатов железа (III). Также были предложены механизмы процессов, протекающих при термическом разложении ароматических карбоксилатов железа (III). Для более точного определения состава продуктов синтеза карбоксилатов железа (III) и более точного описания процессов термического разложения этих солей также были подвергнуты термическому разложению и соответствующие ароматические карбоновые кислоты. В приложении к статье находятся данные для более точной интерпретации результатов и более подробного описания процессов термического разложения.

Ключевые слова: карбоксилаты железа, карбонизация, термический анализ, продукты термолитиза

Для цитирования: Получение порошковых углеродных композитных наноматериалов термическим разложением ароматических карбоксилатов Fe (III) / Д.С. Толстогузов, Д.А. Жеребцов, А.М. Тарасов, М.А. Паладий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 188–198. DOI: 10.14529/chem240113

Original article
DOI: 10.14529/chem240113

SYNTHESIS OF POWDERED CARBON COMPOSITE NANOMATERIALS BY THERMAL DECOMPOSITION OF Fe(III) AROMATIC CARBOXYLATES

D.S. Tolstoguzov, D.A. Zherebtsov[✉], A.M. Tarasov, M.A. Paladiy
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov_da@yahoo.com

Abstract. The article discusses the principal methods for obtaining carbon composite nanomaterials and highlights the thermolysis method as one of them. In order to understand the essence of thermal decomposition processes as a method for synthesis of carbon nanomaterials, aromatic iron(III) carboxylates have been considered. These are iron(III) 8-hydroxyquinolinate, benzoate, salicylate,

phthalate, and p-aminobenzoate. The article discusses the procedure for the synthesis of these iron(III) carboxylates under standard conditions in detail. The thermal decomposition process was carried out in two media (air as oxidizing one and argon as neutral one) to compare the obtained products. For a detailed study of the processes of decomposition of iron(III) carboxylates, the thermal analysis methods (TG and DSC) were used on a Netzsch 449 Jupiter synchronous thermal analyzer. In order to study the morphology and composition of the products, X-ray phase analysis, optical and scanning electron microscopy, as well as X-ray fluorescence microanalysis were used. We used a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer and a scanning electron microscope with a Jeol JSM-7001F elemental microanalysis attachment. Based on the obtained results, the expected formulas of the initial iron(III) carboxylates were calculated. The mechanisms of the processes occurring during the thermal decomposition of iron(III) aromatic carboxylates were also proposed. For a more accurate determination of the composition of the synthesized iron(III) carboxylates and a more appropriate description of the processes of thermal decomposition of these salts, the corresponding aromatic carboxylic acids were also subjected to thermal decomposition. The appendix to the article contains the data for a more accurate interpretation of the results and a more detailed description of the thermal decomposition processes.

Keywords: iron carboxylates, carbonization, thermal analysis, thermolysis products

For citation: Tolstoguzov D.S., Zherebtsov D.A., Tarasov A.M., Paladiy M.A. Synthesis of powdered carbon composite nanomaterials by thermal decomposition of Fe(III) aromatic carboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):188–198. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240113

Введение

Известны несколько методов синтеза углеродных наноматериалов. Это термические методы [1, 5–9], CVD [2–4, 6], плазмохимический [6], электродуговые [4] и др. К направлению термических методов относят пиролиз и карбонизацию. Как можно заметить, термические методы остаются одними из основных для получения ряда материалов. Применяют углеродные наноматериалы в очистке сточных вод [1, 6], электрохимических приложениях [2], как катализаторы [6].

В работе [10] исследуются методы синтеза карбоксилатов железа и наночастиц окислов Fe при пиролизе полученных карбоксилатов. При разложении солей [11–16] образуются оксиды Fe либо элементное Fe. При этом для данных солей была достаточной для разложения температура ниже 600 °С. Авторы [17] исследуют процессы термического разложения различных оксалатов металлов, в том числе Fe⁺² и Fe⁺³, в атмосфере азота и кислорода при нагреве до 800 °С.

Рассматривая термограммы карбоксилатов железа [20–28], можно выделить следующие моменты. Основным продуктом термического разложения карбоксилатов Fe является Fe₂O₃ [20–22, 26–28] в разных температурных интервалах. В работах [23–25] получают металлические наночастицы Fe, Ni, Cu методом термического разложения соответствующих карбоксилатов. В результате образуются частицы металлов размерами до 10 нм, образующие кластеры (агломераты) размером до нескольких микрон. В работах [29–33] показаны особенности термического разложения ароматических карбоновых кислот. Эти сведения важны при интерпретации термограмм соответствующих солей.

Целью данной работы является интерпретация процессов (и соответствующих температур, тепловых эффектов и изменений массы) при термолизе пяти органических солей железа, а также определение морфологии и структуры нанокompозитов, образующихся при их термолизе в аргоне.

Экспериментальная часть

Для проведения работы были синтезированы ароматические карбоксилаты (салицилаты, бензоаты, 8-гидроксихинолинаты, фталаты, п-аминобензоаты) железа (III) по методике [18, 19]. Для синтеза использовались химически чистые FeCl₃·9H₂O, салицилат и бензоат Na, 8-гидроксихинолин, фталевая и п-аминобензойная кислоты, NaOH. В качестве растворителей использовали вода и 1,4-диоксан. Соли переходных металлов и NaOH растворяли в воде, а кислоты растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °С. Растворы NaOH и кислоты смешивали в стехиометрическом соотношении для получения однозамещенного карбоксилата натрия. Салицилат и бензоат натрия растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °С. Выход продукта реакций составлял 70–90 %. Реакции протекали мгновенно, растворы карбоксилатов железа (III)

окрашивались в красно-бурый цвет. В течение нескольких суток происходило испарение растворителя при комнатной температуре. Затем полученные продукты перекристаллизовывали из горячего 1,4-диоксана для очистки от NaCl.

Полученные карбоксилаты были исследованы на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter. Предварительно была произведена оценка чистоты полученных соединений методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре Oxford INCA X-max 80, а также методом рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. Термическое исследование проводилось в корундовом тигле при нагревании образцов массой от 10 до 15 мг в интервале температур от 30 до 900 °С в двух вариантах атмосферы в печи термоанализатора: воздух и Ar. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. После термолитиза солей фазовый состав продуктов их разложения изучался методом рентгенофазового анализа, морфология металлооксидных фаз – методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM-7001F, а их состав – на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре Oxford INCA X-max 80.

Результаты и обсуждения

Анализ химического состава карбоксилатов выявил в них незначительную примесь NaCl, которая не превышала 1 масс. %. Термический анализ карбоксилатов Fe(III) подробно рассмотрен на термограмме разложения фталата Fe(III) (рис. 1, 2). Проведен подробный анализ термического разложения фталата железа (III) в интервале температур от 25 °С до 900 °С в атмосфере аргона и воздуха.

Процессы разложения соли протекают в шесть этапов в атмосфере аргона (Ar) и в четыре ступени в атмосфере воздуха (воздух). В процессе термического разложения в случаях (Ar) и (воздух) в интервале температур от 60 до 205 °С происходит потеря массы образца величиной 19,88 % (Ar) и 19,04 % (O₂) (по кривой ТГ) при дегидратации примеси фталевой кислоты.

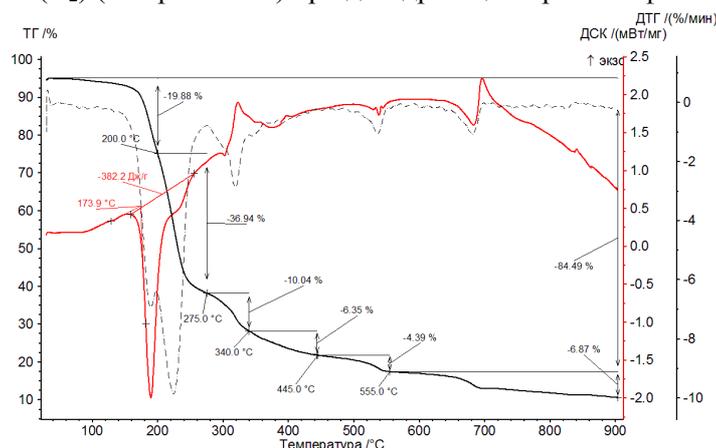


Рис. 1. Диаграмма ТГ-ДСК термического распада фталата железа (III) при нагревании образца в атмосфере Ar

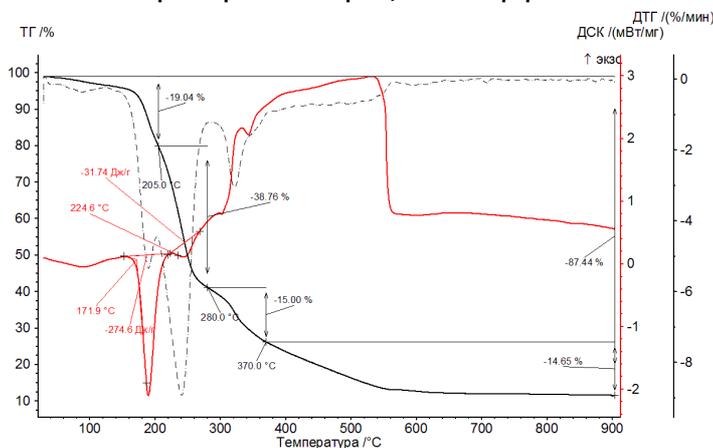


Рис. 2. Диаграмма ТГ-ДСК термического распада фталата железа (III) при нагревании образца в атмосфере воздуха

Визуальный осмотр и электронная микроскопия не выявили признаков плавления в образовавшихся продуктах. Тем не менее, сходство в первых двух этапах позволяет предполагать, что они относятся к примеси чистой фталевой кислоты и происходящим с ней процессам.

Плавление *o*-фталевой кислоты при быстром нагревании происходит при 200–211 °С, особенности её поведения при термическом разложении описаны в [34–36]. Дегидратация кислоты должна сопровождаться потерей лишь 10,83 масс. %, но наблюдаемая потеря в три раза выше, что позволяет предполагать испарение не только молекул воды, но и её ассоциатов с молекулами кислоты или ангидрида.

На второй ступени наблюдается потеря массы образца величиной 36,94 % (Ar) и 38,76 % (воздух) от исходной массы при температурах 200–275 °С (Ar) и 205–280 °С (воздух).

На последующих ступенях происходит дальнейшее снижение массы. Выше 300 °С в атмосфере воздуха происходит горение образца до температуры 600 °С. К этому моменту сгорание образца заканчивается, поэтому продуктом является Fe₂O₃. В атмосфере аргона потеря массы при нагреве продолжается до 900 °С.

Общая потеря массы образца составляет 84,94 % (Ar) и 87,44 % (воздух) от исходной массы образца. Можно предположить, что протекающие процессы очень схожи, поэтому схожими будут и продукты термического распада.

Однако по результатам рентгенофазового анализа основными твёрдыми продуктами термического распада этой соли являются Fe₃C (87 %) и Fe (3 %) для случая (Ar) и смесь Fe₂O₃ (90 %) + Fe₃O₄ (10 %) для случая (воздух). Дифрактограммы твёрдых продуктов термоллиза фталата Fe(III) представлены на рис. 3, 4.

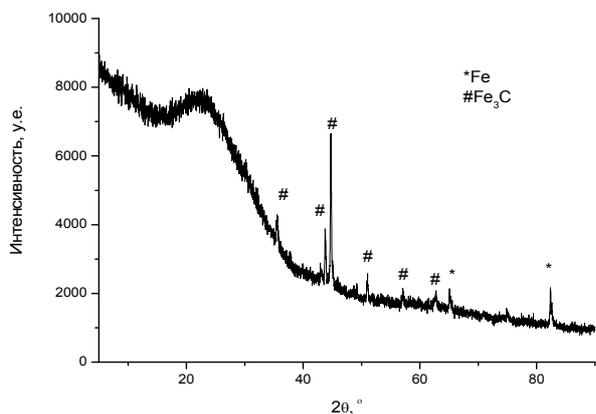


Рис. 3. Дифрактограмма твёрдых продуктов термического распада фталата Fe (III) при 900 °С в Ar

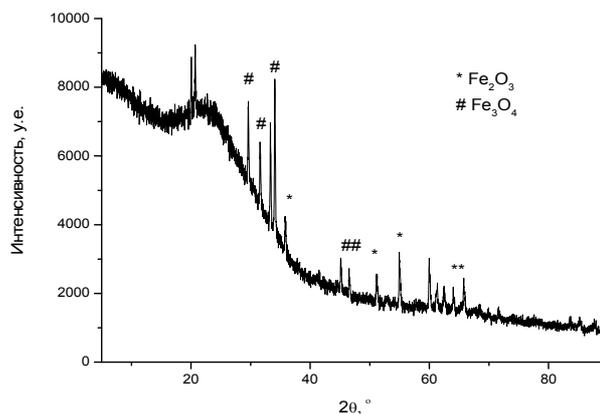


Рис. 4. Дифрактограмма твёрдых продуктов термического распада фталата Fe (III) при 900 °С на воздухе

Методом сканирующей электронной микроскопии был проведён анализ продуктов термоллиза фталата железа (III) (рис. 5, 6).

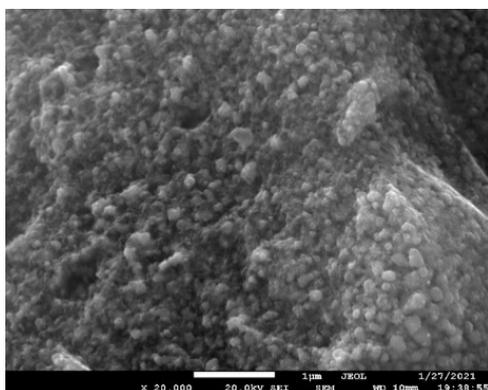


Рис. 5. Изображение продуктов термоллиза фталата железа (III) после разложения при 900 °С (x20000) в аргоне

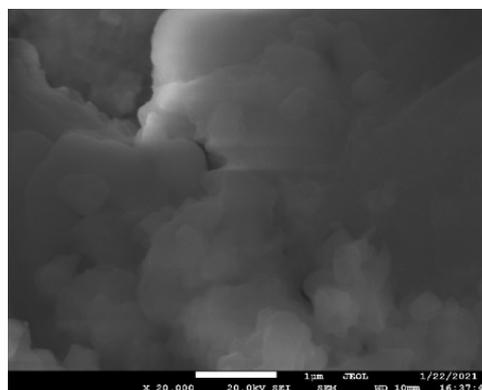


Рис. 6. Изображение продуктов термоллиза фталата железа (III) после разложения при 900 °С (x20000) на воздухе

Как видно по микрофотографиям, частицы твёрдых продуктов термоллиза фталата железа (III) на воздухе крупнее частиц продуктов термоллиза в аргоне. В аргоне образовавшиеся частицы имеют сферическую форму и размер 20–200 нм. В случае разложения на воздухе размер частиц составлял 0,4–4 мкм.

По измеренным массовым долям образующегося на воздухе оксида железа можно предложить несколько вариантов формул исходного соединения (табл. 1). Вариант $Fe_2(OH)_2(Phthal)(HPhthal)_2$ ближе других к наблюдаемым потерям массы, если учесть эффекты, внесенные примесью свободной кислоты. Остаток Fe_2O_3 составляет 12,56 масс. % (см. рис. 2), что соответствует 15 масс. % Fe_2O_3 для чистого образца соли, если учитывать разбавление фталевой кислотой на 19–20 масс. %.

Таблица 1

Гипотетические формулы полученного фталата железа

Величина	$Fe(HPhthal)_3$	$FeO(HPhthal)$	$Fe_2(OH)_2(Phthal)(HPhthal)_2$
Молярная масса соли, г/моль	467	237	640
% H_2O в виде OH-групп	0	0	5,31
Число молекул воды	0	0	0
% Fe_2O_3	14,52	33,76	25,00

На рис. 7–16 приведены термограммы ароматических карбоксилатов Fe (III).

В табл. 2 указаны процессы термического разложения перечисленных солей и характеристика продуктов термоллиза в двух атмосферах.

Таблица 2

Анализ кривых ТГ-ДСК термического разложения ароматических карбоксилатов железа (III)

Соли	Характеристика продуктов термоллиза (твёрдый остаток)		Описание термического разложения	
	Состав остатка и размер зерна металлосодержащего компонента в остатке		Количество ступеней на кривой ТГ-ДСК, температурные интервалы процесса термоллиза	
	воздух	Ar	воздух	Ar
1	2	3	4	5
8-гидрокси-хинолинат железа (III) $Fe_2O(OH)(8OHQ)_3$	100 % Fe_2O_3 . ОКР частиц Fe_2O_3 : 34 нм. Размер частиц: 0,8–5 мкм	60 % Fe_3C , 10 % FeO , 30 % Fe_3O_4 , ОКР частиц Fe_3C : 39 нм. ОКР частиц FeO : 10 нм. ОКР частиц Fe_3O_4 : 2 нм. Размер частиц: 0,2–2 мкм	6 ступеней. Потеря 8-гидроксихинолина при 100–305 °С, потеря массы 6,08 %. В интервале температур 369–435 °С происходит окисление образца. Общая потеря массы 71,8 %	5 ступеней. Потеря 8-гидроксихинолина при 100–250 °С, потеря массы 5,27 %. При 327 °С происходит плавление образца. Общая потеря массы 46,32 %
Бензоат железа (III) $Fe_2O(benz)_4$	100 % Fe_2O_3 ОКР частиц: 20 нм. Размер частиц: 0,2–1,0 мкм	23 % Fe, 77 % углерода. ОКР частиц Fe: 38 нм. Размер частиц: 30–600 нм	7 ступеней. Испарение бензойной кислоты при 60–140 °С с потерей массы в 4,93 %. К окончанию разложения при 690 °С образуется Fe_2O_3 . Общая потеря массы 79,96 %	7 ступеней. Испарение бензойной кислоты при 80–135 °С с потерей массы в 4,87 %. При разложении 500–900 °С образуется Fe. Общая потеря массы в 63,96 %

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
Фталат железа (III) $Fe_2(OH)_2(Phthal)$ $(HPhthal)_2$	87 % Fe_3C , 3 % Fe. ОКР частиц: 4 нм. Размер частиц: 0,4–4 мкм.	90 % Fe_2O_3 , 10 % Fe_3O_4 . ОКР частиц Fe_2O_3 : 30 нм, ОКР частиц Fe_3O_4 : 90 нм. Размер частиц: 20–200 нм	4 ступени. Испарение фталевой кислоты при 100–204 °С с потерей массы 18,56 %. Свыше 600 °С потери массы нет, образовались оксиды Fe. Общая потеря массы в 87,44 %	5 ступеней. Испарение фталевой кислоты 100–198 °С с потерей массы в 18,63 %. Общая потеря массы в 84,43 %
Салицилат железа (III) $Fe_2O(OH)(HSal)_3$	100 % Fe_2O_3 . ОКР частиц: 40 нм. Размер частиц: 0,1–0,8 мкм.	61 % Fe_3C , 22 % Fe, 17 % Fe_3O_4 . ОКР частиц Fe_3C : 27 нм, ОКР частиц Fe: 40 нм, ОКР частиц Fe_3O_4 : 15 нм Размер частиц: 40–400 нм	5 ступеней. Испарение салициловой кислоты при 100–180 °С. Потеря массы 65,28 %. Общая потеря массы в 73,27 %	4 ступени. Испарение салициловой кислоты при 100–180 °С. Потеря массы 6,83 %. Общая потеря массы 78,42 %
<i>p</i> -аминобензоат железа (III) безводный $Fe_2O(OH)_2(pAB)_2$	80 % Fe_3O_4 , 10 % Fe_3C 10 % FeO ОКР частиц Fe_3O_4 : 15 нм. ОКР частиц Fe_3C : 15 нм ОКР частиц FeO: 20 нм Размер частиц: 30–120 нм	90 % Fe_3C . ОКР частиц: 20 нм. Размер частиц: 120–600 нм	5 ступеней. Испарение <i>p</i> -аминобензойной кислоты при 60–185 °С, потеря массы в 10,21 %. Общая потеря массы в 65,46 %	4 ступени. Испарение <i>p</i> -аминобензойной кислоты при 60–185 °С, потеря массы в 9,98 %. Общая потеря массы в 67,31 %

Количество ступеней термического разложения, исходя из данных табл. 2, не зависит от характера газовой атмосферы над образцом. Для каждой соли можно выделить повторяемость в числе ступеней разложения. Получается, что на процесс термолиза карбоксилатов Fe(III) влияет только строение органического аниона, в данном случае, заместителей в бензольном кольце.

При дальнейшем нагревании некоторые образцы (кроме фталата железа (III)) плавятся в интервале температур от 200 до 400 °С. Также для некоторых образцов (фталата железа (III)) была характерна полимеризация из расплава в интервале температур от 300 до 400 °С. При дальнейшем нагреве происходил пиролиз с образованием аморфного углерода и формированием оксидов железа и карбида железа (в атмосфере Ar) либо полное окисление твёрдого остатка (в атмосфере воздуха) с образованием оксидов железа и карбида железа.

Как можно наблюдать, для каждой соли характерны одинаковые процессы при термолизе в разных атмосферах. Для карбоксилатов Fe, разлагавшихся в атмосфере воздуха, на кривой ДСК наблюдается процесс окисления. Он отображен в виде возрастания и убывания функции (трапециевидальная форма) отклика на кривой ДСК в интервале температур в среднем от 300 до 700 °С.

Высокая общая потеря массы от 50 до 80 % указывает на постепенное разложение до аморфного углерода и потерю части металлсодержащих твёрдых продуктов вследствие их улетучивания. При сравнении общих потерь масс видно, что на воздухе потеря массы выше, чем в аргоне для 8-гидроксихинолината, фталата и бензоата железа (III). Это означает, что наличие окислительной атмосферы ускоряет разложение кислотных остатков до простых летучих продуктов (CO_2 , CO, H_2O). В атмосфере аргона же происходит постепенный распад с выделением более сложных газообразных продуктов термолиза.

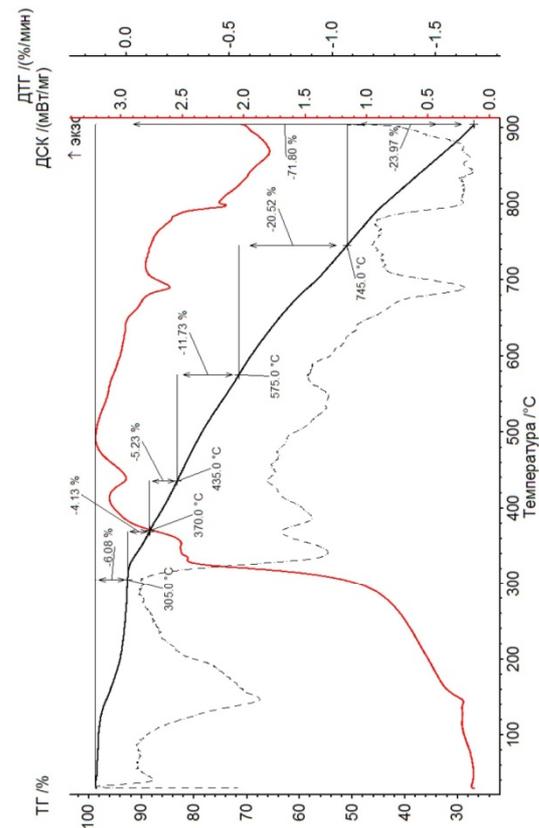


Рис. 8. Термограмма 8-гидроксихинолината железа (III) в атмосфере воздуха

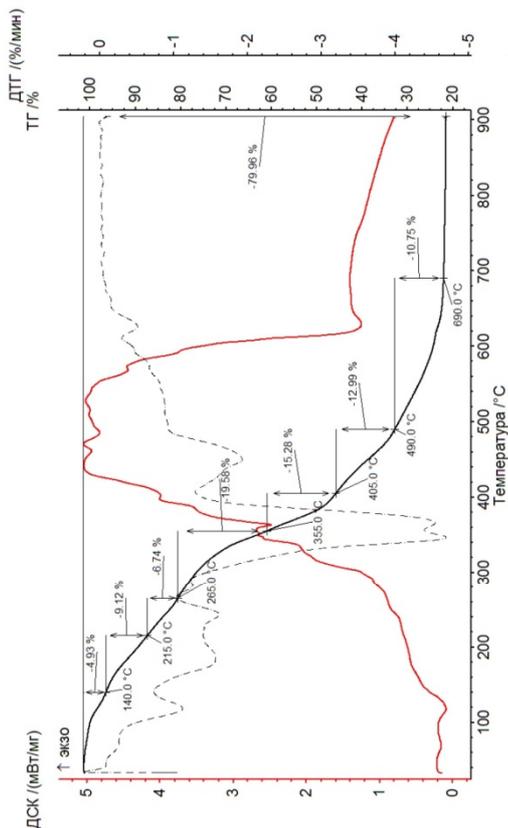


Рис. 10. Термограмма бензоата железа (III) в атмосфере воздуха

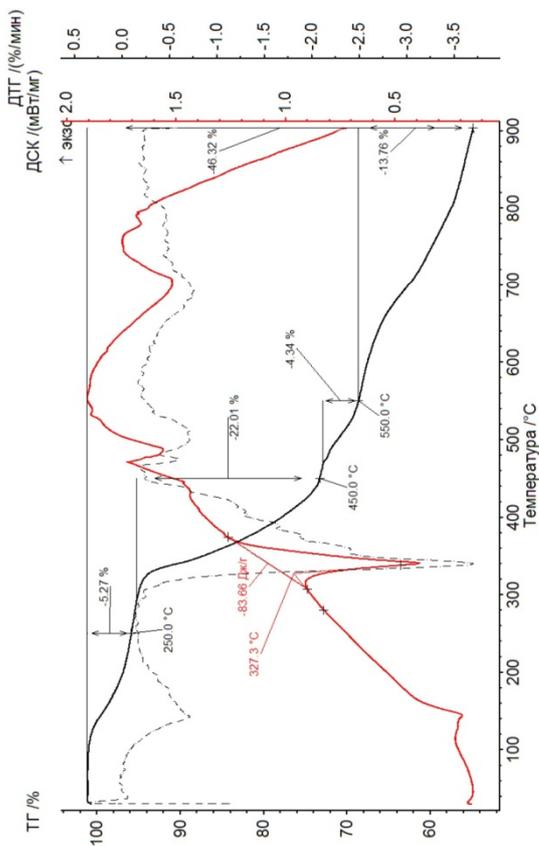


Рис. 7. Термограмма 8-гидроксихинолината железа (III) в атмосфере Ar

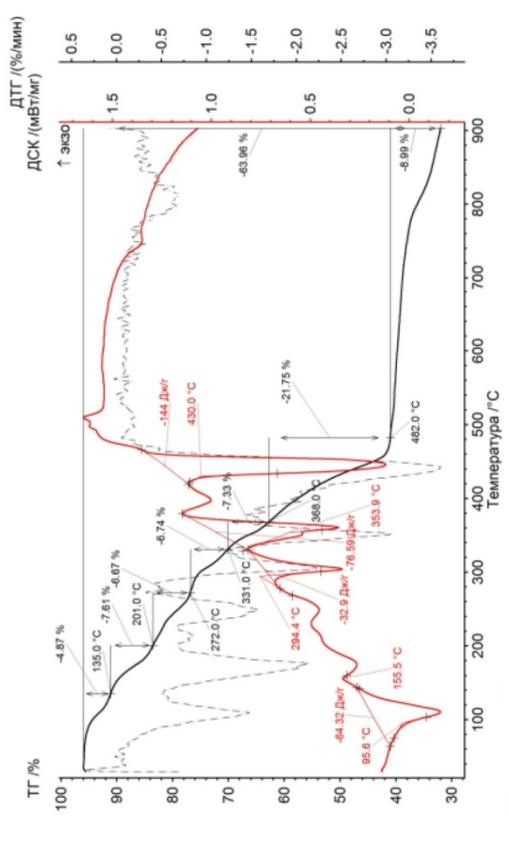


Рис. 9. Термограмма бензоата железа (III) в атмосфере Ar

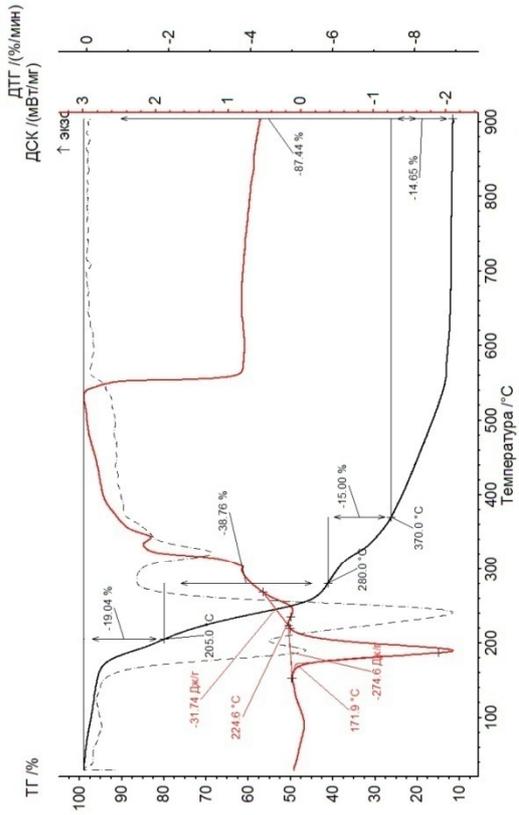


Рис. 12. Термограмма фталата железа (III) в атмосфере воздуха

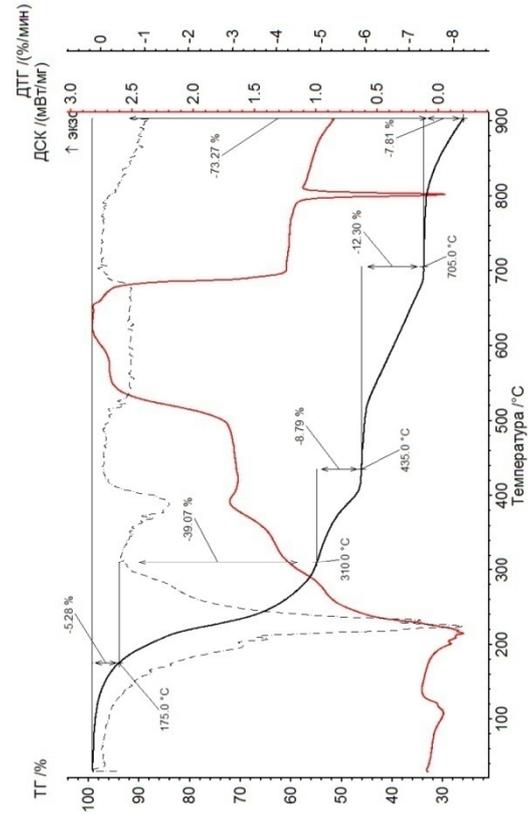


Рис. 14. Термограмма салицилата железа (III) в атмосфере воздуха

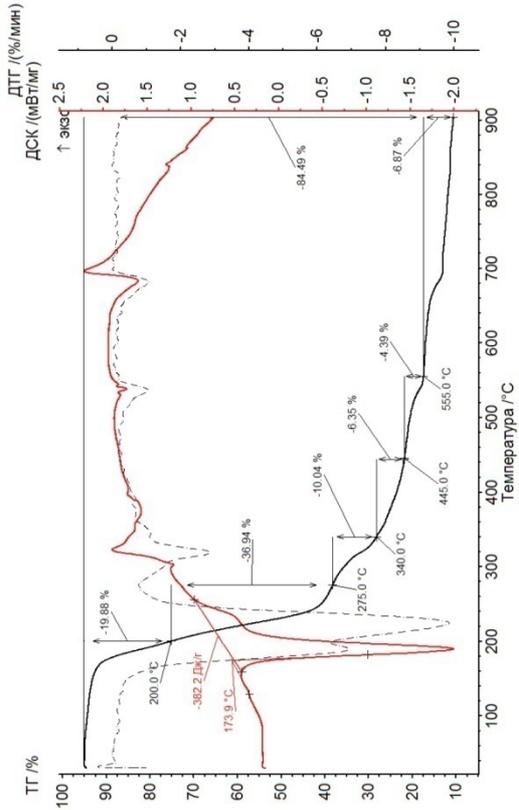


Рис. 11. Термограмма фталата железа (III) в атмосфере Ar

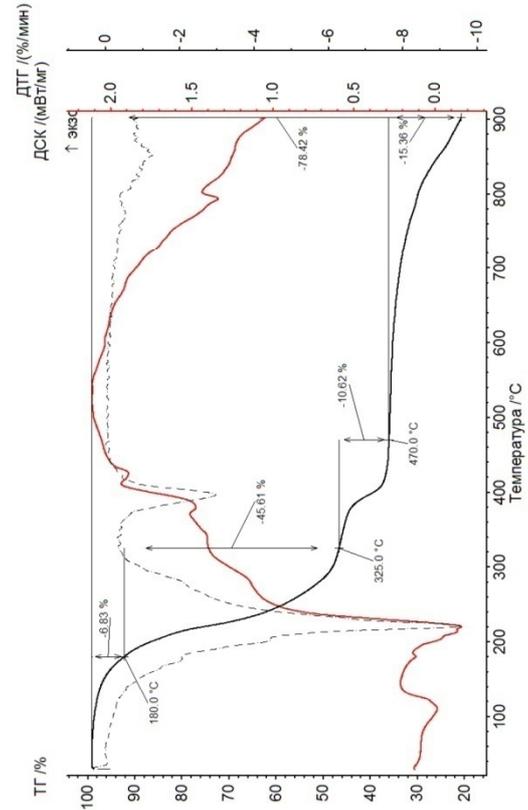


Рис. 13. Термограмма салицилата железа (III) в атмосфере Ar

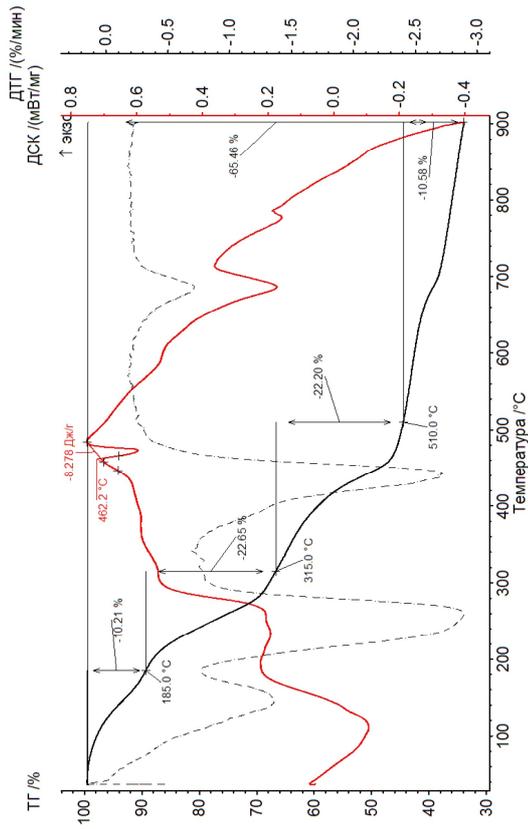


Рис. 16. Термограмма л-аминобензоата железа (III) в атмосфере воздуха

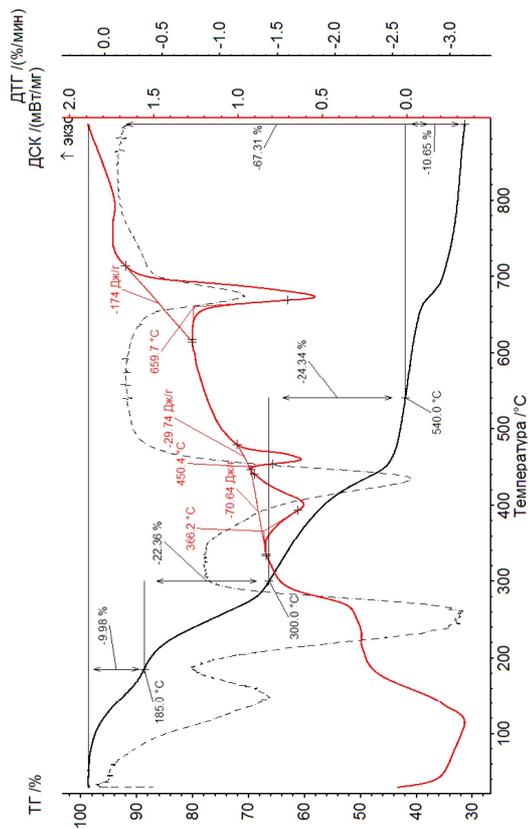


Рис. 15. Термограмма л-аминобензоата железа (III) в атмосфере Ar

В результате термического разложения карбоксилатов Fe (III) основными твёрдыми продуктами являются оксиды и карбиды железа и углерод. Причём углерод в продуктах характерен для разложения в атмосфере аргона, так как атмосфера является нейтральной и происходит пиролиз солей. Кислород остаётся от аниона соли и входит в состав оксидов железа.

Согласно исследованию морфологии продуктов термолитиза можно заключить, что размер образующихся кристаллических частиц доходил до 5 мкм. При этом размер области когерентного рассеяния был значительно меньше и находился в нанометровой размерности. Анализируя морфологию твёрдых продуктов термолитиза, можно заметить, что зернистость и форма твёрдых продуктов термолитиза зависит не от атмосферы термолитиза, а от кислотного остатка. В случае с $Fe_2O(benz)_4$ в Ag частицы Fe приняли сферическую форму, в остальных случаях подобного не произошло.

Заключение

В результате анализа термического разложения рассмотренных карбоксилатов железа (III) были выявлены следующие закономерности. Во-первых, общая потеря массы на воздухе выше, чем в аргоне при термолитизе соли для некоторых солей. Во-вторых, число ступеней разложения зависит от природы ароматического карбоксилатного остатка соли. В-третьих, основные пики на кривых ДСК для одной соли в разных атмосферах повторяются. Небольшое различие наблюдается в температурах и энтальпии происходящих на рассматриваемых этапах процессов. Это свидетельствует о схожести протекающего термолитиза независимо от атмосферы, в которой происходит разложение. В-четвёртых, состав продуктов разложения схож для термолитиза в обоих условиях. Так, во многих случаях продуктами были оксиды железа и карбид железа. Это значит, что кислород от кислотного остатка прочно связан с атомом железа и вместе с железом остаётся в твёрдых продуктах совместно с аморфным углеродом и продуктами восстановления Fe_2O_3 . Образовавшиеся частицы твёрдых продуктов в матрице из аморфного углерода обладают наноразмерами и, обладая подвижностью при высокой температуре, агломерировали до более крупных частиц.

Список источников

1. *Le V.T., Doan V.D., Tran V.A. et al.* // Materials Research Bulletin. 2020. V. 129. P. 110913. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.110913.
2. *Ferial G., May A., Robiah Y., Raja N.O.* // Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials. 2019. P. 1. DOI: 10.1016/B978-0-12-815757-2.00001-2.
3. *Ali M., Li Y., Song B., Yudong H.* // Journal of Nanomaterials. 2011. P. 1. DOI: 10.1155/2011/685081.
4. *Yehia M.M., Ihsanullah A.S., Tareq Al-Ansari* // A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method / Materials. 2018. V. 11. P. 822. DOI: 10.3390/ma11050822.
5. *Temidayo O.A.* // Bioinorganic Chemistry and Applications. 2018. P. 1. DOI: 10.1155/2018/9354708.
6. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474. DOI: 10.1070/RC2007v076n05ABEH003674.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* // Успехи химии. Т. 80, № 3. С. 272. DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
8. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* // Российский химический журнал. 2009. Т. 53, № 1. С. 140.
9. *Yan J., Wang H., Jin B., Zeng M.* // Journal of Solid State Chemistry. 2021. V. 297. P. 122060. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122060.
10. *Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L.* // Chemical Communication. 2004. P. 2306. DOI: 10.1039/B409601K.
11. *Siqueira A.P.C., Ionashiro E.Y., Bannach G., De Souza A.R. et al.* // Thermochemica Acta. 2021. V. 698. P. 178892. DOI: 10.1016/j.tca.2021.178892.
12. *Muraishi K., Takano T., Nagase K., Tanaka N.* // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1981. V. 43, No. 10. P. 2293. DOI: 10.1016/0022-1902(81)80252-7.
13. *Davis R., Schultz H.P.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27, No. 3. P. 854. DOI: 10.1021/jo01050a039.
14. *Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Буравцев В.Н., Имшенник В.К. и др.* // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. С. 257.
15. *Sileo E.E., Morando P.I., Baumgartner W.C., Bless M.A.* // Thermodynamica Acta. 1991. V. 184. P. 295. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80031-d.

16. *Sánchez N.M., Klerk A. de* // *Thermochimica Acta*. 2018. V. 662. P. 23. DOI: 10.1016/j.tca.2018.01.015.
17. *Dollimore D., Griffiths D. L.* // *Journal of Thermal Analysis*. 1970. V. 2. P. 229.
18. *Фейизоглу А., Алтун О., Фиринци А., Туркы-Алмаз М.* // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2003. № 3. С. 58.
19. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 270. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003682.
20. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Jamwal H.S.* // *Thermochimica Acta*. 1983. V. 69. P. 367. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80343-8.
21. *Gorinchoy V., Shova S., Melnic E., Kravtsov V. et al.* // *Chem. J. Mold*. 2013. V. 8, No. 2. P. 83. DOI: 10.19261/cjm.2013.08(2).10.
22. *Gorinchoy V., Zubareva V., Melnic E., Kravtsov V.* // *Chem. J. Mold. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2018. V. 13, No. 1. P. 46. DOI: 10.19261/cjm.2018.483.
23. *Yudanova L.I., Logvinenko V.A., Sheludyakova L.A., Korolkov I.V. et al.* // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019. V. 93, No. 7. P. 1327. DOI: 10.1134/S003602441907032X.
24. *Yudanova L.I., Logvinenko V.A., Yudanova N.F., Rudina N.A. et al.* // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. V. 90, No. 6. P. 1206. DOI: 10.1134/S0036024416060315.
25. *Yu Q., Zhao S., Asuha S.* // *Ceramics International*. 2022. V. 48. P. 6556. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.203.
26. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Bilaspuri G.K.* // *Journal of Thermal Analysis*. 1986. V. 31. P. 1007. DOI: 10.1007/BF02119254.
27. *Galwey A.K.* // *Journal of the Chemical Society*. 1965. P. 4235.
28. *Bassi P.S., Uppal P., Bilaspuri G.K.* // *Journal of Thermal Analysis*. 1997. V. 49. P. 703. DOI: 10.1007/bf01996754.
29. *Winter K., Barto D.* // *Canadian journal of chemistry*. 1970. V. 48 (24). P. 3797. DOI: 10.1139/v70-641.
30. *Rajasekaran M., Anbusrinivasan P., Mojumdar S. C.* // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 100. P. 827. DOI: 10.1007/s10973-010-0761-5.
31. *Wesolowski M., Konarski T.* // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999. V. 55. P. 995. DOI: 10.1023/a:1010162607157.
32. *Radecki A., Wesolowski M.* // *Journal of Thermal Analysis*. 1976. V. 9. P. 357. DOI: 10.1007/BF01909400.
33. *Teixeira J.A., Nunes W.D.G., Colman T.A.D., Nascimento A.L.C.S do, et al.* // *Thermochimica Acta*. 2016. V. 624. P. 59. DOI: 10.1016/j.tca.2015.11.023.
34. *Кнунянца И.Л.* М.: Советская энциклопедия, 1998. 783 с.
35. *Никольский Б.П.* М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. 1168 с.
36. *Кнунянца И.Л.* М.: Советская энциклопедия, 1983. 786 с.

Информация об авторах:

Толстогузов Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, младший научный сотрудник Управления научно-исследовательской деятельностью, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tolstoguzov.dim@yandex.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru, zherebtsov_da@yahoo.com.

Тарасов Артём Михайлович – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tarasov_a02@mail.ru.

Паладий Мария Алексеевна – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: 3217234m@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2023 г.

The article was submitted 11 October 2023.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (1800–2000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в соответствии с требованиями, указанными на сайте журнала «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» <https://vestnik.susu.ru/chemistry>. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения и две формы согласия на обработку персональных данных автора публикаций в периодическом издании – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты:** Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, без нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакционной коллегии: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Рыбаковой А.В., e-mail: sharutin50@mail.ru; rybakovaav@susu.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Журнал «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» основан в 2009 году.

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

Главный редактор – В.В. Шарутин.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции, издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 32.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 16, № 1
2024

16+

Редактор *В.И. Ибраева*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 26.01.2024. Дата выхода в свет 02.02.2024. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 2/9. Цена свободная.

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