

ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2024
Т. 16, № 2

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

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

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

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. 2

“CHEMISTRY”

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

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

South Ural State University

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

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

Editorial board

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

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

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

Editorial Council

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

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

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

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

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

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

ГУЩИН А.В., ХОТИНА Д.А., ВАХИТОВ В.Р. Синтез комплексов хрома с углеводородными и гетероциклическими лигандами и применение их в процессах полимеризации и газофазного получения хром-карбидных пленок в работах А.Н. Артемова	5
ШЕВЧЕНКО Д.П. Методы синтеза, строение и применение цианоуратных комплексов с органическими катион-радикалами и ониевыми катионами	14
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Особенности строения карбоксилатов тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($R = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{I}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,3$) и гидрата нитрата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
ПУПКОВА Ю.О., ШАРУТИНА О.К., ШАРУТИН В.В. Особенности строения продуктов реакций деарилрования пентаарилсурьмы полифункциональными кислотами	46
ШАРУТИН В.В., МЕХАНОШИНА Е.С., ВЕРШИННИНА Е.А., ЗАХАРЧЕНКОВА В.П. Реакции бромидов бутен[бис(трифенилфосфония)] и пентан[бис(трифенилфосфония)] с аренсульфовыми кислотами	58
САХАУТДИНОВА М.Э., БАЙГИЛЬДИНА Д.Р., МОРОДЕЦКИХ М.О., САЖИН О.А., ЯКШИМБАЕВ А.А. Новые органосульфаты алкилтрифенилфосфония	64
ШАРУТИН В.В. Особенности строения полифункциональных карбоксилатов тетраарилсурьмы	68
ШАРУТИН В.В., МОРОДЕЦКИХ М.О. Синтез и строение бис[3,4-дифторбензоата] трис(2-метоксифенил)сурьмы $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC(O)C}_6\text{H}_3(\text{F}_2\text{-}3,4)]_2$ и бис[бензолсульфоната] трис(2-метоксифенил)сурьмы $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$	77
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., МЕХАНОШИНА Е.С. Исследование кристаллических структур 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-}7)(\text{OH-}8)]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CHMe}, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	86

Неорганическая химия

ШАРУТИН В.В. Исследование строения β -дикетонатов тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)CHC(O)Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)C}_6\text{H}_4(\text{OMe})] \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)CHC(O)NHPH}]$	96
ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С., ШТОЛЬ Е.Е., КРОШНИНА В.В. Новый способ синтеза производных висмута Ph_4BiX ($X = \text{Cl}, \text{NO}_3$) и мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония	103
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., МЕХАНОШИНА Е.С. Хлорид и аренсульфонаты тетраарилфосфония	108

Органическая химия

АЛЬ-ИТХАВИ В.К.А., АЛЬ-САММАРАЙИ И.Ш.А., КОПЧУК Д.С., КОВАЛЕВ И.С., КРИНОЧКИН А.П., РЫБАКОВА С.С., НИКОНОВ И.Л., ЗЫРЯНОВ Г.В., ПОСПЕЛОВА Т.А., МАТЕРН А.И. Механосинтез полимерных α -аминофосфонатов	115
СЕМЕНОВ В.В., ЗОЛОТАРЕВА Н.В., ЛОПАТИН М.А. Оптические свойства триэтиламиниевой соли трифторуксусной кислоты	121

Физическая химия

ЮРЧЕНКО А.С., МАТВЕЙЧУК Ю.В., БАРТАШЕВИЧ Е.В. Отклик химических связей никеля на растягивающие деформации кристалла Ni-пиридиндикарбоксиамида	127
ВИХАРЕВА И.Н. Формирование полимерных материалов повышенной термостабильности	136
МАКАРОВА Т.М. Влияние конформации спирали H38 на стабильность предреакционного состояния пептидилтрансферазного центра рибосомы: молекулярно-динамическое исследование	148
ЖИВУЛИН Д.Е., ЛУЦЕНКО А.И., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., МОРОЗОВ Р.С., ВЯТКИН Г.П. Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота	159
МАКАРОВ Г.И. Взаимодействие лидерного пептида CmlAL с рибосомой <i>E. coli</i> , связавшей хлорамфеникол в неканоническом сайте	168
ОСИПОВ А.А., НАЙФЕРТ С.А., РАДЖАКУМАР К., ДОРОВАТОВСКИЙ П.В., ЕФРЕМОВ А.Н., ЖЕРЕБЦОВ Д.А. Нитрат 4,4'-дипиридил меди(II) – 2D металл-органический каркас	177
ТОЛСТОГУЗОВ Д.С., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., БЕЛОВ К.Н., ВЯТКИН Г.П. Термическое разложение бензоатов и аминокислот Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)	183

CONTENTS

Organometallic chemistry

GUSHCHIN A.V., KHOTINA D.A., VAKHITOV V.R. Synthesis of chromium complexes with hydrocarbon and heterocyclic ligands and their application in polymerization processes and gas-phase production of chromocarbide films in the works of A.N. Artemov	5
SHEVCHENKO D.P. Synthesis methods, structure and applications of cyanoaurate complexes with organic cation radicals and onium cations: a review	14
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Structural features of tetraphenylantimony carboxylates $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{I}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$) and tetraphenylantimony nitrate hydrate $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
PUPKOVA Yu.O., SHARUTINA O.K., SHARUTIN V.V. Structural features of the dearylation reaction products of pentarylantimony with polyfunctional acids	46
SHARUTIN V.V., MEKHANOSHINA E.S., VERSHININA E.A., ZAKHARCHENKOVA V.P. Reactions of butene[bis(triphenylphosphonium)] and pentane[bis(triphenylphosphonium)] bromides with arenesulfonic acids	58
SAKHAUTDINOVA M.E., BAYGILDINA D.R., MORODETSKIKH M.O., SAZHIN O.A., YAKSHIMBAYEV A.A. New alkyltriphenylphosphonium organosulfonates	64
SHARUTIN V.V. Structural features of polyfunctional tetraarylantimony carboxylates	68
SHARUTIN V.V., MORODETSKIKH M.O. Synthesis and structure of tris(2-methoxyphenyl)antimony bis[3,4-difluorobenzoate] $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC(O)C}_6\text{H}_3(\text{F}_2\text{-3,4})_2]$ and tris(2-methoxyphenyl)antimony bis[benzenesulfonate] $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$	77
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., MEKHANOSHINA E.S. Study of the crystal structures of alkyltriphenylphosphonium 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonates $[\text{Ph}_3\text{PAIk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CHMe}, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	86

Inorganic chemistry

SHARUTIN V.V. Study of the structure of tetraarylantimony β -diketonates $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)CHC(O)Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)CEIC(O)Me}] \cdot 1\frac{1}{2}\text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC(O)CHC(O)NHPh}]$	96
SHARUTIN V.V., SENCHURIN V.S., SHTOL E.E., KROSHNINA V.V. A new method for synthesis of bismuth derivatives Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) and tetraphenylbismuthonium mesitylenesulphonate	103
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., MEKHANOSHINA E.S. Tetraorganylphosphonium chloride and arenesulfonates	108

Organic chemistry

AL-ITHAWI W.K.A., AL-SAMMARRAIE I.Sh.A., KOPCHUK D.S., KOVALEV I.S., KRINOKHIN A.P., RYBAKOVA S.S., NIKONOV I.L., ZYRYANOV G.V., POSPELOVA T.A., MATERN A.I. Mechanochemistry of polymer α -aminophosphonates	115
SEMENOV V.V., ZOLOTAREVA N.V., LOPATIN M.A. Optical properties of triethylammonium salt of trifluoroacetic acid	121

Physical chemistry

YURCHENKO A.S., MATVEYCHUK Y.V., BARTASHEVICH E.V. The Response of the Nickel Chemical Bonds to the Tensile Deformation in the Nickel Pyridindicarboxamide	127
VIKHAREVA I.N. Formation of polymer materials with increased thermal stability	136
MAKAROVA T.M. Effect of the H38 helix conformation on stability of pre-reactional state of peptidyl transferase center of A ribosome: a molecular dynamics study	148
ZHIVULIN D.E., LUTSENKO A.I., ZHEREBTCOV D.A., MOROZOV R.S., VYATKIN G.P. Electrochemical properties of carbon materials with high nitrogen content	159
MAKAROV G.I. Interaction of the CmlAL leader peptide with <i>E. coli</i> ribosome, binding chloramphenicol in non-canonical site	168
OSIPOV A.A., NAYFERT S.A., RAJAKUMAR K., DOROVATOVSKIY P.V., EFREMOV A.N., ZHEREBTSOV D.A. 4,4'-Dipyridylcopper(II) nitrate as a 2D organometallic framework	177
TOLSTOGUZOV D.S., ZHEREBTSOV D.A., BELOV K.N., VYATKIN G.P. Thermal decomposition of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) benzoates and aminobenzoates	183

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Научная статья

УДК 546.76+547.1'13+547.38+547.1'176:547.77+678.746.222

DOI: 10.14529/chem240201

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ГАЗОФАЗНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМКАРБИДНЫХ ПЛЕНОК В РАБОТАХ А.Н. АРТЕМОВА

А.В. Гушчин[✉], Д.А. Хотина, В.Р. Вахитов

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

[✉] gushchin4@yandex.ru

Аннотация. В работах профессора А.Н. Артемова исследован синтез хромсодержащих изоксазолидинов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения, продемонстрировано повышение цис/транс-селективности при введении хромтрикарбонильной группы в молекулы диполей и диполярофилов. Аренхромтрикарбонильные производные шестичленных гетероциклов с N–C–O связями, как и их пятичленные аналоги, можно получить реакцией между свободными от хромтрикарбонильной группы гетероциклами, а также в результате конденсации хромсодержащих аминспиртов с карбонильными соединениями. Изучен синтез би- и полиметаллоорганических соединений в реакциях металлоорганических галогенидов с различными непереходными металлами. Такие реакции позволяют в одностадийном процессе получать соединения, содержащие ковалентные связи металлов 12–15 групп (Mg, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Bi) с непереходными элементами (Fe, Mo, W). В качестве регуляторов полимеризации по механизму обратимого ингибирования для виниловых мономеров исследованы стиролхромтрикарбонил, *para*-метилстиролхромтрикарбонил, *α*-метилстиролхромтрикарбонил, стилибенхромтрикарбонил, аллилбензолхромтрикарбонил, дифенилбутadiенхромтрикарбонил. *α*-метилстиролхромтрикарбонил, дифенилбутadiенхромтрикарбонил, аллилбензолхромтрикарбонил. При введении их в полимеризующую массу метилметакрилата, бутилакрилата, стирола в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, они контролируют обрыв полимерной цепи при температурах не выше 100 °С. При этом процесс протекает с достаточно высокой скоростью, и контроль роста цепи идет по механизму обратимого ингибирования. Газофазное разложение *bis*-этилбензолхрома может протекать с образованием твердых и износостойких хромкарбидных покрытий, так и с получением пленок хрома, отличающихся низким температурным коэффициентом сопротивления.

Ключевые слова: хроморганические соединения, аренхромтрикарбонил, полимеризация, карбид хрома, гетероциклические соединения

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

Для цитирования: Гушчин А.В., Хотина Д.А., Вахитов В.Р. Синтез комплексов хрома с углеводородными и гетероциклическими лигандами и применение их в процессах полимеризации и газофазного получения хромкарбидных пленок в работах А.Н. Артемова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 5–13. DOI: 10.14529/chem240201

SYNTHESIS OF CHROMIUM COMPLEXES WITH HYDROCARBON AND HETEROCYCLIC LIGANDS AND THEIR APPLICATION IN POLYMERIZATION PROCESSES AND GAS-PHASE PRODUCTION OF CHROMOCARBIDE FILMS IN THE WORKS OF A.N. ARTEMOV

A.V. Gushchin[✉], D.A. Khotina, V.R. Vakhitov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

[✉] gushchin4@yandex.ru

Abstract. In the works of Professor A.N. Artemov, the synthesis of chromium-containing isoxazolines by the reaction of 1,3-lipolar cycloaddition was studied and an increase in cis/trans selectivity was demonstrated when introducing a tricarbonylchromium group into molecules of dipoles and dipolarophiles. Arenetricarbonylchromium derivatives of six-membered heterocycles with N–C–O bonds, like their five-membered analogues, can be obtained by reaction between heterocycles free of the tricarbonylchromium group, as well as a result of condensation of chromium-containing amino alcohols with carbonyl compounds. The synthesis of bi- and polymetallic compounds in the reactions of organometallic halides with various non-transition metals has been studied. Such reactions make it possible in a one-step process to obtain compounds containing covalent bonds of metals of 12–15 groups (Mg, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Bi) with non-transitive elements (Fe, Mo, W). Styrene chromium tricarbonyl, *para*-methylstyrene chromium tricarbonyl, α -methylstyrene chromium tricarbonyl, stilbene chromium tricarbonyl, allylbenzene chromium tricarbonyl, and diphenylbutadiene chromium tricarbonyl were studied as polymerization regulators by the mechanism of reversible inhibition for vinyl monomers. α -methylstyrene chromium tricarbonyl, diphenylbutadiene chromium tricarbonyl, allylbenzene chromium tricarbonyl. When they are introduced into the polymerizing mass of methyl methacrylate, butyl acrylate, styrene in quantities commensurate with the concentration of the initiator, they control the termination of the polymer chain at temperatures not exceeding 100 °C. At the same time, the process proceeds at a sufficiently high rate, and the control of chain growth follows the mechanism of reversible inhibition. The gas-phase decomposition of *bis*-ethylbenzenechromium can proceed with the formation of hard and wear-resistant chromium carbide coatings, as well as with the production of chromium films characterized by a low temperature resistance coefficient.

Keywords: organochromium compounds, arenetricarbonylchromium, polymerization, chromium carbide, heterocyclic compounds

Acknowledgments. The work was carried out with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, BC state assignment, project FSWR-2023-0025.

For citation: Gushchin A.V., Khotina D.A., Vakhitov V.R. Synthesis of chromium complexes with hydrocarbon and heterocyclic ligands and their application in polymerization processes and gas-phase production of chromocarbide films in the works of A.N. Artemov. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):5–13. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240201

Памяти профессора
Артемova Александра Николаевича
посвящается

Александр Николаевич Артемов, доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, родился 29 мая 1936 г. в г. Горьком. После окончания химического факультета ГГУ (1959) он по рекомендации академика Г.А. Разуваева и по приглашению А.В. Пудовика, член-корреспондента АН СССР, заведующего лабораторией элементоорганического синтеза казанского Института органической и физической химии, занимался исследованием фосфорорганических веществ в указанной лаборатории. Через некоторое время А.Н. Артемов вернулся в Горький, где несколько лет работал в ОКБ, а в 1963 г. был приглашен Г.А. Разуваевым на ра-

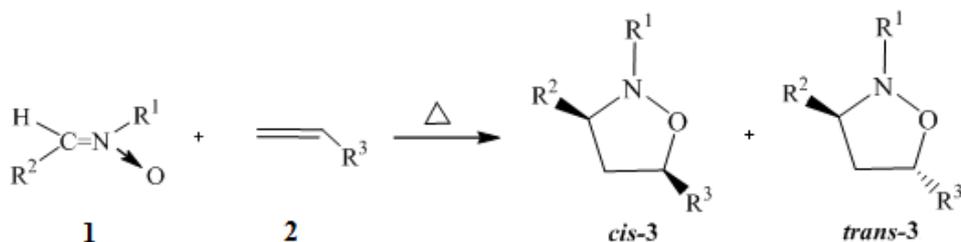


Артемов Александр Николаевич
(29.05.1936 – 12.04.2024)

боту в лабораторию органической химии НИИ химии при ГГУ, которой заведовал профессор Г.Г. Петухов. Непосредственным руководителем А.Н. Артемова был назначен молодой перспективный ученый Г.А. Домрачев, с которым Александр Николаевич в свое время учился в 8 школе в параллельных классах. Тогда он окупился в химию π-комплексов хрома, которой посвятил всю свою жизнь. В 1969 г. он под руководством Г.А. Разуваева защитил кандидатскую диссертацию по синтезу и термическому разложению бисареновых комплексов хрома и молибдена. В 1987 году защитил докторскую диссертацию и стал профессором (1988).

Научные изыскания А.Н. Артемова сосредоточены в области получения π-комплексов хрома с гетероциклическими и органическими лигандами, изучения их строения, физических и химических свойств, а также применения полученных комплексов в реакциях полимеризации виниловых мономеров и процессах газофазного осаждения хромкарбидных пленок.

В последнее десятилетие А.Н. Артемов с аспирантами и студентами кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) активно развивал исследования по синтезу аренхромтрикарбонильных азотсодержащих гетероциклических соединений. В мировой науке достигнут значительный прогресс в изучении таких веществ, для которых характерно наличие хромтрикарбонильного заместителя либо в боковой цепи гетероцикла, либо в карбоциклическом кольце конденсированного производного. Наиболее распространенными методами получения таких веществ являются реакции гексакарбонилхрома или его производных с уже сформированным аренсодержащим гетероциклом, а также процессы конденсации, циклоприсоединения с участием хромсодержащих компонентов, приводящие к образованию гетероциклического кольца. Наличие объемной стереонаправляющей хромтрикарбонильной группы и гетероциклического фрагмента в одной молекуле обеспечивает большой потенциал для разработки методов применения подобных комплексов в биологии, медицине, тонком органическом синтезе. Большая часть исследуемых веществ уже зарекомендовала себя в качестве компонентов для проведения высоко-стереоселективных реакций. В работах А.Н. Артемова получен большой ряд оксазолидинов, содержащих η⁶-фенилхромтрикарбонильную группу главным образом при атоме азота [1–3] по схеме 1.



1: R² = Ph[Cr(CO)₃], R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = Ph, R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = C₅H₄[Mn(CO)₃],
R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; 2: R³ = Ph, OEt, CN, Ph[Cr(CO)₃], C₅H₄[Mn(CO)₃];
3: R¹ = Me, *t*-Bu, Ph, R² = Ph[Cr(CO)₃], R³ = Ph; R¹ = Me, *t*-Bu, Ph, R² = Ph, R³ = Ph[Cr(CO)₃]; R¹ =
R³ = Ph, R² = Ph[Cr(CO)₃]; R² = Ph, R³ = Ph[Cr(CO)₃], R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = Ph[Cr(CO)₃], R³ = CN,
R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = R³ = Ph[Cr(CO)₃], R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = Ph[Cr(CO)₃], R³ = C₅H₄[Mn(CO)₃],
R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = C₅H₄[Mn(CO)₃], R³ = Ph[Cr(CO)₃], R¹ = Me, *t*-Bu, Ph

Схема 1

При изучении синтеза хромсодержащих изоксазолидинов продемонстрировано повышение *цис/транс*-селективности реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения при введении хромтрикарбонильной группы в молекулы диполей и/или диполярофилов [4–9].

В качестве диполей были выбраны хромсодержащие нитроны, их свободные от хромтрикарбонильной группы аналоги, а также нитроны, содержащие η^5 -циклопентадиенилмарганец-трикарбонильную группу. Диполярфилами являлись стирол, акрилонитрил, η^6 -стирол-хромтрикарбонил и марганецсодержащий комплекс. Установлено, что основными продуктами проведенных реакций были тризамещенные изоксазолидины с *цис*-расположением заместителей при С3 и С5 углеродных атомах (схема 2).

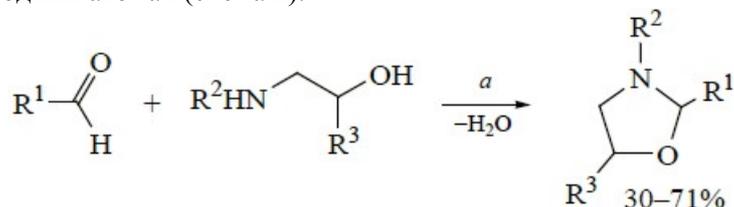


Схема 2

Установлено, что шестичленные аренхромтрикарбонильные производные гетероциклов с N–С–О связями, как и их пятичленные аналоги, можно получить реакцией между свободными от хромтрикарбонильной группы гетероциклами (метод а), а также в результате конденсации хромсодержащих аминспиртов с карбонильными соединениями (метод б). Среди таких производных известны комплексы на основе оксазианов (тетрагидро-1,3-оксазинов) (схема 3) [1, 2] и бициклических соединений – дигидро-3,1-бензоксазинов (схема 5) [10–12].

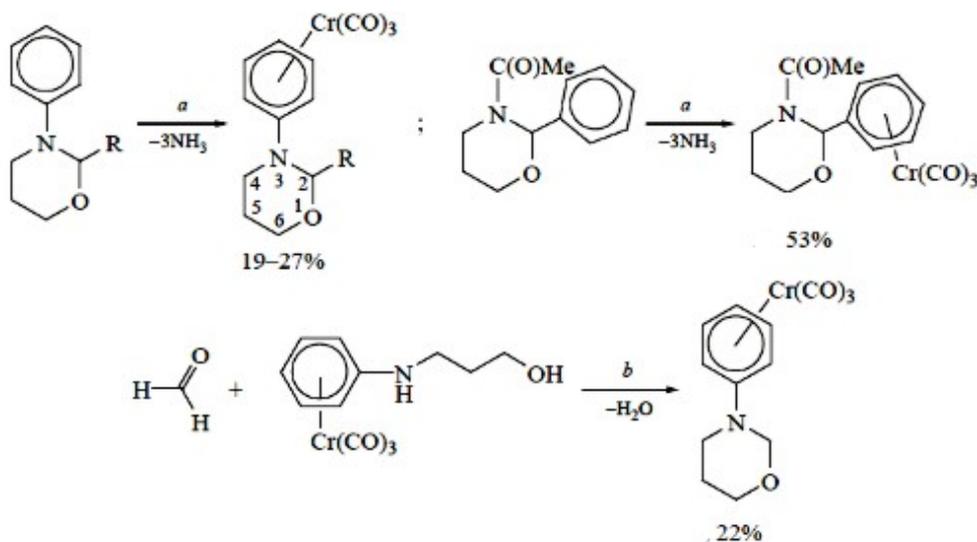


Схема 3

N-Аренхромтрикарбонильные комплексы [2] получали методом а из соответствующих гетероциклов и триаминхромтрикарбонила при нагревании в среде диоксана. Наименее стерически затруднённый продукт удалось получить также альтернативным методом б [1]. В свою очередь, большинство хромсодержащих дигидро-3,1-бензоксазинов получены обоими методами [10] (схема 4).

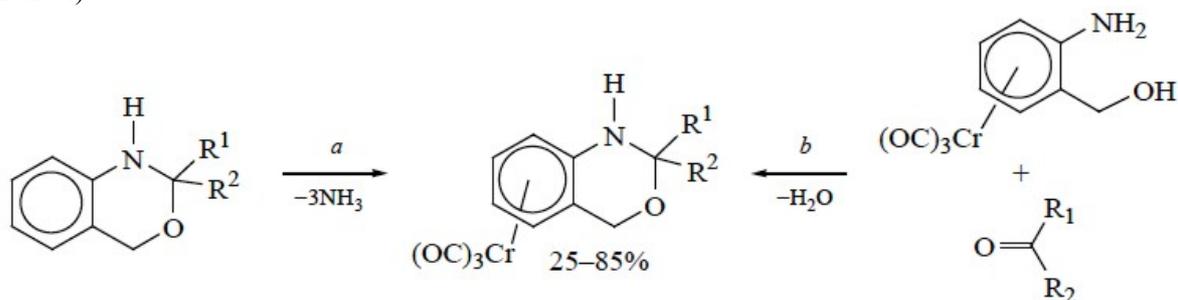


Схема 4

Исключение составили реакции триамминхромтрикарбонила с дигидро-3,1-бензоксазинами, содержащими проп-1-ен-1-ил, фуран-2-ил и пиридин-2-ил в качестве заместителей, в этих случаях образование целевого продукта не происходило. Те из хромсодержащих дигидробензоксазинов, для которых заместители R^1 и R^2 различны, получены в виде диастереомерных смесей, из которых колоночной хроматографией удалось выделить в чистом виде преобладающие трансдиастереомеры (изомеры с различным расположением хромтрикарбонильной группы и заместителя R^2 относительно дигидробензоксазинового фрагмента) [10]. Полученные вещества охарактеризованы различными методами физико-химического анализа, для ряда из них проведен РСА [1, 10–12]. В направлении исследования аренхромтрикарбонильных азотсодержащих гетероциклических соединений под руководством А.Н. Артемова защищены кандидатские диссертации Гришиной Н.Ю. «Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием непредельных хром/марганецтрикарбонильных π -комплексов» (2016) и Аксеновой Н.А. «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» (2021).

А.Н. Артемов со своими друзьями всегда с большим удовольствием вспоминал 70–80-е годы, когда стремительно развивалась химия ареновых, циклопентадиенильных, карбонильных π -комплексов хрома и других переходных металлов, как под ее знаменем объединялись институтские синтетики Г.Г. Петухов, Ю.А. Сорокин, Н.И. Сироткин, В.И. Ермолаев, А.С. Смирнов, А.А. Аладьин, Т.Г. Касаткина под руководством Г.А. Разуваева, спектроскописты А.Н. Егорочкин, И.И. Гринвальд, О.С. Морозов, кинетики Ю.А. Александров, В.П. Масленников, В.М. Фомин, хроматографисты (Д.А. Вяхирев), а также термехимики, аналитики, масс-спектрометристы, неорганики. Были синтезированы десятки новых металлоорганических соединений и комплексов, и среди них бисаренхромтрикарбонильные производные ртути (диссертация к.х.н. Н.И. Сироткина), обладающие уникальной химической активностью по всем имеющимся в молекуле реакционным центрам [13–16].

В конце 1990-х – начале 2000-х годов исследовательская группа профессора В.П. Масленникова, в которую входили д.х.н. И.В. Спирина, к.х.н. С.В. Масленников и аспирант А.В. Пискунов, занималась вопросами синтеза би- и полиметаллоорганических соединений в реакциях металлоорганических галогенидов с различными непереходными металлами. Было обнаружено, что такие реакции позволяют в одностадийном процессе получать соединения, содержащие ковалентные связи металлов 12–15 групп (Mg [17], Zn, Cd [18], In, Tl [19, 20], Sn, Pb [21], Bi) с переходными элементами (Fe, Mo, W).

Изучалась скорость гетерогенных реакций, аналогичных реакции Гриньяра, состав и строение образующихся металлоорганических соединений. Неоценимую помощь в проведении этих исследований оказал А.Н. Артемов. Его богатый опыт в химии карбонильных производных металлов подгруппы хрома позволил наладить синтез исходных соответствующих галогенидов переходных металлов с высокой степенью чистоты, необходимой для проведения количественных кинетических измерений. Весьма полезными оказались также его консультации, которые помогли в изучении образующихся в ходе таких реакций новых соединений (схема 5).

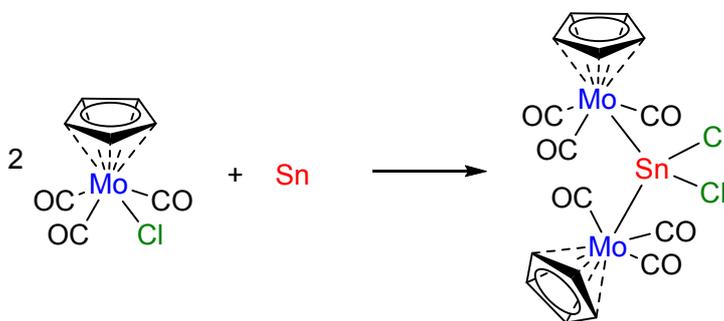


Схема 5

Начиная со второй половины прошедшего столетия невозможно представить развитие химии высокомолекулярных соединений без участия элементоорганических соединений, в том числе содержащих переходные металлы. Колоссальные успехи достигнуты в области катализа металлоорганическими соединениями полимеризационных процессов и других превращений этилена, пропилена, высших олефинов и циклоолефинов. Для радикальной полимеризации виниловых мономеров большое значение имеют работы по комплексно-радикальной (координационно-

радикальной), а также псевдоживой полимеризации (по механизмам обратимого ингибирования, с переносом атома, либо с обратимой передачей цепи) в присутствии элементоорганических соединений. Особого внимания в этих процессах заслуживает взаимодействие растущего полимерного радикала с соединением металла.

С целью поиска регуляторов формирования полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования при полимеризации виниловых мономеров в середине 90-х годов с участием А.Н. Артемова были проведены исследования на примере аренхромтрикарбонильных комплексов, таких как стиролхромтрикарбонил (СХК), *para*-метилстиролхромтрикарбонил (ПХК), α -метилстиролхромтрикарбонил (МХК), стильбенхромтрикарбонил (СТК), аллилбензолхромтрикарбонил (АХК), дифенилбутadiенхромтрикарбонил (БХК).

Следует отметить, что известное из литературы отсутствие полимеризации при иницировании процесса ДАК для металлосодержащих мономеров типа η^6 -стиролхромтрикарбонила, η^4 -(гекса триен)трикарбонилжелеза и ферроценилбутадиена объясняется образованием стабильного, не способного присоединиться к двойной связи радикала при взаимодействии металлосодержащего мономера с иницирующим радикалом. Такой радикал может быть регулятором обрыва полимерной цепи. К началу этих работ ПХК, МХК, СТК, АХК и БХК в полимеризационных превращениях вовсе не исследовались. При изучении СХТ как мономера обнаружено неоднозначное его поведение: синтезированы сополимеры СХК со стиролом, метилакрилатом, винилцимантреном при 90–110 °С, но он не образует гомополимера. С участием А.Н. Артемова были проведены систематические исследования участия СХК, ПХК, МХК, СТК, АХК и БХК при полимеризации органических виниловых мономеров, в основном ММА и стирола, с широким привлечением физико-химических методов анализа. При этом был выбран температурный интервал полимеризации 50–70 °С (в отличие от 90–110 °С, отмеченных ранее), так как известно, что с понижением температуры процесса увеличивается стабильность радикала.

Установлено, что влияние хромтрикарбонильных комплексов монозамещенных бензолов с кратной связью в боковой цепи на полимеризацию органических виниловых мономеров зависит от строения образующихся в полимеризате углеродцентрированных радикалов. При введении комплексов БХК, АХК, МХК в полимеризующую массу метилметакрилата, бутилакрилата, стирола в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, они контролируют обрыв полимерной цепи при температурах не выше 100 °С, при этом процесс протекает с достаточно высокой скоростью и контроль роста цепи идет по механизму обратимого ингибирования. СХК и МХК сополимеризуются с метилметакрилатом, стиролом винилхлоридом, хотя их относительная активность при этом близка к нулю. Впервые получены и охарактеризованы металлосодержащие полимеры: полистиролхромтрикарбонил и поли-*para*-метилстиролхромтрикарбонил [22–30]. Результаты исследований обсуждены в кандидатских диссертациях И.С. Ильичева «Реакционная способность стиролхромтрикарбонила и его аналогов в радикальной полимеризации», Е.В. Телегиной «Циклопентадиенильные и ареновые комплексы некоторых переходных металлов в радикальной полимеризации стирола и (мет)акриловых мономеров», Н.Б. Валетовой «Особенности радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии аренхромтрикарбонильных и никелевых комплексов», докторской диссертации Л.Л. Семенчевой «Контролируемая радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии источников стабильных радикалов».

Значительным достижением явилось получение Г.А. Домрачевым жидкого хроморганического соединения *bis*(этилбензол)хрома (БАРХОС), на основе которого стало удобнее, проще получать хромкарбидные пленки газофазным термическим разложением. В лаборатории органической химии НИИ химии была сформирована группа металлизации, включающая А.С. Лузина, В.Б. Поликарпова, Н.В. Фельдман, Л.П. Зборовскую, которая сотрудничала с лабораторией горьковского Института химии Академии наук Г.А. Домрачева, выдающегося теоретика и практика процессов термораспада металлоорганических соединений. Оказалось, что газофазное разложение БАРХОС можно направить как в сторону получения твердых и износостойких хромкарбидных покрытий, так и в сторону получения хромсодержащих пленок, отличающихся низким температурным коэффициентом сопротивления. Резистивные покрытия опробованы на горьковском ОКБ «Орбита», получены положительные результаты, после чего началась активная хозяйственная работа с этим предприятием. А.Н. Артемов и Р.Г. Назарова внедряли новую технологию на

опытных площадках «Орбиты», одновременно технологи прикомандировывались к лаборатории органической химии НИИХ для получения химических знаний и навыков эксперимента с хроморганической жидкостью. Начальник лаборатории «Орбиты» И.Ф. Соловьев, обладавший огромной энергией и организаторским талантом, способствовал скорейшему проектированию и запуску промышленной установки получения низкоомных резисторов. Для обеспечения этого производства понадобилось серийное промышленное производство БАРХОС, и это было успешно сделано. Общими усилиями Г.А. Разуваева, Г.Г. Петухова, А.Н. Артемова, институтских стеклодувов, а также ученых и производственников Б.Г. Грибова, Б.И. Козыркина (г. Зеленоград) и З.С. Смоляна (г. Дзержинск), инициативных работников министерства и горьковского обкома партии в короткие сроки была создана сначала стеклянная установка на территории НИИ химии, а затем промышленная установка на заводе «Капролактам». По данным работам с участием А.Н. Артемова оформлены авторские свидетельства и патенты [30–33].

Занимаясь фундаментальными научными исследованиями, А.Н. Артемов всегда искал возможность практического использования результатов в промышленности, которой богата Нижегородская область. Он выступал инициатором заключения договоров с предприятиями и очень радовался, когда его коллективу удавалось решить сложную хозяйственную задачу.

Хоздоговорные работы с заводом «Капролактам» способствовали запуску промышленной установки синтеза *бис*(этилбензол)хрома, а работы с ОКБ «Орбита» обеспечили отладку процесса получения отечественных низкоомных резисторов.

На протяжении нескольких лет А.Н. Артемов вел договорные работы с заводом «Салют» по усовершенствованию метода синтеза триметилгаллия для повышения его чистоты. В результате этой кропотливой и небезопасной работы была подготовлена к защите кандидатская диссертация молодого сотрудника предприятия М.В. Ревина [34].

Представители одного из заводов Дзержинска как-то приехали в НИИ химии посоветоваться, что можно сделать с тоннами накопившихся отходов борсодержащих стекол. А.Н. Артемов с сотрудниками за один год с блеском решил эту проблему, и отходы превратились в коммерчески реализованную чистую борную кислоту.

Незаурядное мастерство органика-синтетика А.Н. Артемов проявил в международной работе с фирмой из Чехии, для которой были синтезированы органические продукты для лечения наркозависимости.

А.Н. Артемов перед началом какой-либо новой работы неделями сидел в библиотеке НИИ химии, в результате чего формировался основательный литературный обзор по всей проблеме, возможные пути решения, затем экономический расчет проекта. Так было и с идеей наладить выпуск отечественных фумигаторов. Через два года работы коллективом лаборатории органической химии в сотрудничестве с заводом металлообработки задача была решена и первые нижегородские репеллентные таблетки и нагревательные проборы к ним стали доступными.

Дигидрокверцетин, как известно, обладает уникальной антиоксидантной активностью и входит в состав многих лекарственных средств. А.Н. Артемов стоял у истоков первого нижегородского производства химически чистого дигидрокверцетина из листовенничной древесины. Работа с предприятием из г. Сарова начиналась экспериментами с микроколичествами, с комплексным трудоемким анализом компонентов химическими и спектральными методами с целью решения проблемы очистки целевого продукта от многочисленных сопутствующих примесей и изомеров, а кончилась пуском полупромышленной установки.

А.Н. Артемов был замечательным, добрым педагогом. Его диссертант Н.А. Аксенова вспоминает: «Когда нам, студентам, долго не удавалось найти ответ на какой-то интересующий нас вопрос, мы шутили „нужно заглянуть в энциклопедию“, подразумевая, что пора задать этот вопрос Александру Николаевичу. Он всегда с любопытством и интересом был готов к любым нашим „а как?“, „а почему?“. Первым делом он отвечал: „ну, даже не знаю...“, после чего следовало подробное разностороннее объяснение данного явления грамотным, но понятным научным языком, причем со ссылками на исследования в этой области и на фамилии ученых. Только если вопрос был слишком неоднозначным, или мы были слишком дотошными, он, пожмая плечами, мог ответить: „Таково свойство советской брони“. С ним всегда было его чувство юмора и какая-то легкость взгляда на вещи. Скромность и непосредственность удивительным образом соседствовали с тонким умом серьезного ученого, профессора».

Профессор Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева И.И. Гринвальд отмечает, что А.Н. Артемов был настоящим интеллигентом, справедливым, принципиальным и честным. Несмотря на свои многочисленные достижения и заслуги в науке, был необыкновенно скромным. Его даже удивляла мысль о том, что можно как-то использовать свой научный авторитет. Он всегда был вежлив и внимателен со своими коллегами и подчиненными, был прекрасным товарищем и наставником. В коллективе, который он возглавлял, всегда царила атмосфера творчества, взаимного уважения и поддержки, а научная работа проводилась как-то по-особенному весело и непринужденно.

Отец А.Н. Артемова – Николай Михайлович (1908–2005) – заведующий кафедрой физиологии человека и животных ННГУ, выдающийся российский физиолог, основатель нижегородской школы зоотоксикологии и научной апитерапии, доктор биологических наук, почётный профессор ННГУ, почётный член Российского физиологического общества. Мать – Шухгальтер Тамара Александровна (1907–1987) – преподавала на биологическом факультете ГГУ. Жена – Артемова (Маслова) Галина Павловна (1940–2009) – окончила Горьковский институт иностранных языков, работала школьным учителем немецкого языка. Дочь А.Н. Артемова – Красильникова Ольга Александровна, 1960 г.р., выпускник кафедры высокомолекулярных соединений ГГУ, работала инженером ГНИПИ, в настоящее время педагог Центра развития творчества детей и юношества Нижегородской области. Внуки – Ольга (1986 г. р.) и Василий (1993 г. р.).

А.Н. Артемов в стенах Нижегородского университета прошел длинный путь от студента до доктора химических наук, профессора кафедр органической химии и кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза). На протяжении ряда лет он успешно работал на должности заведующего лабораторией органической химии НИИ химии ННГУ и пользовался заслуженным авторитетом сотрудников института. Он опубликовал более 180 научных работ и получил более 10 авторских свидетельств и патентов. Профессор А.Н. Артемов известен в научном мире как высококвалифицированный специалист в области синтеза, исследования и практического применения металлоорганических соединений и металлокомплексов. Увлеченный лектор, замечательный педагог и исследователь, он всегда пользовался большим уважением у профессорско-преподавательского состава и студентов. Десятки его учеников работают в вузах, НИИ и на предприятиях страны. Светлая память замечательному человеку и ученому.

Список источников

1. *Artemov A.N., Sazonova E.V., Krylova N.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 884. DOI:10.1007/s11172-018-2153-0.
2. *Artemov A.N., Sazonova E.V., Aksenova N.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1548. DOI:10.1007/s11172-019-2590-4.
3. *Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.* // Журн. орг. химии. 2022. Т. 58, № 6. С. 555. DOI:10.31857/S0514749222060015.
4. *Артемов А.Н., Сазонова Е.В., Заровкина Н.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. С. 1382. DOI:10.1007/s11172-013-0197-8.
5. *Артемов А.Н., Сазонова Е.В., Маврина Е.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. С. 2059. DOI: 10.1007/s11172-012-0290-4.
6. *Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. С. 923.
7. *Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. С. 313.
8. *Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.* // Журн. орг. химии. 2014. Т. 50. С. 1044.
9. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Zarovkina N.Yu. et al.* // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 5014. DOI: 10.1002/slct.201601100.
10. *Sazonova E.V., Artemov A.N., Faerman V.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 171. DOI: 10.1007/s11172-021-3073-y.
11. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Rumyantsev R.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 346. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.05.036.
12. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Baranov E.V. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 10976. DOI: 10.1002/slct.201901394.
13. *Gaivoronskii P.E., Larin N.V., Sirotkin N.I. et al.* // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1973. V. 22, No. 11. P. 2557. DOI: 10.1007/BF00926422.

14. Razuvaev G.A., Petuchov G.G., Artemov A.N. et al. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 37. P. 131. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87126-0.
15. Razuvaev G.A., Petuchov G.G., Artemov A.N. et al. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 37, No. 2. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)96029-7.
16. Razuvaev G.A., Artemov A.N., Petukhov G.G. et al. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1973. V. 22, No. 5. P. 1138. DOI: 10.1007/BF00854275.
17. Ignat'ev R.A., Maslennikov S.V., Spirina I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72, No. 6. P. 882. DOI: 10.1023/A:1020469920871.
18. Piskunov A.V., Maslennikov S.V., Spirina I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71, No. 5. P. 668. DOI: 10.1023/A:1012380528921.
19. Масленников С.В., Малышева Е.В., Спирина И.В. и др. // Журн. общей химии. 2005. Т. 75, № 4. С. 529. DOI:10.1007/s11176-005-0259-1.
20. Piskunov A.V., Maslennikov S.V., Spirina I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72, No. 9. P. 1323. DOI:10.1023/A:1021645005948.
21. Piskunov A.V., Maslennikov S.V., Spirina I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72, No. 1. P. 65. DOI: 10.1023/A:1015341228059.
22. Semenychева L., Artemov A., Valetova N. et al. // J. Inorg. and Organomet. Pol. and Mater. 2016. V. 26, No. 5. P. 921.
23. Валетова Н.Б., Семеничева Л.Л., Ильичев И.С. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 5. С. 841. DOI: 10.1007/BF00698873.
24. Valetova N.B., Semyonycheva L.L., Illichev I.S. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2005. V. 19, No. 8. P. 971. DOI: 10.1002/aoc.935.
25. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С. и др. // Высокомогл. соед. Сер. Б. 2005. Т. 47, № 6. С. 1029.
26. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Artemov A.N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17, No. 9. P. 717. DOI:10.1002/aoc.510.
27. Semenychева L.L., Artemov A.N., Il'ichev I.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51, No. 4. P. 581. DOI:10.1023/A:1015895513234.
28. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Illichev I.S. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15, No. 3. P. 169. DOI: 10.1002/aoc.118.
29. Grishin D.F., Semenychева L.L., Il'ichev I.S. et al. // Vysokomol. Soed. Ser. A. 2000. V. 42, No. 4. P. 600.
30. Razuvaev G.A., Sirotkin N.I., Artemov A.N. et al. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1981. V. 30, No. 9. P. 1766. DOI:10.1007/BF00949497.
31. Устройство для нанесения токопроводящего покрытия. А. с. 286021 СССР; заявл. 15.04.1969.
32. Способ нанесения защитного металлосодержащего покрытия и устройство для его осуществления; А. с. 2061789 СССР; заявл. 12.04.1993; опубл. 10.06.1996.
33. Способ изготовления пленочных электрических сопротивлений; А. с. 174697 СССР; заявл. 12.03.1964; опубл. 07.09.1965; Бюл. № 18.
34. Revin M.V., Kotkov A.P., Ivanov V.A. et al. // Semiconductors. 2018. Т. 52, № 15. С. 1947. DOI:10.1134/S1063782618150113.

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

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

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

Статья поступила в редакцию 16 апреля 2024 г.

The article was submitted 16 April 2024.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИАНОАУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОН-РАДИКАЛАМИ И ОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Д.П. Шевченко[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] Shepher56@gmail.com

Аннотация. Цианоуратные комплексы представляют собой широкий класс соединений, обладающих разнообразной структурой и множеством потенциальных практических приложений, включая такие области, как микроэлектроника, нанотехнологии, материаловедение, медицина. В отличие от цианоуратов металлов, комплексы только с органическими катион-радикалами и ониевыми/иниевыми катионами не обладают координационно-полимерным строением – их кристаллическая структура обуславливается лишь нековалентными взаимодействиями между структурными единицами. Отсутствие четко выраженных координационных центров для упорядочивания цианоуратных анионов накладывает некоторые ограничения на возможности синтетиков предсказать итоговую структуру новых комплексов, а также их физико-химические свойства. И тем не менее известно, что данные соединения обладают полезными проводящими/диэлектрическими, магнитными, эмиссионными и оптическими свойствами, что обуславливает интерес у химиков к данному классу производных золота. Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования ди-, тетра- и дигалогендицианоуратных комплексов с органическими катион-радикалами и ониевыми/иниевыми катионами, основан на анализе литературы, большая часть которой была опубликована до 2022 г. Некоторые более поздние работы также представлены в обзоре. Представленные в данной работе сведения имеют фундаментальный характер и могут быть полезны для специалистов в области неорганической и элементорганической химии золота.

Ключевые слова: дицианоураты, тетрацианоураты, дигалогендицианоураты, золото(I), золото(III), синтез, строение

Для цитирования: Шевченко Д.П. Методы синтеза, строение и применение цианоуратных комплексов с органическими катион-радикалами и ониевыми катионами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 14–36. DOI: 10.14529/chem240202

Review article

DOI: 10.14529/chem240202

SYNTHESIS METHODS, STRUCTURE AND APPLICATIONS OF CYANOAUATE COMPLEXES WITH ORGANIC CATION RADICALS AND ONIUM CATIONS: A REVIEW

D.P. Shevchenko[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] Shepher56@gmail.com

Abstract. Cyanoaurate complexes represent a wide class of compounds with diverse structures and many potential practical applications, including such areas as microelectronics, nanotechnology, materials science, medicine. In contrast to metal cyanoaurates, complexes with only organic radical cations and

onium/inium cations do not have a coordination polymeric structure; their crystal organization is determined only by noncovalent interactions between the structural units. The absence of well-defined coordination centers for ordering cyanoaurate anions imposes some restrictions on the ability of synthetic chemists to predict the final structure of new complexes, as well as their physicochemical properties. Nevertheless, these compounds are known to have useful conductive/dielectric, magnetic, emissive, and optical properties, which makes chemists interested in this class of gold derivatives. The present review, which includes a description of modern advances in the field of synthesis methods, the study of structural features and the possibility of practical use of di-, tetra- and dihalodicyanoaurate complexes with organic cation radicals and onium/inium cations, is based on analysis of the literature sources, most of which were published before 2022. Some later work is also presented in the review. The information presented in this paper is of a fundamental nature and may be useful for specialists in the field of inorganic and organometallic chemistry of gold. The bibliography consists of 88 references.

Keywords: dicyanoaurates, tetracyanoaurates, dihalodicyanoaurates, gold(I), gold(III), synthesis, structure

For citation: Shevchenko D.P. Synthesis methods, structure and applications of cyanoaurate complexes with organic cation radicals and onium cations: a review. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):14–36. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240202

Введение

В предыдущем обзоре нами были рассмотрены основные моменты химии и строения ди-, тетра- и дигалогендицианоуратов металлов, большая часть которых представлена координационными полимерами (1D, 2D и 3D) [1]. Настоящая работа посвящена цианоуратным комплексам, не содержащим металлических катионов типа M^{Z+} или $[M(L)_x]^{Z+}$ (где L – электронодонорный лиганд). Данные производные составляют отдельный, достаточно широкий пласт соединений, которые можно разделить на производные с органическими катион-радикалами и производные с ониевыми и иниевыми катионами.

Кристаллическая организация таких комплексов значительно отличается от организации цианоуратов металлов. Так, отсутствие координационных центров для линейных анионов $[Au(CN)_2]^-$ и плоско-квадратных $[Au(CN)_2X_2]^-$ ($X = CN, Cl, Br, I$) приводит к тому, что данные цианоуратные производные не обладают координационно-полимерным строением, вследствие чего их кристаллическую структуру труднее контролировать при синтезе. Тем не менее, способность катионов и анионов образовывать псевдодимерные, -олигомерные и полимерные ансамбли за счет аурофильных, галоген-галогенных, $S \cdots S$ -контактов и других нековалентных взаимодействий все же сохраняется.

Настоящая часть обзора преследует своей целью ознакомить читателя с основными достижениями в области химии цианоуратных комплексов ионного строения.

1. Цианоуратные комплексы с органическими катион-радикалами

Большая часть катион-радикалов в составе известных цианоуратных комплексов представлена производными тиа- и селенафульвалена. Структурные формулы описанных с цианоуратными анионами фульваленов (а также их винилогов) представлены на рис. 1.

Известно, что катион-радикальные соли обладают выраженными проводящими и диэлектрическими свойствами и поэтому рассматриваются в качестве потенциальных органических полупроводников [2–10], сверхпроводников [11–16] и диэлектриков [17–24]. Вследствие этого тонкой настройке электронных свойств данных соединений путем варьирования структуры катион-радикалов и противоионов уделяется большое внимание. Кроме того, в последнее время различные исследования были сосредоточены на разработке новых функциональных органических проводников, воздействие внешних «раздражителей» на которые (фотовозбуждение, магнитное/электрическое поле и проч.) может изменять электронное состояние таких проводников и вызывать различные фазовые переходы [4].

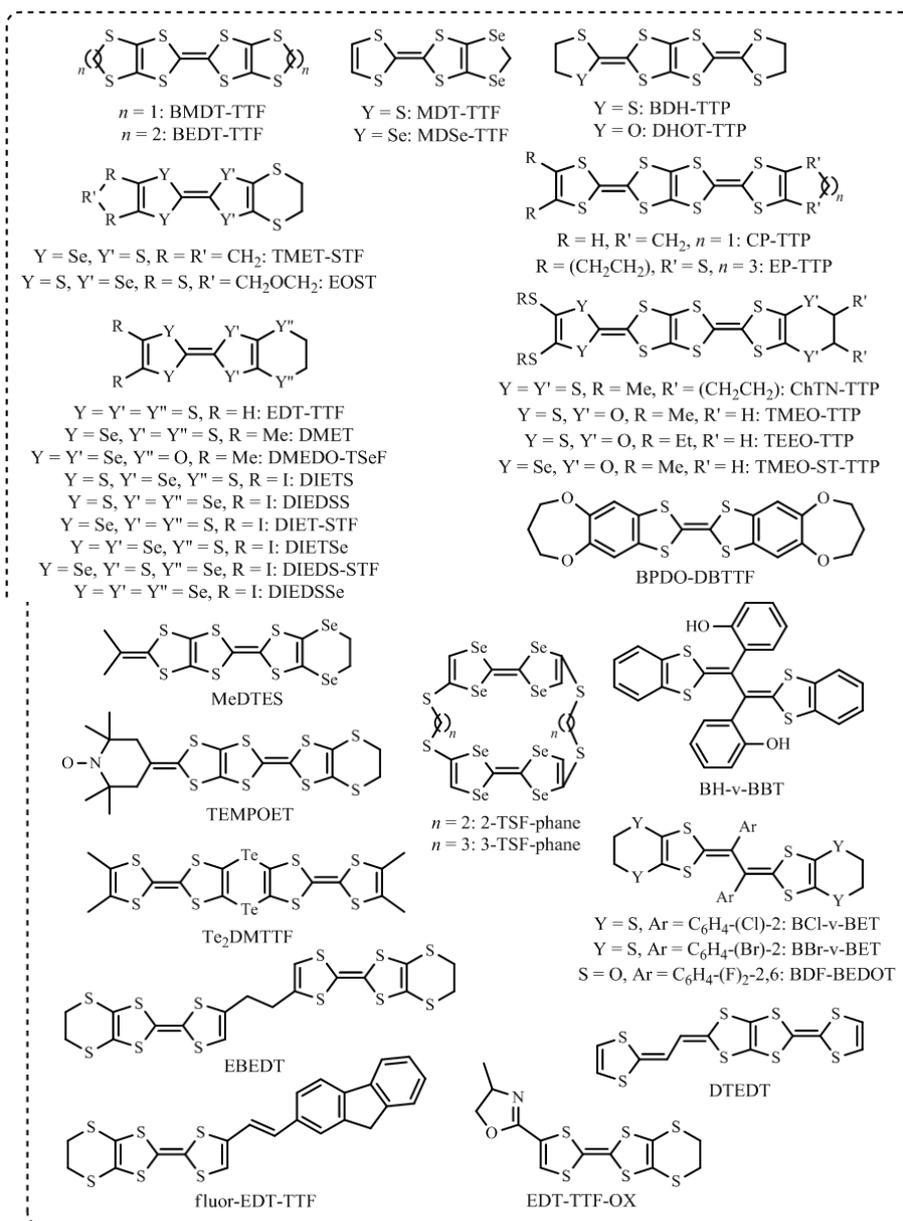
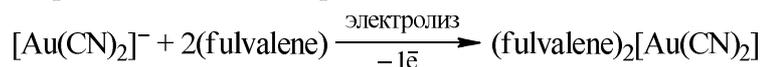
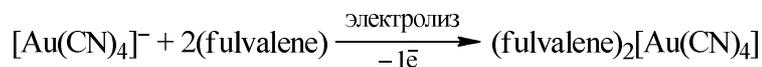


Рис. 1. Производные фульваленов в цианоуратных комплексах

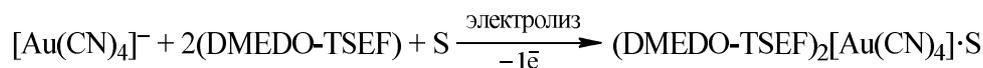
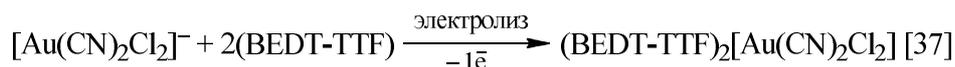
Процедура синтеза цианоуратных комплексов заключается в электрохимическом окислении (на воздухе или в инертной атмосфере) нейтральных фульваленов до катион-радикалов в присутствии источника анионов $[Au(CN)_2]^-$ или $[Au(CN)_2X_2]^-$ (обычно это производные тетра-*n*-бутиламмония). Общие схемы получения катион-радикальных солей на основе фульваленов и цианоуратных анионов различного состава представлены ниже.



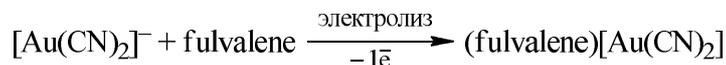
fulvalene = BMDT-TTF [25], BEDT-TTF [17–20], MDT-TTF [26], MDSe-TTF [27], EDT-TTF [28], EDT-TTF-OX (*R/S-rac*-) [29], fluor-EDT-TTF [4], BDH-TTP [2], DHOT-TTP [2], EP-TTP [30], MeDTES [31], DMET [11, 32], TMET-STF [22], ChTN-TTP [33, 34], TMEO-TTP [35], TEEO-TTP [36]



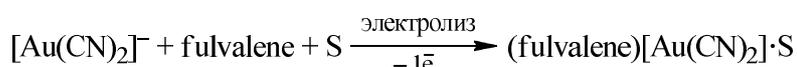
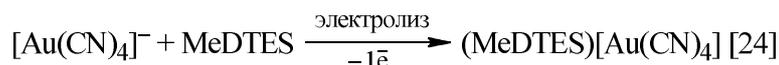
fulvalene = DIETS [15], DIEDSS, DIET-STF, DIETSe, DIEDS-STF, DIEDSSe [16]



S = thf, dhf (2,5-дигидрофуран), dol (1,3-диохолан), thp (тетрагидропиран), dhp (2,3-дигидро-4H-пиран), 1,3-diox (1,3-диоксан), diox [13]

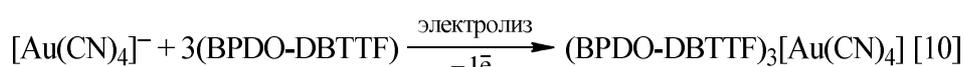
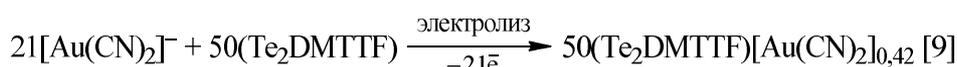
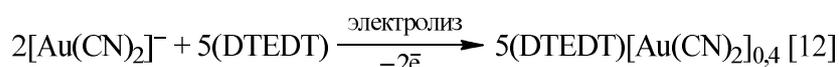
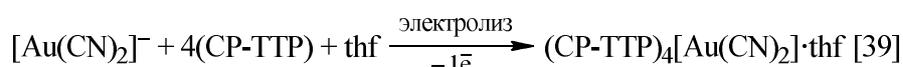
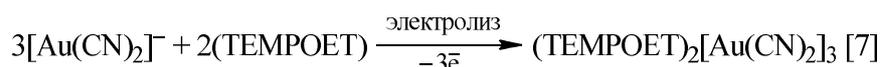
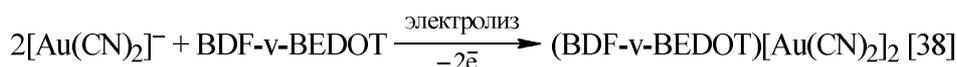


fulvalene = EOST [21], EBEDT [3], BCl-v-BET, BBr-v-BET [6], 3-TSF-phane [8], TMET-STF [22], TMEO-ST-TTP [23]



fulvalene = BH-v-BBT: S = PhCl [5];

fulvalene = 2-TSF-phane, 3-TSF-phane: S = *i*-PrOH [8]



В контексте строения цианоауратных солей с фульваленовыми катион-радикалами стоит привести несколько общих соображений. Так, с точки зрения электронных свойств органические катион-радикалы принято рассматривать как протяженную π -электронную систему, вследствие чего подобные частицы имеют плоское строение (или близкое к таковому), что позволяет им располагаться один над другим и формировать в кристалле псевдодимерные, -олигомерные и -полимерные стопки. Перекрытие π -орбиталей соседних катион-радикалов обеспечивает необходимое взаимодействие между ними и перенос электронов в стопках: энергия π -связи намного ниже, чем σ -связи, поэтому π -электроны легко возбуждаются и способны перемещаться от одного атома к другому. Ключевая роль во взаимодействиях соседних катион-радикалов на основе тиафульваленов принадлежит атомам серы, которые вносят преобладающий вклад в молекулярную орбиталь. Структурно это выражается в присутствии множества укороченных контактов типа $\text{S} \cdots \text{S}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы (3,60 Å [40]) [41]. Очевидно, что в присутствии объемных заместителей планарность катион-радикалов может нарушаться, при этом уменьшается и сила их взаимодействия друг с другом.

Также стоит отметить, что, когда говорят о строении катион-радикальных солей, прежде всего имеют в виду именно способ организации катион-радикалов в кристалле. Для систематизации всего структурного многообразия подобных солей была разработана условная классификация, в

рамках которой тип упаковки катион-радикалов относят к одному из ограниченного числа классов (или фаз): α , β , δ , θ , κ и др. Подробнее о данной классификации можно прочесть в работах [42–44]. В рамках же данного обзора некоторые из типовых упаковок будут проиллюстрированы примерами цианоуратных комплексов с фульваленовыми катион-радикалами.

Прежде всего необходимо кратко описать основные способы взаимного расположения катион-радикалов. Так, когда длинные оси двух соседних параллельных ионов в пределах одной стопки параллельны друг другу, то имеется два способа перекрытия π -систем: с продольным относительным сдвигом молекул, RB-тип (Ring-over-Bond), и с поперечным сдвигом, RA тип (Ring-over-Atom) (рис. 2а, б).

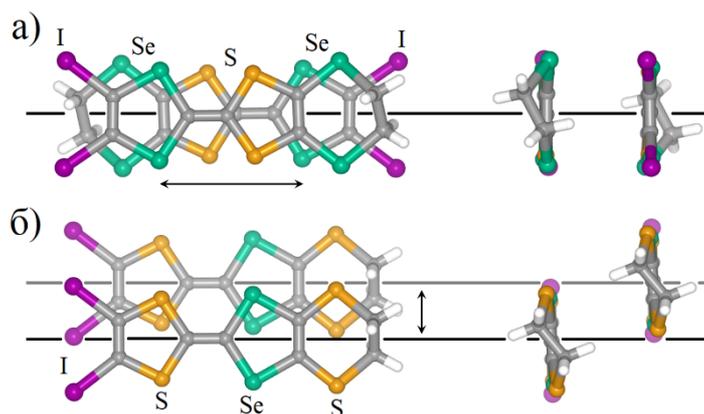


Рис. 2. RB-тип перекрытия (а) и RA-тип перекрытия (б) на примере катион-радикалов {DIEDS-STF} (а) и {DIETS} (б)

Следующий определяющий фактор – это наклон катион-радикалов (поворот по/против часовой стрелки вокруг их длинной оси) в псевдополимерной стопке и его регулярность между стопками. Осуществление одного из двух данных типов перекрытия между катион-радикалами в сочетании с их наклоном внутри стопок определяет класс, к которому принадлежит исследуемая соль (рис. 3). Так, к β -классу с RB-типом перекрытия катион-радикалов, которые не имеют наклона внутри псевдополимерных стопок, относятся, например, соли (EBEDT)[Au(CN)₂] [3], (MeDTES)₂[Au(CN)₂] [31], (DMET)₂[Au(CN)₂] [11], (3-TSF-phane)[Au(CN)₂] \cdot (*i*-PrOH) [8], (EDT-TTF-OX)₂[Au(CN)₂] [29], (ChTN-TTP)₂[Au(CN)₂] [33, 34], (TEEO-TTP)₂[Au(CN)₂] [36], (CP-TTP)₄[Au(CN)₂] \cdot thf [39], (EP-TTP)₄[Au(CN)₂] \cdot thf [30], (MeDTES)₂[Au(CN)₄] [24], (DTEDT)[Au(CN)₂]_{0,4} [12] и др.

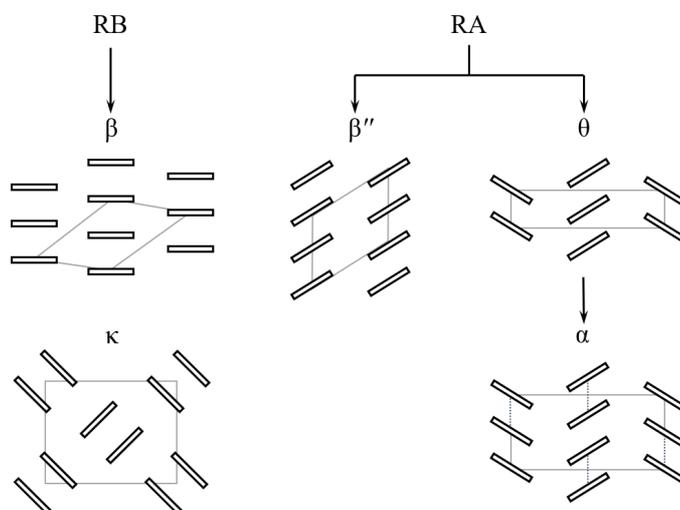


Рис. 3. Структура α -, β -, β'' -, θ - и κ -фаз, характерных для RB- и R-типов перекрытия

Стоит отметить, что комплекс $(\text{EDT-TTF-OX})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ был получен и структурно охарактеризован как в виде рацемата, так и в виде отдельных *R*- и *S*-изомеров [29], при этом все формы кристаллизуются только в β -фазе. Длины внутрислопочных $\text{S}\cdots\text{S}$ -контактов варьируются в пределах 3,33–3,76 Å. Фрагмент упаковки данной соли изображен на рис. 4а. Здесь же (рис. 4б) показан фрагмент упаковки соединения $(3\text{-TSP-phane})[\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot(i\text{-PrOH})$ [8], катион-радикалы которого имеют димерную природу за счет мостиков $-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}-$ между парами селенофульваленовых фрагментов. В данном случае длина даже наиболее близких контактов $\text{Se}\cdots\text{Se}$ (3,84 Å и 3,87 Å) несколько выходит за рамки удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома селена (3,80 Å [40]), однако значения вполне сопоставимы.

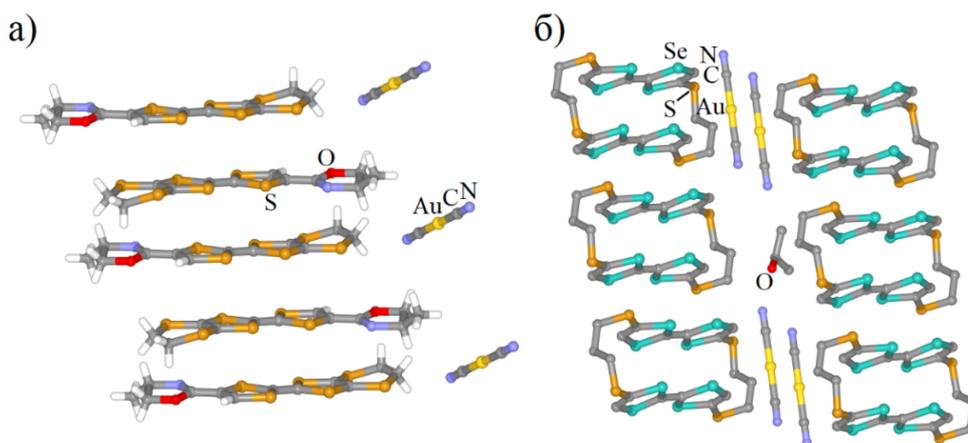


Рис. 4. RB-тип перекрытия (а) и RA-тип перекрытия (б) на примере катион-радикалов {DIEDS-STF} (а) и {DIETS} (б)

Цианоауратные комплексы с β'' -упаковкой фульваленовых катион-радикалов не были описаны. Тем не менее, известны производные, кристаллизующиеся в α -, θ - и κ -фазах. К α -классу относятся, в частности, изоструктурные соединения $(\text{BDH-TTP})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $(\text{DHOT-TTP})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [2]. Структура последнего представлена на рис. 5а, б. В θ -фазе кристаллизуются производные $(\text{MDT-TTF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [26], $(\text{MDS}\text{e-TTF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [27] и $(\text{DIETS})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [15]. Организация катион-радикалов в α - и θ -фазах достаточно схожа, но отличается тем, что в α -фазе происходит слабая димеризация соседних катионов внутри стопок. Так, расстояния между плоскостями фульваленовых фрагментов в α -(DHOT-TTP) $_2$ [Au(CN) $_2$] составляют 3,49 Å и 3,51 Å, т. е. стопки из {DHOT-TTP} представлены псевдодимерами. В случае θ -(MDS\text{e-TTF}) $_2$ [Au(CN) $_2$] такой димеризации не происходит, и катион-радикалы внутри псевдополимерных стопок равномерно отстоят друг от друга на расстоянии 3,62 Å.

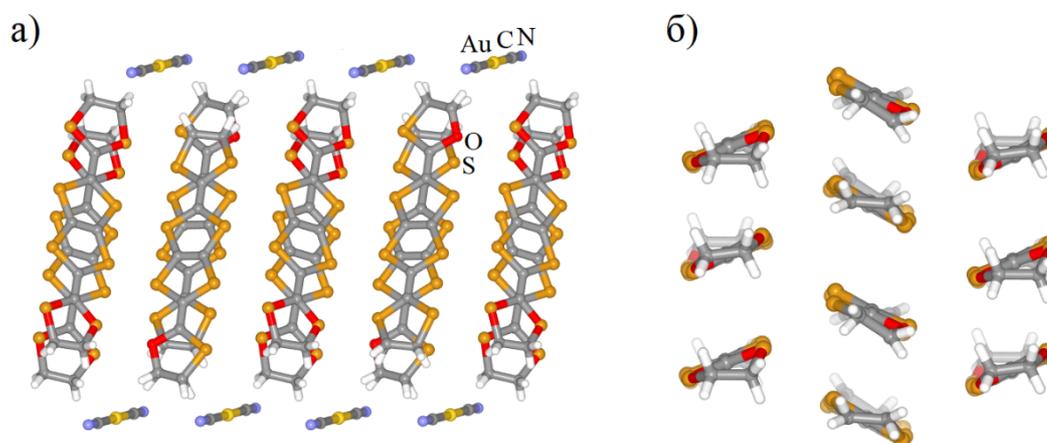


Рис. 5. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $(\text{DHOT-TTP})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и фрагмент упаковки катион-радикалов {DHOT-TTP} (б; вид вдоль длинной оси) (некоторые атомы кислорода и серы разупорядочены)

Соли к-класса представляют собой предельный случай димеризации катион-радикалов и поворота фульваленовых плоскостей относительно друг друга: соседние псевдодимеры в таких комплексах взаимодействуют между собой под углом, близким к 90° . К данной фазе относятся производные $(\text{BMDT})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [25] и $(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{S}$ [13, 14]. Интересно отметить, что комплексы $(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{thf}$ [13] и $(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{dol}$ [14] кристаллизуются в виде полиморфов, которые отличаются пространственной группой симметрии и температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Структура соли $(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{thf}$ представлена на рис. 6а, б).

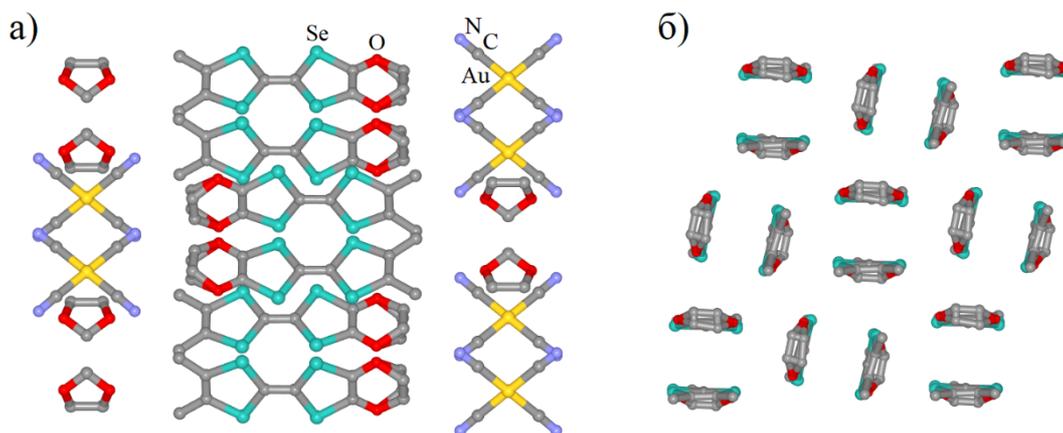


Рис. 6. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси а) комплекса $(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{thf}$ (а) и фрагмент упаковки катион-радикалов $\{\text{DHOT-TTP}\}$ (б; вид вдоль длинной оси) (атомы водорода не показаны, некоторые атомы углерода разупорядочены)

Кроме RB и AB существует и другой способ перекрытия – поворотный, когда плоскости соседних катион-радикалов также параллельны, однако их длинные оси развернуты относительно друг друга на некоторый угол в пределах $\sim 30\text{--}35^\circ$ (при этом может происходить их относительное смещение). Данный тип перекрытия определяет принадлежность катион-радикальной соли, например, к α' -фазе или, если поворотный тип чередуется внутри стопки с RA типом, к δ -фазе (рис. 7а–в) [44].

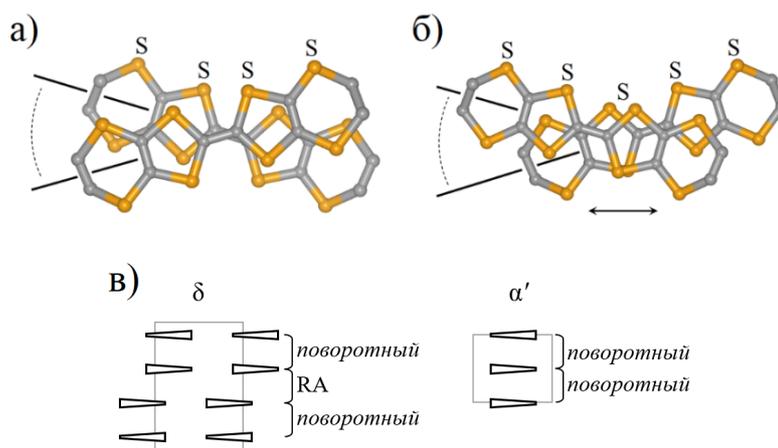


Рис. 7. Поворотные типы перекрытия на примере катион-радикала $\{\text{BEDT-TTF}\}$ (а и б; атомы водорода не показаны) и структура δ - и α' -фаз, характерных для них (в)

К классу α' относится дицианоауратный комплекс $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [17, 18], в свою очередь, описанное дихлордицианоауратное производное с тем же катион-радикалом $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ кристаллизуется в δ -фазе [37]. На рис. 8а, б изображены фрагменты упаковки данных комплексов. Стоит отметить, что в кристалле $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ присутствуют

также достаточно прочные Cl \cdots Cl-контакты ($d(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 3,305 \text{ \AA}$, при $d_{\text{vdw}}(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 3,50 \text{ \AA}$ [40]) между анионами, что редко встречается в ионных дигалогендицианоауратных комплексах.

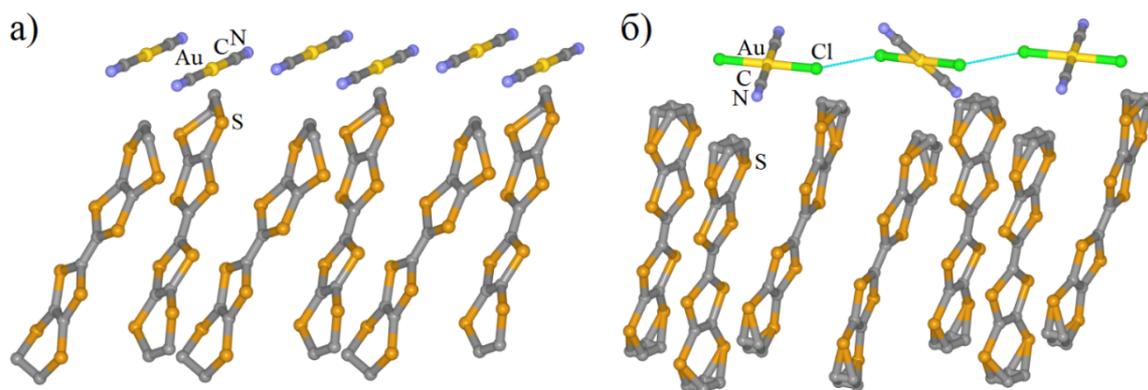


Рис. 8. Фрагменты упаковки в комплексах (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂] (а) и (BEDT-TTF)[Au(CN)₂Cl₂] (б) (атомы водорода не показаны, некоторые атомы углерода разупорядочены)

Разумеется, есть катион-радикальные соли, которые затруднительно отнести к какому-либо классу из данной классификации, например, комплекс (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] [16]. Тип перекрытия π -систем катион-радикалов внутри стопок в нем напоминает β'' -фазу, однако способ укладки данных стопок (с поворотом $\sim 100^\circ$ относительно друг друга) не соответствует какому-либо из классов (рис. 9а). Между собой данные стопки объединяют тетрацианоауратные анионы с помощью прочных галогенных связей I \cdots N длиной 2,99(2) \AA и 3,28(1) \AA (рис. 9б), что на 7–15 % меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода и азота ($d_{\text{vdw}}(\text{I}\cdots\text{N}) = 3,53 \text{ \AA}$ [40]).

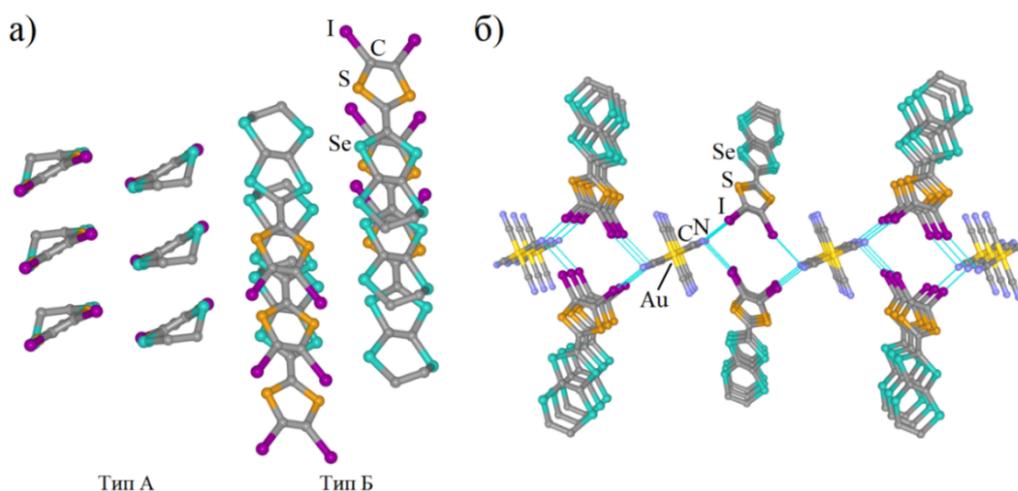


Рис. 9. Независимые типы псевдополимерных стопок (а) и I \cdots N-контакты в кристалле (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] (б) (атомы водорода не показаны)

Здесь же стоит упомянуть и комплексы с винилогами тетраиофульваленов: (BH-v-BBT)[Au(CN)₂] \cdot PhCl [5], (BH-v-BBT)[Au(CN)₂] \cdot PhCl [5], (BHal-v-BET)[Au(CN)₂] (Hal = Cl, Br) [6] и (BDF-v-BEDOT)₂[Au(CN)₂] \cdot PhCl [38]. В силу присутствия в их структуре объемных арильных заместителей катион-радикалы не упаковываются в стопки, а равномерно распределяются с дицианоауратными анионами (и сольватными молекулами) по кристаллу, что проиллюстрировано на примере соли (BH-v-BBT)[Au(CN)₂] \cdot PhCl (рис. 10).

Кроме комплексов с производными фульвалена, было описано несколько соединений с другими катион-радикалами: (BBDTA)[Au(CN)₂] [45], (MSDTPY)[Au(CN)₂] [46] и (TMTTeN)₂[Au(CN)₂] [47, 48]. Данные комплексы обладают привлекательными для дальнейшего применения свойствами, такими как выраженный ферромагнетизм [45] и металлическая проводимость [46–48].

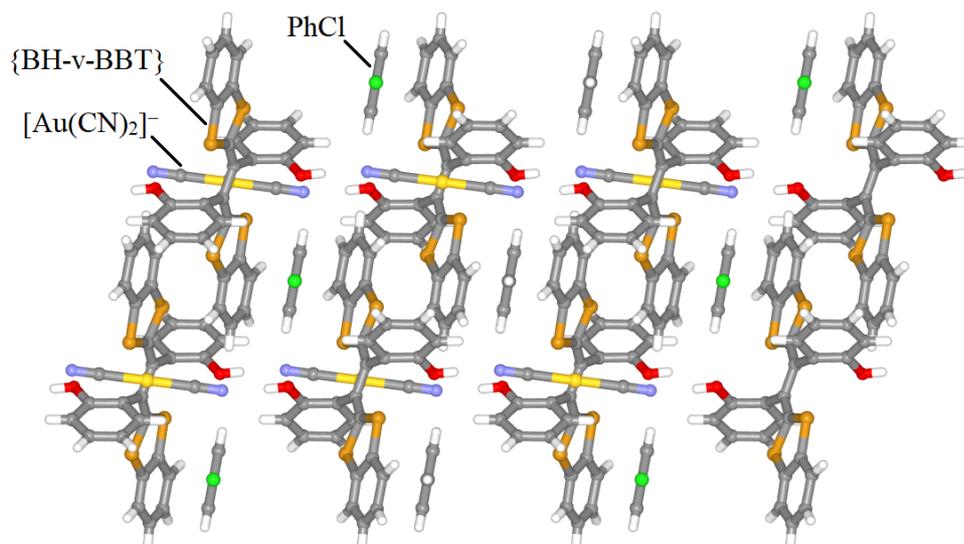
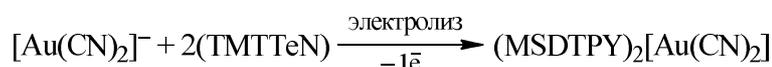
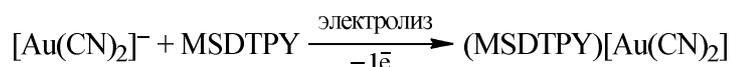
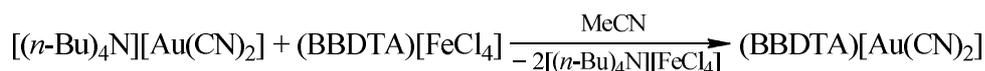
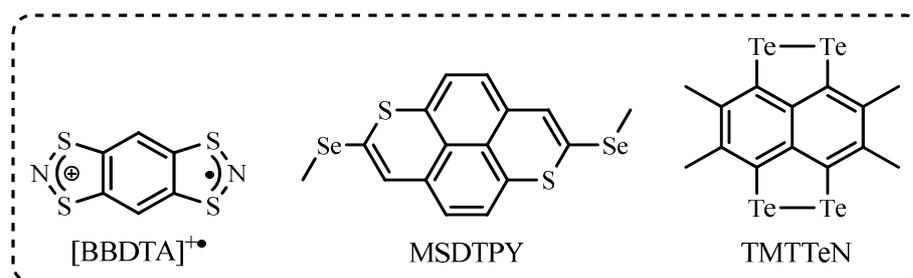


Рис. 10. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса (BH-v-BBT)[Au(CN)₂]·PhCl

Синтез комплексов (MSDTPY)[Au(CN)₂] [46] и (TMTTeN)₂[Au(CN)₂] [47, 48] осуществлялся методом электрокристаллизации, аналогично фульваленовым катион-радикальным солям. В свою очередь, (BBDTA)[Au(CN)₂] получали медленной диффузией растворов (BBDTA)[FeCl₄] и [(*n*-Bu)₄N][Au(CN)₂] [45].



Структура данных комплексов представлена чередующимися слоями анионов и катион-радикалов, аналогично фульваленовым комплексам. Кристаллическая организация (BBDTA)[Au(CN)₂] [45] схожа с комплексом (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] [16] и состоит из двух независимых стопок катион-радикалов, чередующихся между собой (рис. 11а). Наиболее короткие S⋯S-контакты длиной 3,566(3) Å наблюдаются между стопками; расстояние между плоскостями [BBDTA]^{•+} при этом составляет 3,54 Å.

Стопки катион-радикалов в кристалле (MSDTPY)[Au(CN)₂] имеют более однородную структуру; π-системы [MSDTPY]^{•+} имеют одинаковый наклон на протяжении всего слоя (рис. 11б). Расстояние между их плоскостями составляет 3,40 Å, а ближайшие контакты S⋯S и Se⋯Se имеют длину 3,59 Å и 3,69 Å соответственно [46].

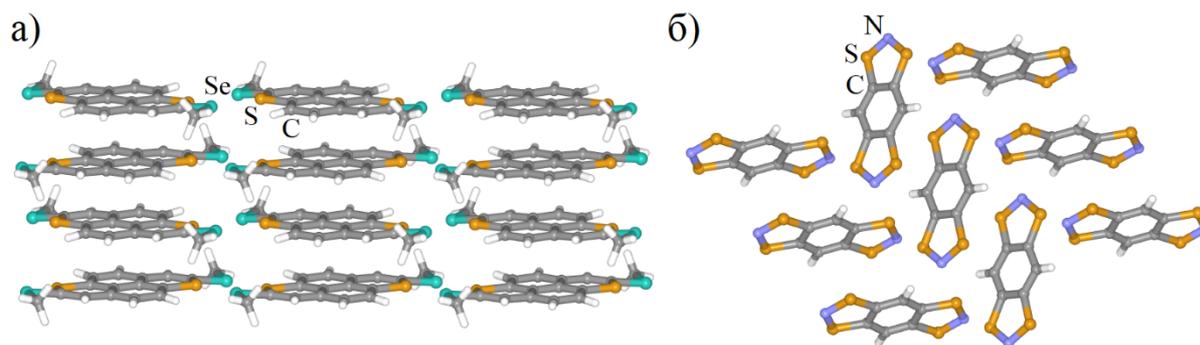


Рис. 11. Упаковка катион-радикалов в кристаллах (MSDTPY)[Au(CN)₂] (а) и (BBDTA)[Au(CN)₂] (б)

В комплексе (ТМТТеN)₂[Au(CN)₂] [47, 48] катион-радикалы также образуют стопки из наклоненных π-систем ($d(\pi \cdots \pi)$: ~3,61 Å), которые окружают дицианоаураты с четырех сторон, формируя своеобразные каналы. При этом, часть анионов окружена метильными группами, в то время как другая часть – дителлуровыми мостиками (рис. 12).

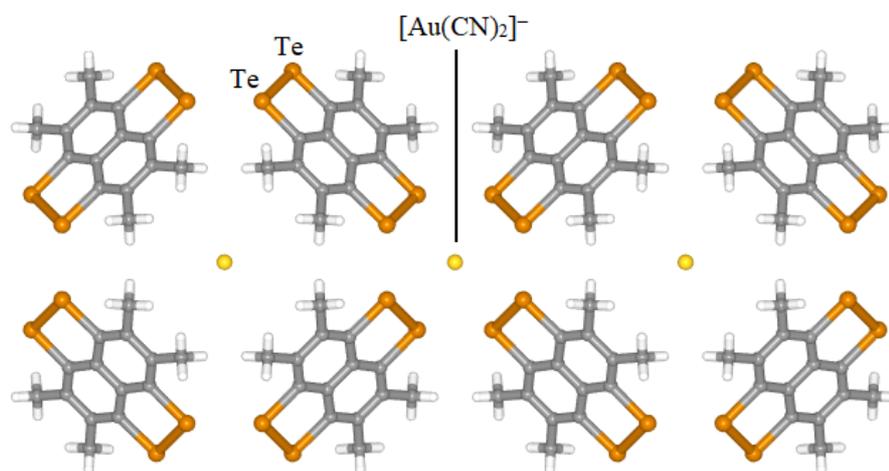
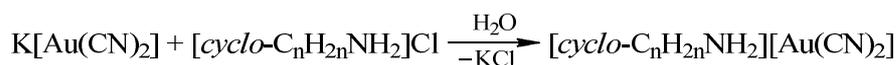
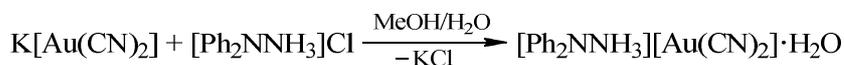
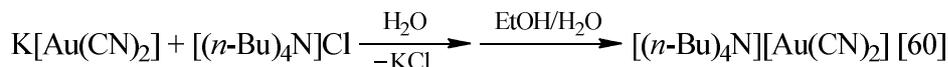
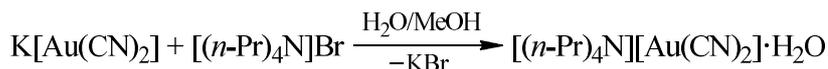


Рис. 12. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси с) комплекса (ТМТТеN)₂[Au(CN)₂]

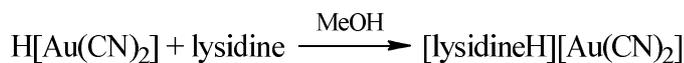
2. Цианоауратные комплексы с ониевыми катионами

Цианоауратные комплексы с ониевыми катионами описаны на достаточно большом числе примеров, большая часть которых представлена цианоауратами органиламмония и -фосфония. Наряду с первыми также будут рассмотрены производные с иниевыми катионами. Комплексы с органиларсониевыми, -стибониевыми и -висмутониевыми катионами также известны, однако в заметно меньшем количестве. Физико-химические свойства соединений с *P*-, *As*-, *Sb*- и *Bi*-содержащими катионами на данный момент описаны не столь тщательно, однако известно, что для многих известных дицианоауратных производных *N*-ония и *N*-иния характерна люминесценция, как в кристаллическом виде, так и в растворах [49–57]. Кроме того, для некоторых комплексов характерны двулучепреломляющие [58] и жидкокристаллические свойства [59].

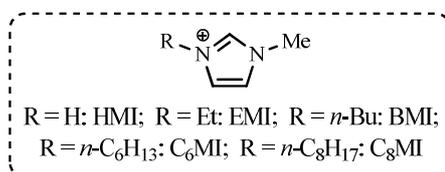
Следствием неполимерного строения комплексов с ониевыми и иниевыми катионами является их относительно высокая растворимость в полярных органических растворителях. Данный фактор заметно облегчает синтез новых производных по сравнению с координационно-полимерными цианоауратами металлов, поскольку во многих случаях не требуется прибегать к каким-либо специальным методам кристаллизации продуктов; часто пригодные для РСА кристаллы можно получить частичным испарением растворителя из реакционной смеси или перекристаллизацией из легкодоступных полярных растворителей (спирты, ацетон, ацетонитрил и др.). Схемы синтеза дицианоауратных производных с *N*-содержащими катионами приведены ниже.



$n = 4, 5$ [51]

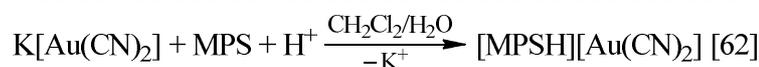
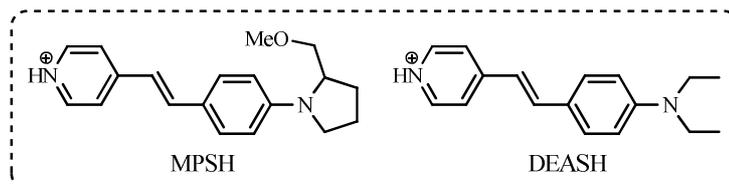
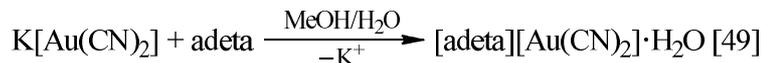
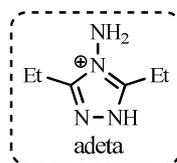
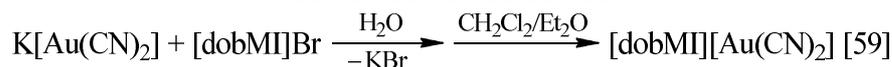
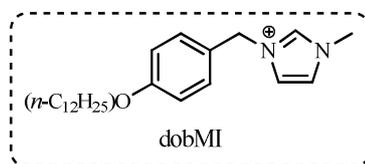


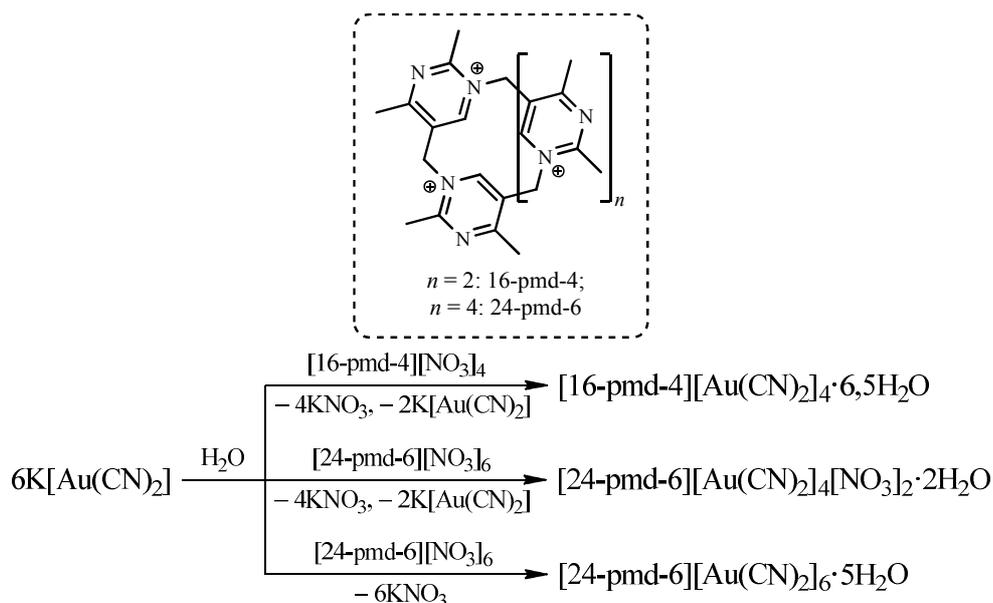
lysidine = лизидин [61]



S = MeC(O)OEt: Cat = HMI, EMI [52];

S = CH₂Cl₂: Cat = BMI, C₆MI, C₈MI [52]





Как уже было сказано, многие из вышеперечисленных комплексов обладают эмиссионными свойствами в кристаллической фазе, что, очевидно, обусловлено наличием в их структуре аурофильных контактов различной силы. Дицианоауратные анионы в данных соединениях объединяются в псевдодимерные, -олигомерные и -полимерные ассоциаты, что и будет проиллюстрировано ниже на нескольких примерах.

В виде димерных ассоциатов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионы присутствуют в основном в кристаллах комплексов с двухзарядными катионами, среди которых $[\text{tetraH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [50] (рис. 13), $[\text{bi-eH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [54], $[\text{bbieH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [64], $[\text{bdnbpy}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [56] и $[\text{mbphen}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [57]; длины аурофильных контактов для них составляют 3,2343(6) Å, 3,33 Å, 3,3989(4) Å, 3,5108 Å и 3,3098(11) Å соответственно. Значение 3,5108 Å для $[\text{bdnbpy}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [56], тем не менее, соответствует весьма слабым взаимодействиям $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$. Еще более слабые аурофильные контакты наблюдаются в комплексе с однозарядным катионом $[\text{HMI}]^+$ [52] и составляют 3,553 Å.

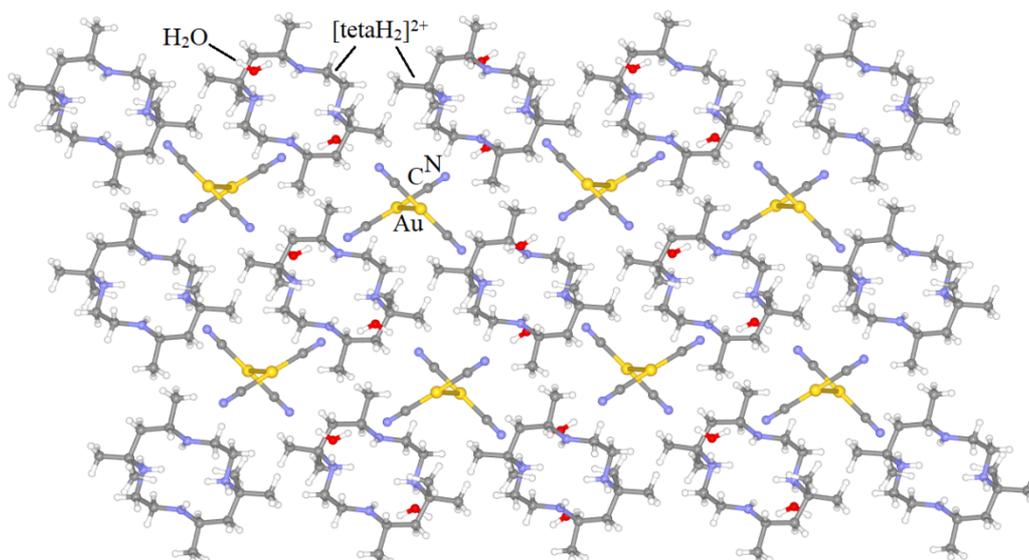


Рис. 13. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса $[\text{tetraH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Следующий тип ассоциации дицианоауратных анионов – олигомерный – встречается в комплексах с многозарядными катионами $[\text{16-pmd-4}]^{4+}$ и $[\text{24-pmd-6}]^{6+}$ [65]. Так, в состав гетероанионной соли $[\text{24-pmd-6}][\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ входят четыре аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, которые образуют зигзагообразные тетрамеры с неравноценными аурофильными контактами длиной 3,271(4) Å

(концевые расстояния) и 3,492(5) Å (центральное расстояние) (рис. 14). Комплекс с четырехзарядным катионом [16-pmd-4][Au(CN)₂]₄·6,5H₂O также содержит дицианоауратные тетрамеры, однако более линейного строения и уже двух типов: первый тип имеет достаточно неравноценные взаимодействия Au^I⋯Au^I ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})_{\text{конц}} = 3,155(7)$ Å, $d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})_{\text{центр}} = 3,501(7)$ Å), в то время как аурофильные контакты в тетрамере второго типа более равнозначны ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})_{\text{конц}}; 3,155(7)–3,274(5)$ Å, $d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})_{\text{центр}} = 3,220(4)$ Å). В свою очередь, кристалл [24-pmd-6][Au(CN)₂]₆·5H₂O состоит из относительно линейных тримеров {Au(CN)₂}₃³⁻, длины аурофильных контактов в которых составляют 3,175(1) Å и 3,234(1) Å.

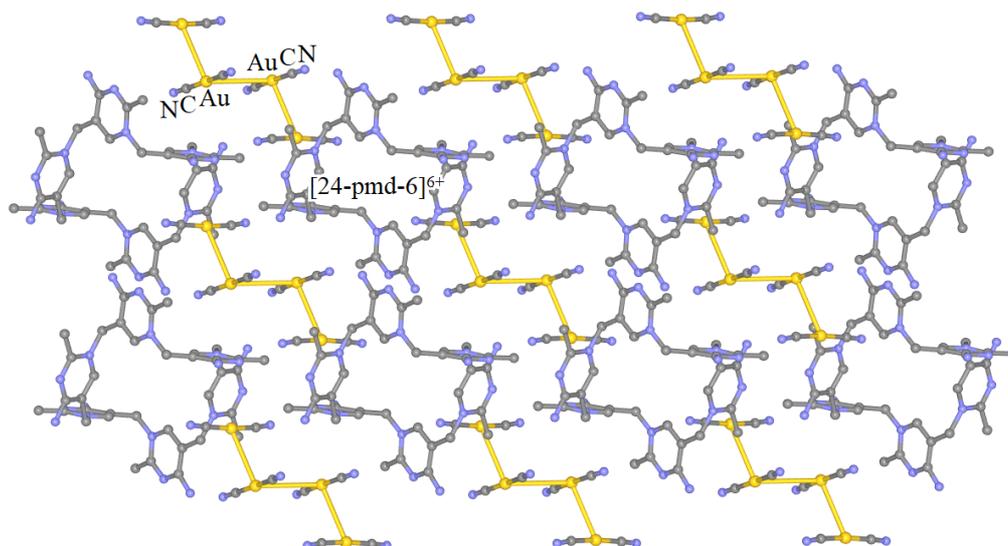


Рис. 14. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса [24-pmd-6]-[Au(CN)₂]₄[NO₃]₂·2H₂O (нитрат-анионы, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Полимерный тип ассоциации [Au(CN)₂]⁻ встречается в комплексах [Ph₂NNH₃][Au(CN)₂]⁻·H₂O, [cyclo-C_nH_{2n}NH₂][Au(CN)₂]⁻ (n = 4, 5) [51], [lysidine][Au(CN)₂]⁻ [61], [EMI][Au(CN)₂]⁻ [52], [adeta][Au(CN)₂]⁻·H₂O [49]. Псевдополимерные цепочки из дицианоауратных анионов в данных кристаллах имеют слегка зигзагообразную или близкую к линейной форму с расстояниями Au^I⋯Au^I в интервале 3,080–3,347 Å, что отвечает достаточно прочным взаимодействиям. На рис. 15 представлена кристаллическая организация комплекса [adeta][Au(CN)₂]⁻·H₂O.

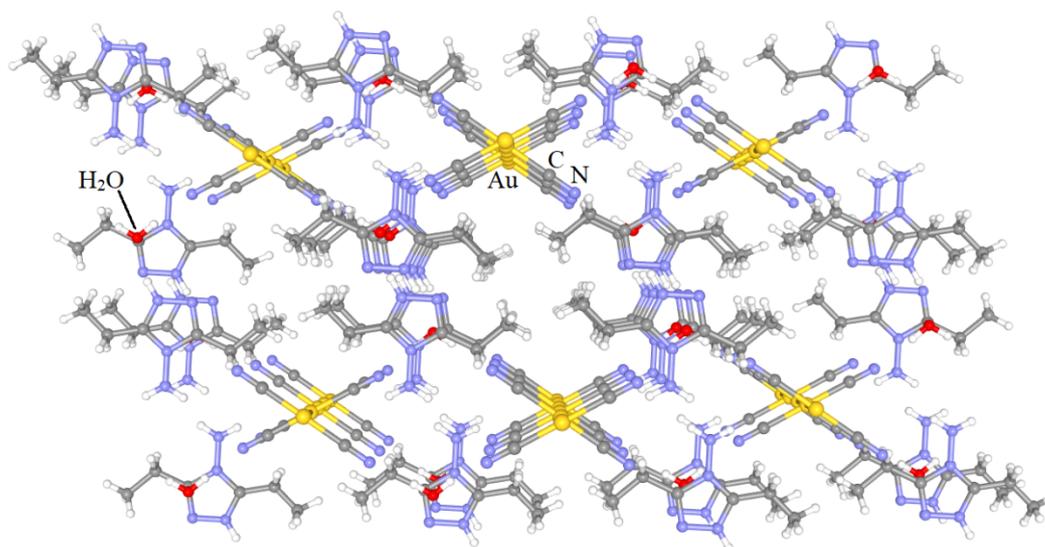
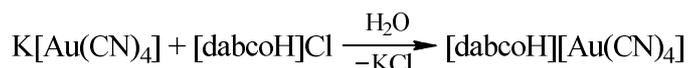
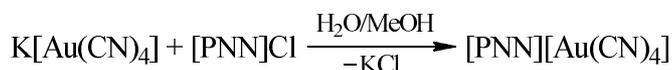
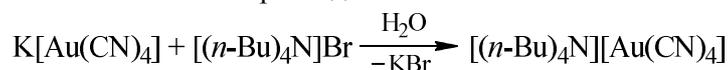
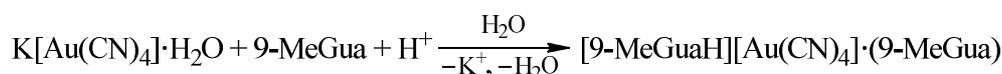


Рис. 15. Кристаллическая организация (вид вдоль оси *b*) комплекса [adeta][Au(CN)₂]⁻·H₂O

Большую часть тетрацианоауратных [66, 67] и дигалогендицианоауратных [58, 68] комплексов с ониевыми катионами синтезировали по реакциям ионного обмена, аналогично производным золота(I). Некоторые из $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ -содержащих соединений были получены внутримолекулярным обменом или окислительным присоединением галогена.

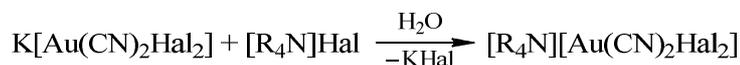
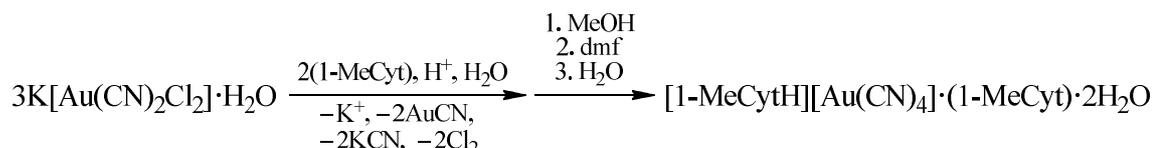


dabco = 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан [66]



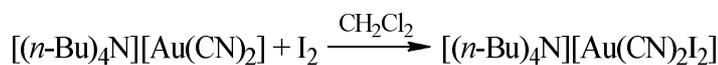
9-MeGua = 9-метилгуанин [67]

Комплекс $[1\text{-MeCyt}][\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot (1\text{-MeCyt}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1-MeCyt = 1-метилцитозин) был получен исходя из дихлорсодержащего прекурсора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, при этом наблюдалось частичное разложение последнего до AuCN [67]. Вероятно, тетрацианоауратный анион был получен по реакции лигандного обмена хлорид-ионов на цианид-ионы от KCN.



Hal = Cl, Br; R = Me [68], *n*-Bu [58]

Комплекс со смешанногалогенидным анионом $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{ClBr}]^-$ синтезировали смешиванием эквимольных количеств дихлор- и дибромсодержащих прекурсоров.



В структуре дицианопроизводных золота(III) редко встречаются межмолекулярные или межкатионные контакты типа Au...Au, и в аммонийных комплексах они также отсутствуют. Тем не менее, как уже неоднократно было показано для цианоауратов металлов, анионы $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ способны образовывать псевдодимерные и -полимерные цепочки с помощью других слабых контактов, например N...Au^{III} или Hal...Hal. Так, в частности, устроен комплекс $[\text{dabcoH}][\text{Au}(\text{CN})_4]$ [66], в кристалле которого присутствуют два типа кристаллографически независимых типа тетрацианоауратных анионов, один из которых взаимодействует с окружающими его катионами $[\text{dabcoH}]^+$ только через водородные связи, в то время как для второго типа наблюдаются контакты $\text{C}_{\text{dabco}}\text{-N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ длиной 2,932(2) Å, придающие атомам золота(III) псевдооктаэдрическую координацию. Данные ассоциаты связываются друг с другом через водородные связи, образуя двумерные сетки (рис. 16а).

Аналогичным образом к анионам $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ подходят димеры $\{[9\text{-MeGuaH}] \cdot (9\text{-MeGua})\}^+$ в комплексе $[9\text{-MeGuaH}][\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot (9\text{-MeGua})$, координируясь на ядра золота(III) атомами кислорода карбонильных групп ($d(\text{C}=\text{O} \cdots \text{Au}^{\text{III}}) = 3,010(4) \text{ \AA}$) [67]. Дополнительную мерность кристаллу придают $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между ароматическими системами гуаниновых димеров с расстояниями между π -плоскостями около $3,39 \text{ \AA}$ (рис. 16б).

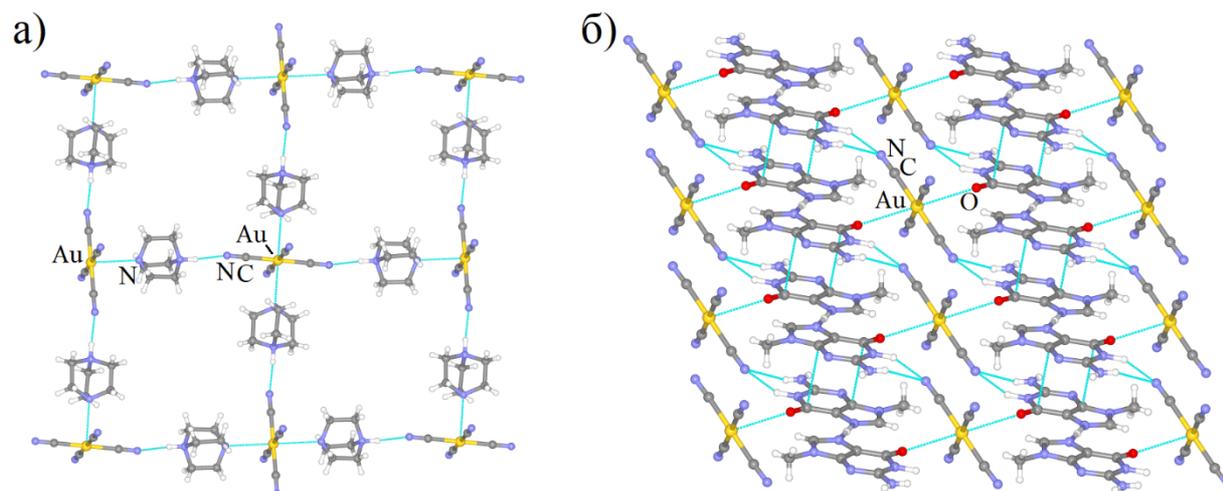
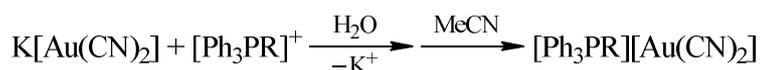


Рис. 16. Фрагмент двумерной сетки из ассоциатов $\{[\text{dabcoH}][\text{Au}(\text{CN})_4]^+\}$ (а) и межионные контакты в кристалле $[\text{9-MeGuaH}][\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot (9\text{-MeGua})$ (б)

В свою очередь, в дигалогендицианоауратных производных $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) контакты типа катион \cdots анион отсутствуют, однако присутствуют значимые межанионные контакты типа $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ длиной $3,5156(11) \text{ \AA}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$) и $3,7879(17) \text{ \AA}$ ($\text{Hal} = \text{I}$) (рис. 17а, б) [58].

Цианоауратные комплексы с органилфосфониевыми катионами в основном описаны для однозарядных $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+$. Также известно некоторое количество соединений с катионами $[\text{Me}_4\text{P}]^+$ [69] и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{R})\text{PPh}_3]^{2+}$ ($\text{R} = (\text{CH}_2)_3$ [70], $\text{CH}=\text{CH}$ [69]). Схемы синтеза дицианоауратных и дигалогендицианоауратных производных с такими катионами представлены ниже.



$\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, Cy , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ [70], $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ [71], $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ [70], $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ [71], $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [70], $\text{CH}=\text{CHMe}$ [71], Ph [72]

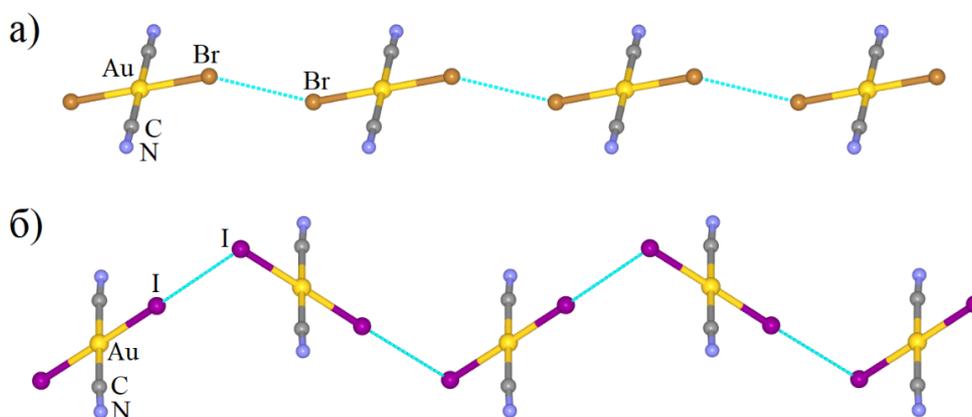
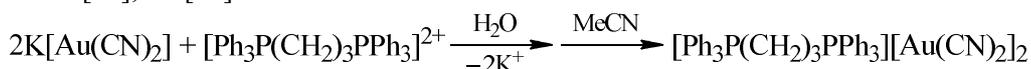
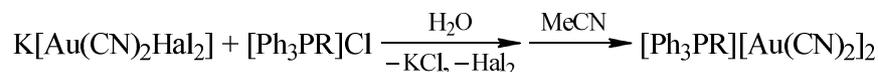


Рис. 17. Межанионные контакты $\text{Br} \cdots \text{Br}$ (а) и $\text{I} \cdots \text{I}$ (б) в комплексах $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$

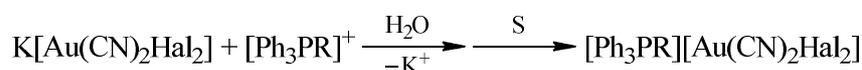
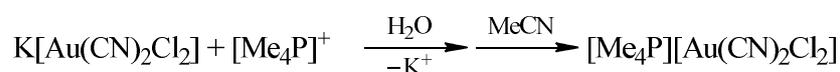
В работе [73] синтез дицианоауратных комплексов $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{OMe}$) осуществлялся из соответствующих дихлор- ($\text{R} = \text{Ph}$) и дибромдицианоауратов ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{OMe}$) тетраорганилфосфония путем восстановительного элиминирования галогенов, которое происходило при длительном стоянии в воде осажденных продуктов взаимодействия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ с солями $[\text{Ph}_3\text{PR}]\text{Cl}$. Соединения были выделены в минорных количествах вместе с целевыми продуктами $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$.



Hal = Cl: R = Ph [73];

Hal = Br: R = $\text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{OMe}$ [73]

Все дигалогендицианоаураты тетраорганилфосфония получали ионно-обменными реакциями.



Hal = Cl:

S = MeCN: R = Me [74], *n*-Pr [75], *i*-Bu [75], *n*-C₇H₁₅ [69, 75], CH₂Ph [74];

S = EtOH: R = Et [76], *n*-Bu, CH₂OMe [77];

Hal = Br:

S = MeCN: R = Me [78], Cy [74], CH₂CH=CHMe [79], CH₂CN [69, 79], CH₂OMe [80];

S = EtOH: R = (CH₂)₂Br [76], (CH₂)₃Br [81];

S = MeCN/*i*-PrOH: CH₂Ph, CH₂C₆H₄(OH)-2, CH₂C₆H₄(CN)-4 [82];

Hal = I:

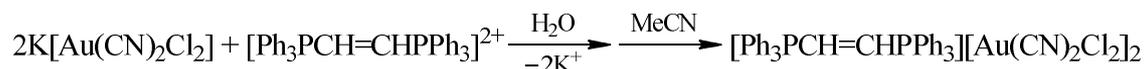
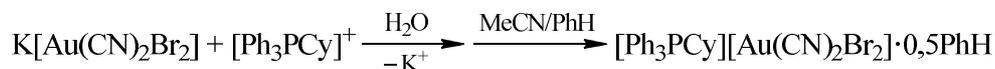
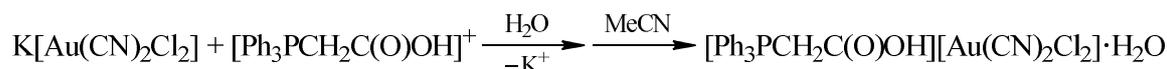
S = MeCN: R = CH₂CN [69], CH₂OH [73];

S = MeCN/EtOH: R = Me, CH₂CN [83];

S = MeCN/*i*-PrOH: R = Et, CH₂Ph, Ph [84];

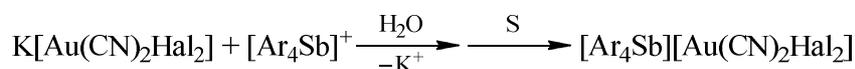
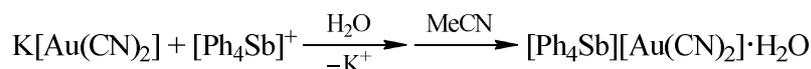
S = dmsO: R = Ph [74]

Аналогичным путем были получены и сольватсодержащие комплексы [69, 82].



Также стоит отметить, что в работе [85] описаны смешанноанионные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$, которые были выделены в минорных количествах наряду с целевыми $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$.

Известные цианоауратные комплексы тетраорганиларсония, стибония и висмутония, среди которых $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{CN})_4]$ [66], $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [86], $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [72], $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [80], $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot (\text{dmsO}-O)][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [81], $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$ [85], $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ [83, 85], $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ [85] и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br) [87] синтезировались аналогично фосфорсодержащим производным.



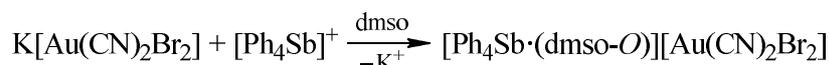
Hal = Br:

S = MeCN: Ar = Ph [80];

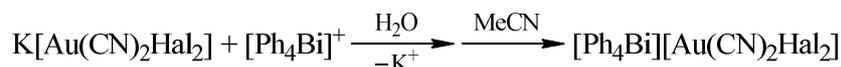
Hal = I:

S = MeCN: Ar = Ph [85];

S = MeCN/EtOH: Ar = *p*-Tol [83]



Триодидсодержащие производные $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ и $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ были синтезированы в минорных количествах при синтезе целевых комплексов, в то время как аддукт $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$ получали добавлением в реакционную смесь иода [85].



Hal = Cl, Br [87]

Со структурной точки зрения, охарактеризованные методом РСА цианоураты тетраорганилфосфония, -арсония, -стибония и -висмутония не столь интересны, как их *N*-содержащие аналоги. За исключением некоторых примеров, кристаллическая организация таких комплексов обычно обуславливается лишь водородными связями $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ и/или $\text{Au}-\text{Hal}\cdots\text{H}-\text{C}$ различной силы. Наиболее любопытно на общем фоне выглядят диоддидцианоуратные производные $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ [69, 83], $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$ и $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ [85], в структуре которых наблюдаются галоген-галогенные связи $\text{I}\cdots\text{I}$. В случае $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (рис. 18), данные взаимодействия образованы диоддидцианоуратными анионами ($d(\text{I}\cdots\text{I}) = 3,934(1) \text{ \AA}$) и аналогичны контактам $\text{Br}\cdots\text{Br}$, присутствующим в комплексе $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [58]. Контакты схожей конфигурации наблюдаются и в кристалле $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$, однако уже между анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ и $[\text{I}_3]^-$ ($d(\text{I}\cdots\text{I}) = 3,853(2) \text{ \AA}$). В аддукте $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$ $\text{I}\cdots\text{I}$ -взаимодействия присутствуют между триодид-ионом и сольватными молекулами иода, причем для одной из независимых молекул I_2 расстояние $\text{I}\cdots\text{I}$ составляет $3,529(2) \text{ \AA}$, в то время как для второй молекулы данный контакт гораздо короче ($d(\text{I}\cdots\text{I}) = 3,086(2) \text{ \AA}$), что также позволяет рассматривать систему $[\text{I}_3]^- \cdots \text{I}_2$ как угловой пентаиодид-анион.

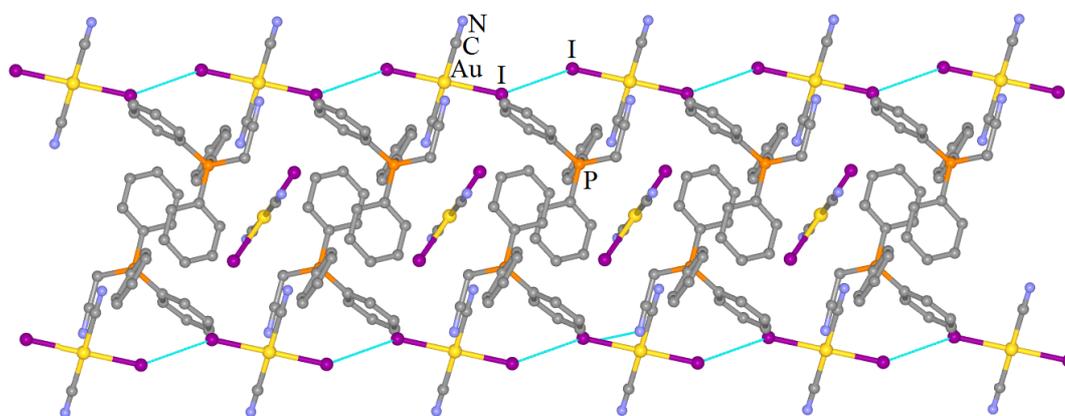


Рис. 18. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (атомы водорода не показаны)

Кроме диоддидицианоуратов, заслуживают упоминания комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ [79] и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [80], в структуре которых присутствуют межанионные контакты $\text{Hal}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ ($d(\text{Hal}\cdots\text{Au}^{\text{III}})$: 3,399, 3,401 Å (Hal = Cl); 3,456 Å (Hal = Br)), обуславливающие выстраивание дигалогендицианоурат-ионов в псевдополимерные цепочки (рис. 19а, б). Причем, в случае дихлорпроизводного, все ядра золота(III) имеет псевдо-квадратно-пирамидальную координацию, в то время как в соединении $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ плоско-квадратные анионы чередуются с псевдооктаэдрическими.

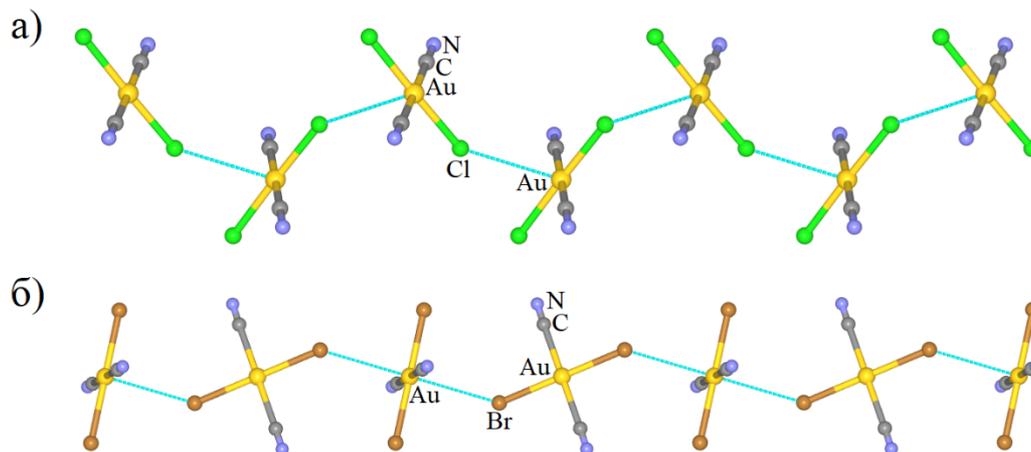


Рис. 19. Межанионные контакты $\text{Hal}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ в комплексах $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (б)

С точки зрения структуры некоторый интерес также представляет комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}\cdot(\text{dmsO})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [81]. В противоположность остальным вышеописанным органическим производным, тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионах данного соединения серьезно искажена за счет дополнительной координации с молекулой ДМСО. Расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{S}$ составляет 2,576 Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å [88]), однако не превышает суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3,58 Å [40]).

Заключение

Несмотря на то, что цианоуратным комплексам с органическими катион-радикалами и органическими катионами не свойственно координационно-полимерное строение, а также вопреки связанным с этим трудностям в предсказании итоговой структуры продуктов, многие химики считают данные соединения интересными объектами для исследований. Варьирование природы и размера ионов в сочетании с возможностью их участия в нековалентных взаимодействиях, свойственных только галоген- и золотосодержащим субстратам, позволяет получать соединения с широким спектром физико-химических свойств: оптических, эмиссионных, проводящих/диэлектрических, магнитных.

Наиболее раскрытыми с научной точки зрения на данный момент можно обозначить цианоуратные комплексы с фульваленовыми катион-радикалами и *N*-органическими/-иниевыми катионами, в то время как процесс разработки семейства цианоуратов органиларсония, -фосфония, стибония и висмутония только начинает набирать обороты.

Список источников

1. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15. № 4. С. 9. DOI: 10.14529/chem230401.
2. Yamada J., Akutsu H. // Crystals. 2012. V. 2, no. 3. P. 812. DOI: 10.3390/cryst2030812.
3. Formigué M., Mézière C., Canadell E., Zitoun D., Bechgaard K., Auban-Senzier P. // Adv. Mat. 1999. V. 11, no. 9. P. 766. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:9<766::AID-ADMA766>3.0.CO;2-U.

4. *Tsujimoto K., Ogasawara R., Kishia Y., Fujiwara H.* // *New J. Chem.* 2014. V. 38, no. 1. P. 406. DOI: 10.1039/C3NJ00979C.
5. *Yamashita Y., Tomura M., Imaeda K.* // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42, no. 25. P. 4191. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00686-4.
6. *Yamashita Y., Tomura M., Tanaka S., Imaeda K.* // *Synth. Met.* 1999. V. 102, no. 1–3. P. 1730. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00931-X.
7. *Fujiwara H., Kobayashi H.* // *Chem. Commun.* 1999, no. 23. P. 2417. DOI: 10.1039/A907363I.
8. *Takimiya K., Oharuda A., Morikami A., Aso Y., Otsubo T.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2000, no. 17. P. 3013. DOI: 10.1002/1099-0690(200009)2000:17<3013::AID-EJOC3013>3.0.CO;2-%23.
9. *Ojima E., Fujiwara H., Kobayashi H., Kobayashi A.* // *Adv. Mat.* 1999. V. 11, no. 18. P. 1527. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199912)11:18%3C1527::AID-ADMA1527%3E3.0.CO;2-X.
10. *Inayoshi T., Sanada M., Matsumoto S.* // *Synth. Met.* 2016. V. 220. P. 174. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.06.005.
11. *Inayoshi T., Sanada M., Matsumoto S.* // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 1988. V. C44, no. 3. P. 466. DOI: 10.1107/S010827018701148X.
12. *Misaki Y., Higuchi N., Fujiwara H., Yamabe T., Mori T., Mori H., Tanaka S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 34, no. 11. P. 1222. DOI: 10.1002/anie.199512221.
13. *Shirahata T., Kibune M., Imakubo T.* // *Chem. Commun.* 2006, no. 15. P. 1592. DOI: 10.1039/b516940b.
14. *Shirahata T., Kibune M., Yoshino H., Imakubo T.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13, no. 27. P. 7619. DOI: 10.1002/chem.200700314.
15. *Imakubo T., Tajima N., Tamura M., Kato R., Nishio Y., Kajita K.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12, no. 2. P. 159. DOI: 10.1039/b110303b.
16. *Imakubo T., Shirahata T., Kibune M., Yoshino H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 2007, iss. 30. P. 4727. DOI: 10.1002/ejic.200700530.
17. *Beno M.A., Firestone M.A., Leung P.C.W., Sowa L.M., Wang H.H., Williams J.M., Whangbo M.-H.* // *Solid State Commun.* 1986. V. 57, no. 9. P. 735. DOI: 10.1016/0038-1098(86)90849-5.
18. *Amberger E., Fuchs H., Polborn K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986. V. 25, no. 8. P. 729. DOI: 10.1002/anie.198607291.
19. *Kurmoo M., Day P., Mitani T., Kitagawa H., Shimoda H., Yoshida D., Guionneau P., Barrens Y., Chasseau D., Ducasse L.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996. V. 69, no. 5. P. 1233. DOI: 10.1246/bcsj.69.1233.
20. *Amberger E., Fuchs H., Polborn K.* // *Synth. Met.* 1987. V. 19, no. 1–3. P. 605. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90423-1.
21. *Naito T., Tateno A., Udagawa T., Kobayashi H., Kato R., Kobayashi A., Nogami T.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. V. 90, no. 5. P. 763. DOI: 10.1039/ft9949000763.
22. *Okano Y., Sawa H., Aonuma S., Kato R.* // *Synth. Met.* 1995. V. 70, no. 1–3. P. 1161. DOI: 10.1016/0379-6779(94)02801-5.
23. *Misaki Y., Taniguchi M., Tanaka K., Takimiya K., Morikami A., Otsubo T., Mori T.* // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 168, no. 2. P. 608. DOI: 10.1006/jssc.2002.9758.
24. *Furuta K., Kohno S., Shiratata T., Yamasaki K., Hino S., Misaki Y.* // *Crystals.* 2012. V. 2, no. 2. P. 393. DOI: 10.3390/cryst2020393.
25. *Nigrey P.J., Morosin B., Kwak J.F., Venturini E.L., Baughman R.J.* // *Synth. Met.* 1986. V. 16, no. 1. P. 1. DOI: 10.1016/0379-6779(86)90149-9.
26. *Nakamura T., Saito G., Inukai T., Sugano T., Kinoshita M., Konno M.* // *Solid State Commun.* 1990. V. 75, no. 7. P. 583. DOI: 10.1016/0038-1098(90)90423-9.
27. *Mori H., Hirabayashi I., Tanaka S., Mori T., Maruyama Y., Inokuchi H.* // *Solid State Commun.* 1993. V. 88, no. 6. P. 411. DOI: 10.1016/0038-1098(93)90603-K.
28. *Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A.* // *Solid State Commun.* 1989. V. 18, no. 5. P. 781. DOI: 10.1246/cl.1989.781.
29. *Madalan M.M., Réthoré C., Fourmigué M., Canadell E., Lopes E.B., Almeida M., Auban-Senzier P., Avarvari N.* // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16, no. 2. P. 528. DOI: 10.1002/chem.200901980.
30. *Mori T., Misaka Y., Yamabe T.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. V. 67, no. 12. P. 3187. DOI: 10.1246/bcsj.67.3187.

31. Furuta K., Kohno S., Shiratata T. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, no. 24. P. 3982. DOI: 10.1002/ejic.201402006.
32. Kikuchi K., Ishikawa Y., Saito K., Ikemoto I., Kobayashi K. // *Synth. Met.* 1988. V. 27, no. 3–4. P. 391. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90174-9.
33. Ashizawa M., Aragaki M., Mori T., Misaki Y., Yamabe T. // *Chem. Lett.* 1997. V. 26, no. 7. P. 649. DOI: 10.1246/cl.1997.649.
34. Kawamoto T., Ashizawa M., Mori T., Yamaura J., Kato R., Misaki Y., Tanaka K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. V. 75, no. 3. P. 435. DOI: 10.1246/bcsj.75.435.
35. Mori T., Inokuchi H., Misaki Y., Nishikawa H., Yamabe T., Mori H., Tanaka S. // *Chem. Lett.* 1993. V. 22, no. 12. P. 2085. DOI: 10.1246/cl.1993.2085.
36. Kimura S., Nii H., Kurai H., Takeuchi T., Katsuhara M., Mori T. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003. V. 76, no. 1. P. 89. DOI: 10.1246/bcsj.76.89.
37. Geiser U., Anderson B.A., Murray A., Pipan C.M., Rohl C.A., Vogt B.A., Wang H.H., Williams J.M., Kang D.B., Whangbo M.-H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* 1990. V. 181, no. 1. P. 105. DOI: 10.1080/00268949008035996.
38. Osada M., Kumagai T., Sugimoto M., Nishida J., Yamashita Y. // *Synth. Met.* 2005. V. 152, no. 1–3. P. 429. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.07.157.
39. Nishiwaki M., Nakamura K., Shirahata T., Misaki Y. // *Chem. Lett.* 2011. V. 40, no. 5. P. 452. DOI: 10.1246/cl.2011.452.
40. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113, no. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
41. Зорина Л.В. Дис. ... канд. ф.-м. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2003. 46 с.
42. Mori T. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998. V. 71, no. 11. P. 2509. DOI: 10.1246/bcsj.71.2509.
43. Mori T., Mori H., Tanaka S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72, no. 2. P. 179. DOI: 10.1246/bcsj.72.179.
44. Mori T. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72, no. 9. P. 2011. DOI: 10.1246/bcsj.72.2011.
45. Fujita W. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44, no. 3. P. 903. DOI: 10.1039/C4DT03208J.
46. Kawamoto A., Tanaka J., Oda A., Mizumura H., Murata I., Nakasuji K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. V. 63, no. 8. P. 2137. DOI: 10.1246/bcsj.63.2137.
47. Arai E., Fujiwara H., Kobayashi H., Kobayashi A., Takimiya K., Otsubo T., Ogura F. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37, no. 12. P. 2850. DOI: 10.1021/ic9802247.
48. Fujiwara E., Fujiwara H., Narymbetov B.Zh., Kobayashi H., Nakata M., Torii H., Kobayashi A., Takimiya K., Otsubo T., Ogura F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005, no. 17. P. 3435. DOI: 10.1002/ejic.200500167.
49. Dong W., Sun Y.-Q., Yu B., Zhou H.-B., Song H.-B., Liu Z.-Q., Wang Q.-M., Liao D.-Z., Jiang Z.-H., Yan S.-P., Cheng P. // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 1347. DOI: 10.1039/B403329A.
50. Qu J., Gu W., Liu X. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61, no. 4. P. 618. DOI: 10.1080/00958970701367712.
51. Stender M., Olmstead M.M., Balch A.L., Rios D., Attar S. // *Dalton Trans.* 2003, no. 22. P. 4282. DOI: 10.1039/b310085e.
52. Yoshida Y., Fujii J., Saito G., Hiramatsu T., Sato N. // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16, no. 8. P. 724. DOI: 10.1039/b515869a.
53. Assefa Z., Gore S.B. // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2016. V. 30, no. 2. P. 3435. DOI: 10.4314/bcse.v30i2.7.
54. Paraschiv C., Ferlay S., Hosseini M.W., Bulach V., Planeix J.-M. // *Chem. Commun.* 2004, no. 20. P. 2270. DOI: 10.1039/b410459p.
55. Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas M., Hosseini M.W. // *CrystEngComm.* 2011. V. 13, no. 6. P. 1922. DOI: 10.1039/c0ce00607f.
56. Abouelwafa A.S., Anson C.E., Hauser A., Patterson H.H., Baril-Robert F., Li X., Powell A.K. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51, no. 3. P. 1294. DOI: 10.1021/ic201109u.
57. Patel E.N., Arthur R.B., Nicholas A.D., Reinheimer E.W., Omary M.A., Brichacek M., Patterson H.H. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48, no. 27. P. 10288. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
58. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, no. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y.

59. Dobbs W., Suisse J.-M., Douce L., Welter R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45, no. 25. P. 4179. DOI: 10.1002/anie.200600929.
60. Schubert R.J., Range K.-J. // *Z. Naturforsch. B.* 1990. V. 45b. P. 1118. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1990-0802>.
61. Schweltnus A.H., Denner L., Boeyens J.C.A. // *Polyhedron.* 1990. V. 9, no. 7. P. 975. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84300-4.
62. Lacroix P.G., Munoz M.C., Gaspar A.B., Real J.A., Bonhommeau S., Rodriguez V., Nakatani K. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21, no. 40. P. 15940. DOI: 10.1039/c1jm12105g.
63. Liao R.-Y., Ehlich H., Schier A., Schmidbaur H. // *Z. Naturforsch. B.* 2002. V. 57b. P. 1085. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2002-1002>.
64. Verdan S., Melich X., Bernardinelli G., Williams A.F. // *CrystEngComm.* 2009. V. 11, no. 7. P. 1416. DOI: 10.1039/b820737b.
65. Cramer R.E., Smith D.W., VanDoorne W. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37, no. 22. P. 5895. DOI: 10.1021/ic980372x.
66. Geisheimer A.R., Wren J.E.C., Michaelis V.K. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, no. 4. P. 1265. DOI: 10.1021/ic101782v.
67. Schimanski A., Freisinger E., Erxleben A., Lippert B. // *Inorganica Chim. Acta.* 1998. V. 283, no. 1. P. 223. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00099-1.
68. Manson III W.R. // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9, no. 12. P. 2688. DOI: 10.1021/ic50094a013.
69. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Сенчурич В.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, no. 1. С. 23. DOI: 10.14529/chem200103.
70. Тарасова Н.М., Попкова М.А. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2019. Т. 11, no. 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem190106.
71. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64, no. 6. P. 729. DOI: 10.1134/S0036023619060147.
72. Шарутин В.В., Попкова М.А. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2018. Т. 10, no. 1. С. 55. DOI: 10.14529/chem180107.
73. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14, no. 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207.
74. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, no. 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem210106.
75. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, no. 4. С. 82. DOI: 10.14529/chem210406.
76. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, no. 3. С. 22. DOI: 10.14529/chem210303.
77. Хабина А.Е., Шевченко Д.П. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, no. 2. С. 34. DOI: 10.14529/chem200204.
78. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В., Ельцов О.С. // *Изв. вузов. Сер. хим. технол.* 2020. Т. 63, no. 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.
79. Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48, no. 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1070328422010055.
80. Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Eltsov O.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70, no. 10. P. 1946. DOI: 10.1007/s11172-021-3301-5.
81. Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92, no. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152.
82. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65 № 2. P. 169. DOI: 10.1134/S0036023620020151.
83. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46, no. 9. P. 631. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
84. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69, no. 10. P. 1892. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
85. Шарутин В.В. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, no. 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208.

86. Jones P.G., Thöne C. // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1989. V. C45, no. 1. P. 11. DOI: 10.1107/S0108270188009941.

87. Сенчури́н В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, no. 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem190306.

88. Cordero, B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Baragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008, no. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.

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

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024 г.

The article was submitted 21 February 2024.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$) И ГИДРАТА НИТРАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В.В. Шарутин[✉], О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Строение карбоксилатов тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ (1), CH_2Br (2), CH_2I (3), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (4)] и нитрата $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах **1–5** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с электроотрицательным лигандом в аксиальном положении. Аксиальные углы CSbO составляют 174,05(7); 171,6(2), 170,3(2); 173,10(12); 177,93(5); 178,02(9), 168,11(9), 169,33(9)° соответственно. Данные РСА: (1) $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{ClSb}]$, $M = 523,64$; ромбическая сингония, пр. гр. $Pbca$; параметры ячейки: $a = 14,382(8) \text{ \AA}$, $b = 16,681(10) \text{ \AA}$, $c = 19,270(11) \text{ \AA}$; $\beta = 90,00^\circ$, $V = 4623(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho(\text{выч.}) = 1,505 \text{ г/см}^3$; $\mu = 1,328 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 2096,0$; обл. сбора по 2θ : 5,64–56,6°; $-19 \leq h \leq 19$, $-22 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 25$; всего отражений 69348; независимых отражений 5710 ($R_{\text{int}} = 0,0398$); $GOOF = 1,067$; R -фактор 0,0261]; (2) $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Sb}_2]$, $M = 1138,19$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 11,096(13) \text{ \AA}$, $b = 12,510(13) \text{ \AA}$, $c = 17,62(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 78,01(6)^\circ$, $\beta = 89,35(7)^\circ$, $\gamma = 89,71(5)^\circ$, $V = 2393(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{выч.}) = 1,577 \text{ г/см}^3$; $\mu = 2,841 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 1120,0$; обл. сбора по 2θ : 5,16–69,06°; $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 89320; независимых отражений 11788 ($R_{\text{int}} = 0,0568$); $GOOF = 1,034$; R -фактор 0,0519]; (3) $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SbI}]$, $M = 615,09$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 12,779(6) \text{ \AA}$, $b = 10,864(4) \text{ \AA}$, $c = 17,542(9) \text{ \AA}$; $\beta = 100,18(3)^\circ$, $V = 2397(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,704 \text{ г/см}^3$; $\mu = 2,458 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 1192,0$; обл. сбора по 2θ : 6,02–71,46°; $-20 \leq h \leq 20$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 28$; всего отражений 70960; независимых отражений 11043 ($R_{\text{int}} = 0,0510$); $GOOF = 1,018$; R -фактор 0,0537]; (4) $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{F}_2\text{Sb}]$, $M = 587,24$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,862(13) \text{ \AA}$, $b = 10,154(13) \text{ \AA}$, $c = 14,298(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 84,03(6)^\circ$, $\beta = 82,76(7)^\circ$, $\gamma = 68,41(5)^\circ$, $V = 1318,2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{выч.}) = 1,479 \text{ г/см}^3$; $\mu = 1,086 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 588,0$; обл. сбора по 2θ : 6,08–74,28°; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$; всего отражений 88852; независимых отражений 13477 ($R_{\text{int}} = 0,0353$); $GOOF = 1,026$; R -фактор 0,0359]; (5) $[\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Sb}_3]$, $M = 1494,50$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 23,072(7) \text{ \AA}$, $b = 10,427(3) \text{ \AA}$, $c = 27,040(10) \text{ \AA}$; $\beta = 95,860(13)^\circ$, $V = 6472(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,534 \text{ г/см}^3$; $\mu = 1,305 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 2992,0$; обл. сбора по 2θ : 5,6–62,16°; $-33 \leq h \leq 29$, $-15 \leq k \leq 15$, $-39 \leq l \leq 39$; всего отражений 228547; независимых отражений 20667 ($R_{\text{int}} = 0,0432$); $GOOF = 1,041$; R -фактор 0,0303]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: особенности строения, карбоксилат тетрафенилсурьмы, гидрат нитрата тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Шарутина О.К. Особенности строения карбоксилатов тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$) и гидрата нитрата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37–45. DOI: 10.14529/chem240203

STRUCTURAL FEATURES OF TETRAPHENYLANTIMONY CARBOXYLATES $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$) AND TETRAPHENYLANTIMONY NITRATE HYDRATE $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.V. Sharutin[✉], O.K. Sharutina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The structure of tetraphenylantimony carboxylates $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**), CH_2Br (**2**), CH_2I (**3**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (**4**)] and nitrate $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) was established by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the XRD data, the antimony atoms in complexes **1–5** have the coordination of a distorted trigonal bipyramid with an electronegative ligand in the axial position. The CSbO axial angles are 174.05(7); 171.6(2), 170.3(2); 173.10(12); 177.93(5); 178.02(9), 168.11(9), and 169.33(9)° respectively. The X-ray diffraction data: (**1**) [$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{ClSb}$, $M = 523.64$; rhombic system, sp. gr. Pbc a ; cell parameters: $a = 14.382(8)$ Å, $b = 16.681(10)$ Å, $c = 19.270(11)$ Å; $\beta = 90.00^\circ$, $V = 4623(5)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.505$ g/cm³; $\mu = 1.328$ mm⁻¹; $F(000) = 2096.0$; region 2θ collection: 5.64–56.6°; $-19 \leq h \leq 19$, $-22 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 25$; total reflections 69348; independent reflections 5710 ($R_{\text{int}} = 0.0398$); $GOOF = 1.067$; R -factor 0.0261]; (**2**) [$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Sb}_2$, $M = 1138.19$; triclinic syngony, sp. gr. $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 11.096(13)$ Å, $b = 12.510(13)$ Å, $c = 17.62(2)$ Å; $\alpha = 78.01(6)^\circ$, $\beta = 89.35(7)^\circ$, $\gamma = 89.71(5)^\circ$, $V = 2393(5)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.577$ g/cm³; $\mu = 2.841$ mm⁻¹; $F(000) = 1120.0$; region 2θ collection: 5.16–69.06°; $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$; total reflections 89320; independent reflections 11788 ($R_{\text{int}} = 0.0568$); $GOOF = 1.034$; R -factor 0.0519]; (**3**) [$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SbI}$, $M = 615.09$; monoclinic syngony, sp. gr. $P2_1/c$; cell parameters: $a = 12.779(6)$ Å, $b = 10.864(4)$ Å, $c = 17.542(9)$ Å; $\beta = 100.18(3)^\circ$, $V = 2397(2)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.704$ g/cm³; $\mu = 2.458$ mm⁻¹; $F(000) = 1192.0$; region 2θ collection: 6.02–71.46°; $-20 \leq h \leq 20$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 28$; total reflections 70960; independent reflections 11043 ($R_{\text{int}} = 0.0510$); $GOOF = 1.018$; R -factor 0.0537]; (**4**) [$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{F}_2\text{Sb}$, $M = 587.24$; triclinic syngony, sp. gr. $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 9.862(13)$ Å, $b = 10.154(13)$ Å, $c = 14.298(2)$ Å; $\alpha = 84.03(6)^\circ$, $\beta = 82.76(7)^\circ$, $\gamma = 68.41(5)^\circ$, $V = 1318.2(5)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.479$ g/cm³; $\mu = 1.086$ mm⁻¹; $F(000) = 588.0$; region 2θ collection: 6.08–74.28°; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$; total reflections 88852; independent reflections 13477 ($R_{\text{int}} = 0.0353$); $GOOF = 1.026$; R -factor 0.0359]; (**5**) [$\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Sb}_3$, $M = 1494.50$; monoclinic syngony, sp. gr. $P2_1/n$; cell parameters: $a = 23.072(7)$ Å, $b = 10.427(3)$ Å, $c = 27.040(10)$ Å; $\beta = 95.860(13)^\circ$, $V = 6472(4)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.534$ g/cm³; $\mu = 1.305$ mm⁻¹; $F(000) = 2992.0$; region 2θ collection: 5.6–62.16°; $-33 \leq h \leq 29$, $-15 \leq k \leq 15$, $-39 \leq l \leq 39$; total reflections 228547; independent reflections 20667 ($R_{\text{int}} = 0.0432$); $GOOF = 1.041$; R -factor 0.0303]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compounds **1–5** are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: structural features, tetraphenylantimony carboxylate, tetraphenylantimony nitrate hydrate, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structural features of tetraphenylantimony carboxylates $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$) and tetraphenylantimony nitrate hydrate $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):37–45. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240203

Введение

Возрастающий интерес к органическим соединениям сурьмы во многом определяется потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в качестве реагентов и компонентов каталитических систем при полимеризации, в тонком органическом синтезе, в качестве антиоксидантов и др. [1]. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются арильные производные пентавалентной сурьмы общей формулы Ph_4SbX (X – электроотрицательная группа) [2–25].

В молекулах органических соединений сурьмы(V) центральный атом содержит пять электронных пар на валентной оболочке. Согласно теории ОЭПВО (отталкивание электронных пар валентных орбиталей) предпочтительной конфигурацией для пяти отталкивающихся точек (электронных пар), расположенных на поверхности сферы, является тригональная бипирамида. Отличительная особенность этой конфигурации – то, что экваториальные электронные пары должны быть расположены ближе к центральному остову, чем аксиальные, исходя из баланса между взаимным отталкиванием и притяжением электронных пар. В рамках модели жестких сфер для молекул с пятью электронными парами на валентной оболочке центрального атома оказывается возможной любая структура, промежуточная между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой с валентными углами между экваториальными связями в интервале от 90 до 120°. Тригональная бипирамида оказывается энергетически немногим более стабильной, чем квадратная пирамида [26].

В производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX электроотрицательный лиганд X всегда находится в аксиальном положении, что согласуется с теорией ОЭПВО, причем чаще всего происходит увеличение длины связи Sb–X, по сравнению с суммой ковалентных радиусов связанных между собой атомов. Это наблюдается, например, в хлоридах тетрафенил- и тетра-*n*-толилсурьмы [27, 28], где расстояния Sb–Cl равны 2,740(6) и 2,72(1) Å соответственно, что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и Cl (2,40 Å) [29]. Аналогичное удлинение связи Sb–Br (2,965 Å [30]; 2,950 Å [31]) наблюдается для бромидов тетрафенил- и тетра-*(n*-толил)сурьмы (сумма ковалентных радиусов атомов Sb и Br равна 2,55 Å [29]).

В настоящей работе изучены особенности строения карбоксилатов тетрафенилсурьмы: $Ph_4SbOC(O)R$ ($R = CH_2Cl$ (1), CH_2Br (2), CH_2I (3), $C_6H_3F_2-2,3$ (4)) и гидрата нитрата тетрафенилсурьмы $Ph_4SbONO_2 \cdot H_2O$ (5).

Экспериментальная часть

Соединения 1–5 синтезировали по методике, описанной в [1], из эквимольных количеств пентафенилсурьмы и кислоты в растворе бензола. После перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объем.) получали бесцветные кристаллы 1–4. Гидрат нитрата тетрафенилсурьмы (5) получали перекристаллизацией нитрата тетрафенилсурьмы из воды. Соединения анализировали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA.

Элементный анализ на C, H проводили на анализаторе Carlo-Erba 1106.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образец готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}). ИК-спектры соединений 1–4 содержали полосы поглощения при ~ 1700 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания карбонильной группы, а для 5 – две полосы при ~ 1270 и ~ 1630 cm^{-1} (NO_2).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [32]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [33] и OLEX2 [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	$C_{26}H_{22}O_2ClSb$	$C_{52}H_{46}O_4Br_2Sb_2$	$C_{26}H_{22}O_2SbI$	$C_{31}H_{23}O_2F_2Sb$	$C_{72}H_{62}N_3O_{10}Sb_3$
<i>M</i>	523,64	1138,19	615,09	587,24	1494,50
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Моноклиная	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	14,382(8)	11,096(13)	12,779(6)	9,862(13)	23,072(7)
<i>b</i> , Å	16,681(10)	12,510(13)	10,864(4)	10,154(6)	10,427(3)
<i>c</i> , Å	19,270(11)	17,62(2)	17,542(9)	14,298(8)	27,040(10)
α , град.	90,00	78,01(6)	90,00	84,03(2)	90,00

Параметр	1	2	3	4	5
β , град.	90,00	89,35(7)	100,18(3)	82,76(2)	95,860(13)
γ , град.	90,00	89,71(5)	90,00	68,41(2)	90,00
V , Å ³	4623(5)	2393(5)	2397(2)	1318,2(6)	6472(4)
Z	8	2	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,505	1,577	1,704	1,479	1,534
μ , мм ⁻¹	1,328	2,841	2,458	1,086	1,305
$F(000)$	2096,0	1120,0	1192,0	5880,0	2992,0
Размер кристалла (мм)	0,35 × 0,27 × 0,1	0,48 × 0,15 × 0,11	0,6 × 0,41 × 0,23	0,46 × 0,45 × 0,17	0,5 × 0,24 × 0,12
Область сбора данных по 2θ , град.	5,64–56,6	5,16–69,06	6,02–71,46	6,08–74,28	5,6–62,16
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19$, $-22 \leq k \leq 23$, $-23 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$	$-20 \leq h \leq 29$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 28$	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$	$-33 \leq h \leq 29$, $-15 \leq k \leq 15$, $-39 \leq l \leq 39$
Измерено отражений	69348	89320	70960	88852	228547
Независимых отражений	5710	11788	11043	13477	20667
Переменных уточнения	271	541	271	325	801
$GOOF$	1,067	1,034	1,018	1,026	1,041
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0261$, $wR_2 = 0,0584$	$R_1 = 0,0519$, $wR_2 = 0,1399$	$R_1 = 0,0537$, $wR_2 = 0,1249$	$R_1 = 0,0359$, $wR_2 = 0,0784$	$R_1 = 0,0303$, $wR_2 = 0,0624$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0391$, $wR_2 = 0,0654$	$R_1 = 0,0788$, $wR_2 = 0,1605$	$R_1 = 0,1050$, $wR_2 = 0,1477$	$R_1 = 0,0553$, $wR_2 = 0,0854$	$R_1 = 0,0522$, $wR_2 = 0,0703$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0,79/0,59	-1,61/1,34	-2,88/1,24	-0,56/0,47	-0,84/0,40

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Известно, что в ряду ацилокситетраарильных соединений сурьмы общей формулы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$ [8], CF_2Br , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ [24], H [35], CH_3 [36], Ph [37, 38], CHCHPh [39], $\text{CH}=\text{CHCOOH}$ [40], $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2$ [41]) наблюдается заметное искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул. Величины аксиальных углов составляют $170,5(1)–178,87(1)^\circ$. Суммы углов в экваториальных плоскостях равны $351,7(2)–355,6(1)^\circ$. Углы в экваториальной плоскости изменяются в интервале от $108,3(1)$ до $134,4(1)^\circ$. Значения углов $\text{OSbC}_{\text{экр}}$ меньше 90° ($75,0–85,8^\circ$); при этом углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{экр}}$ имеют значения $92,5(2)–101,4(2)^\circ$. Длины связей $\text{Sb}–\text{C}_{\text{экр}}$ находятся в интервале $2,092(4)–2,140(5)$ Å, что меньше расстояний $\text{Sb}–\text{C}_{\text{акс}}$ [$2,129(4)–2,172(3)$ Å]. Наличие карбоксильной группы в карбоксилатах тетраарилсурьмы допускает реализацию в этих соединениях дополнительной внутримолекулярной координации атома сурьмы с карбонильным кислородом, т. е. увеличение координационного числа атома сурьмы до 6. Впервые эту особенность заметили Боне и Соверби, которые, исследуя кристаллическое строение формиата [35] и ацетата тетрафенилсурьмы [36], обнаружили, что расстояния между атомом сурьмы и карбонильным кислородом, формально не связанными друг с другом, в этих соединениях составляют $3,291$ и $2,81$ Å соответственно при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода равной $3,70$ Å [29]. Взаимодействие атомов $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ в карбоксилатах тетрафенилсурьмы подтверждается увеличением экваториальных углов со стороны контакта до $152,62(2)^\circ$ [36] и уменьшением двух других углов по сравнению с идеальным значением 120° . Таким образом, внутримолекулярный контакт приводит к существенным искажениям в координационной сфере атомов сурьмы.

В полученном нами карбоксилате тетрафенилсурьмы **1** наблюдается внутримолекулярный контакт $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ ($3,398(4)$ Å), а величина экваториального угла со стороны контакта составляет $122,07(9)^\circ$ (рис. 1). В то же время в двух кристаллографически независимых молекулах **2**, в которых присутствуют обозначенные контакты $\text{Sb}(1) \cdots \text{O}(2)=\text{C}$ ($3,207(4)$ Å) и $\text{Sb}(2) \cdots \text{O}(4)=\text{C}$

(3,227(4) Å), значения экваториальных углов со стороны контакта составляют $127,37(9)^\circ$ и $110,21(9)^\circ$ соответственно (рис. 2). В молекуле **3** имеет место внутримолекулярный контакт $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ (3,346(4) Å), а величина экваториального угла со стороны контакта составляет $118,98(9)^\circ$ (рис. 3). Однако в кристалле **4** наблюдается обычная тенденция для молекул карбоксилатов тетрафенилсурьмы: максимальному экваториальному углу ($129,21(9)^\circ$) со стороны контакта соответствует расстояние $\text{Sb}(1) \cdots \text{O}(2)=\text{C}$ (3,181(4) Å) (рис. 4).

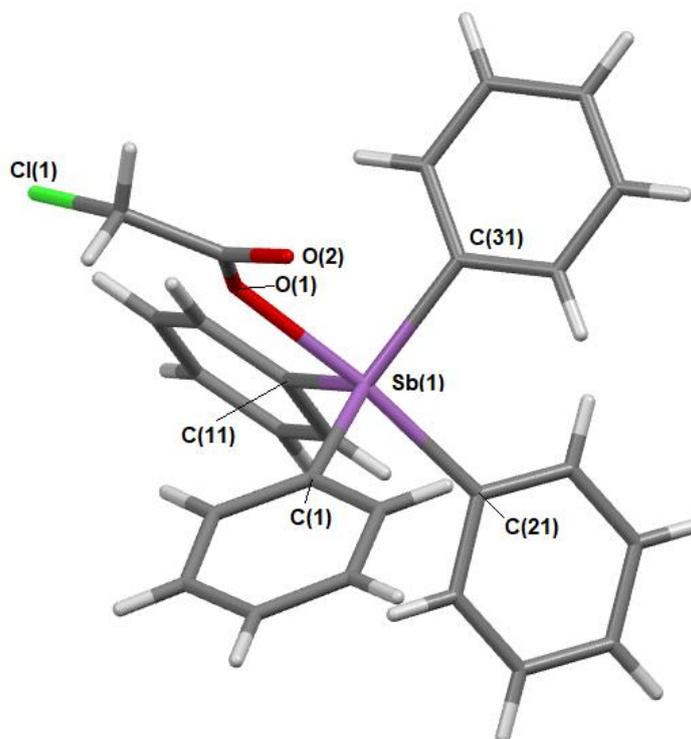


Рис. 1. Строение хлорацетата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (1)

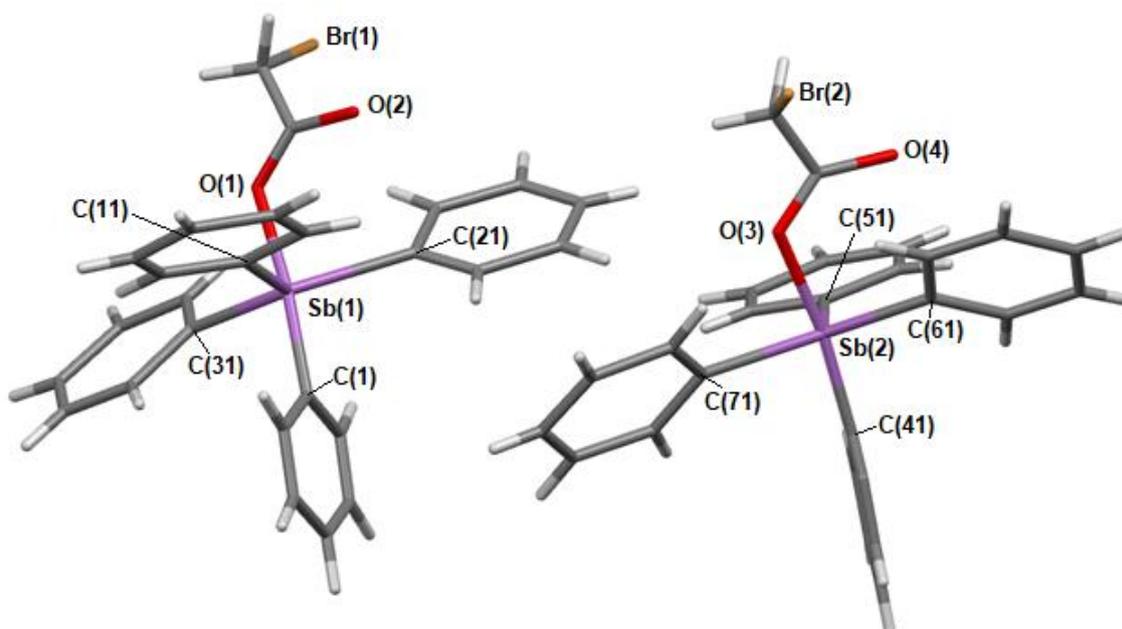


Рис. 2. Строение бромацетата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ (2)

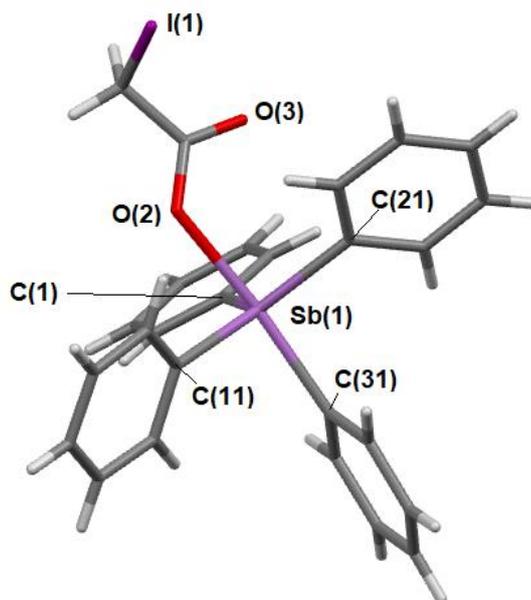


Рис. 3. Строение иодацетата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{I}$ (3)

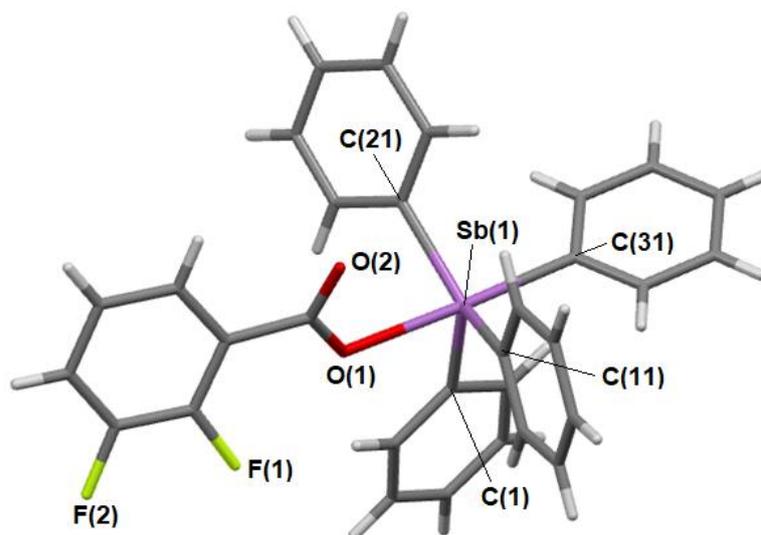


Рис. 4. Строение 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (4)

Следует заметить, что величина экваториального угла CSbC со стороны контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ для карбоксилатов тетрафенилсурьмы, содержащих в органической группе карбоксилатного лиганда различные функциональные группы (OH , COOH , F , Cl , Br), практически всегда меньше 120° [42]. Для молекул галоацетатов тетрафенилсурьмы (1–3) аксиальные углы OSbC составляют $174,05(14)$; $171,6(2)$, $170,3(2)$; $173,10(12)^\circ$, суммы углов в экваториальных плоскостях равны $356,6(8)$; $358,3(2)$, $358,1(2)$; $357,17(14)^\circ$ соответственно, расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ составляют $1,923(4)$ – $2,259(2)$ Å. Близки к приведенным значениям аналогичные величины для 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы ($177,93(5)^\circ$, $356,89(8)^\circ$ и $2,288(1)$ Å), из чего можно сделать вывод об искажении тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул карбоксилатов тетрафенилсурьмы в сторону тетраэдрической. Увеличение полярности связи $\text{Sb}-\text{O}$ можно было бы ожидать при увеличении электроотрицательности кислородсодержащего лиганда, что наблюдалось, например, в нитрате тетрафенилсурьмы (перекристаллизованного из смеси бензол-октан), строение которого впервые было определено в работе [43]. Было показано, что координация ато-

мов сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах (**а**, **б**) этого соединения – искаженная тригонально-бипирамидальная.

В свою очередь, нами было изучено строение гидрата нитрата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), перекристаллизованного из воды, в кристалле которого, наряду с молекулой воды, содержатся по три группировки Ph_4Sb и NO_3 : $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{NO}_3]^-$, $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{NO}_3]^-$ (рис. 5).

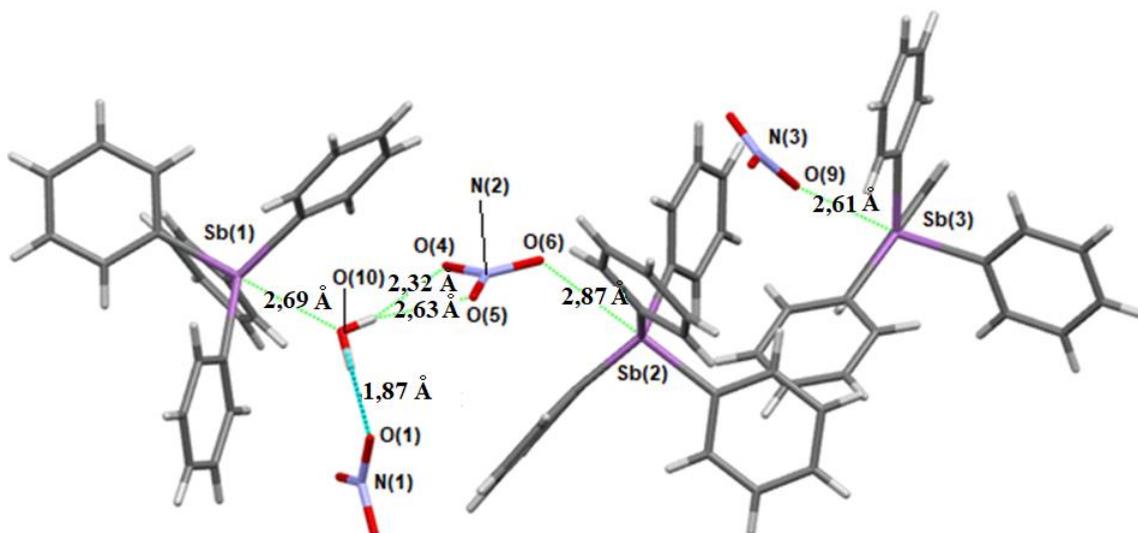


Рис. 5. Строение гидрата нитрата тетрафенилсурьмы $3 \text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Валентные углы в экваториальных плоскостях изменяются в интервале $109,81(8)$ – $123,23(8)^\circ$, их суммы составляют $351,15(2)$, $348,51(2)$, $350,08(2)^\circ$ соответственно. Аксиальные углы OSbC равны $178,02(5)$, $168,1(3)$, $169,33(4)^\circ$ соответственно. В нитратных группах наблюдается удлинение связи $\text{N}-\text{O}$ с тем атомом кислорода, который связан с атомом сурьмы [$\text{N}(2)-\text{O}(6)$ $1,269(4)$ и $\text{N}(3)-\text{O}(9)$ $1,277(4)$ Å] по сравнению со связями $\text{N}=\text{O}$ [$1,211(4)$ – $1,235(4)$ Å]. В нитрат-анионе связи $\text{N}(1)-\text{O}$ примерно одинаковы [$1,235(4)$ – $1,249(4)$ Å].

Отметим, что структура **5** изоструктурна аналогичной производного вимута [44]. Если присутствие тесных ионных пар (расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}$ $2,875$ Å) и нитрата тетрафенилсурьмы с полярной ковалентной связью $\text{Sb}-\text{O}$ (расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ $2,611$ Å) в первых двух случаях объяснимо, то наличие молекулы воды в координационной сфере атома металла ($\text{Sb}\cdots\text{O}$ $2,691$ Å) и свободного нитрат-аниона в последнем случае можно связать с особенностями кристаллической упаковки кристалла **5**, структурная организация которого обусловлена водородными связями $\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ ($1,87$ – $2,63$ Å), что близко к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода ($2,62$ Å) [29].

Заключение

Таким образом, искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул Ph_4SbX в сторону тетраэдрической и удлинение связи $\text{Sb}-\text{X}$ определяется электроотрицательностью группы X и присутствием различных функциональных групп (OH , COOH , F , Cl , Br) в органической группе карбоксилатного лиганда. При этом следует также учитывать эффекты кристаллической упаковки и стерические затруднения в молекулах Ph_4SbX .

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: 10.31857/S0132344X20100011

3. *Акатова К.Н., Бочкова Р.И., Лебедев В.А., Шарутин В.В., Белов Н.В.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 6. С. 1389.
4. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 117. EDN: HRZYJR.
5. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 13. EDN: OOFNKD.
6. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531.
7. *Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOD.
8. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA.
9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979.
10. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 11. С. 1932. EDN: BAWNYU.
11. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 581. EDN: QEXAWS.
12. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
13. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
14. *Сопина Д.М.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem220106.
15. *Ефремов А.Н., Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105.
16. *Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 63. DOI: 10.14529/chem210404.
17. *Сенчурин В.С., Орленко Е.Д.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem190207.
18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB.
19. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В.* // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330. DOI: 10.7868/S0044457X17100075.
20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224.
21. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146.
22. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC_id60682.
23. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158.
24. *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.
25. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105.
26. *Гиллести Р., Харгиттаи И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. С.75.
27. *Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Э.А., Шарутин В.В., Белов Н.В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1124.
28. *Акатова К.Н., Бочкова Р.И., Лебедев В.А., Шарутин В.В., Белов Н.В.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 6. С. 1389.
29. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, Вып. 12. С. 3015.

30. Ferguson G., Glidewell C., Lloyd D., Metcalfe S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1988. P. 731. DOI: 10.1039/P29880000731.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 457. EDN: RWIGOR.
32. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
33. 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.
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
35. Bone S.P., Sowerby D.B. // J. Chem. Res., Synop. 1979. No. 3. P. 82.
36. Bone S.P., Sowerby D.B. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. Relat. Elem. 1989. V. 45, No. 1–2. P. 23.
37. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 12. С. 1997.
38. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD.
39. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчурин В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194.
40. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. // J. Organometal. Chem. 1997. V. 536, No. 1. P. 87. DOI: 10.1016/s0022-328x(96)06463-7.
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082.
42. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
43. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, вып. 1. С. 45.
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC_.

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinao@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2023 г.

The article was submitted 21 November 2023.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ДЕАРИЛИРОВАНИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Ю.О. Пупкова, О.К. Шарутина, В.В. Шарутин[✉]
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Установлено, что в реакциях с пентафенилсурьмой 2,3-дигидроксibenзойная и 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислоты проявляют себя как бифункциональные соединения и образуют биядерные продукты $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}, \text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH-3})^-]$ (**I**), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4\text{-4}$ (**II**) соответственно. Реакция с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой протекает с участием только гидроксигрупп, с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой – с участием гидрокси- и карбокси-групп. 2,6-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с пента(*пара*-толил)сурьмой только по карбоксильной группе, давая 2,6-дигидроксibenзоат тетра(*пара*-толил)сурьмы *p*- $\text{ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}$ (**III**). Строение соединений **I–III** охарактеризовано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, в кристалле **I** присутствуют катионы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ с искаженной тетраэдрической координацией атома сурьмы (углы CSbC $99,18(14)^\circ$ – $118,07(16)^\circ$, связи Sb–C $2,093(4)$ – $2,119(3)$ Å) и анионы, содержащие пятичленный металлоцикл $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$, в котором атом сурьмы гексакоординирован (*цис*-углы CSbC $91,52(13)^\circ$ – $102,90(13)^\circ$; CSbO $85,06(12)^\circ$ – $94,73(13)^\circ$, OSbO $76,22(9)^\circ$). Расстояния Sb–O в цикле составляют $2,122(2)$ и $2,215(2)$ Å. Связи Sb–C варьируют в интервале $2,175(3)$ – $2,187(4)$ Å. В молекуле **II** атомы сурьмы структурно неэквивалентны. Один из атомов, связанный с атомом кислорода гидроксигруппы, имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды (аксиальный угол OSbC $174,5(2)^\circ$, углы CSbC в экваториальной плоскости $116,2(3)$ – $120,9(3)^\circ$; расстояния Sb–O и Sb–C равны $2,256(5)$ Å и $2,108(7)$ – $2,174(7)$ Å соответственно). Координационное число второго атома сурьмы, связанного с кислородом карбоксильной группы, увеличено до 6 за счет координации атома азота пиридинового цикла, расположенного в *орто*-положении по отношению к карбоксильной группе (расстояние $\text{Sb}\cdots\text{N}$ равно $2,402(6)$ Å). Координационный полиэдр атома – искаженный октаэдр (*цис*-углы при атоме сурьмы изменяются в интервале $72,22(19)^\circ$ – $103,6(3)^\circ$). Длина связи Sb–O равна $2,194(5)$ Å, расстояния Sb–C составляют $2,165(7)$ – $2,189(7)$ Å. В молекуле **III** координация атома сурьмы – искаженная тригональная бипирамида: аксиальный угол OSbC $170,30(8)^\circ$, углы CSbC в экваториальной плоскости $112,17(9)^\circ$ – $122,09(9)^\circ$; связи Sb–O $2,527(2)$ Å, Sb–C $2,031(2)$ – $2,258(3)$ Å.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пента(*пара*-толил)сурьма, 2,3-дигидроксibenзойная кислота, 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислота, 2,6-дигидроксibenзойная кислота, деарилирование, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Особенности строения продуктов реакций деарилирования пентаарилсурьмы полифункциональными кислотами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 46–57. DOI: 10.14529/chem240204

STRUCTURAL FEATURES OF THE DEARYLATION REACTION PRODUCTS OF PENTARYLANTIMONY WITH POLYFUNCTIONAL ACIDS

Yu.O. Pupkova, O.K. Sharutina, V.V. Sharutin[✉]
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. It has been established that in reactions with pentaphenylantimony, 2,3-dihydroxybenzoic and 5-hydroxypyridine-2-carboxylic acids behave as bifunctional compounds and form binuclear products $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}, \text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH-3})^-$ (**I**), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4$ -4 (**II**), respectively. The reaction with 2,3-dihydroxybenzoic acid occurs with the participation of just hydroxy groups, while the interaction with 5-hydroxypyridine-2-carboxylic acid proceeds with the participation of hydroxy and carboxy groups. 2,6-Dihydroxybenzoic acid reacts with penta(*para*-tolyl)antimony only at the carboxyl group, giving tetra(*para*-tolyl)antimony 2,6-dihydroxybenzoate $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2,6}$ (**III**). The structures of compounds **I–III** have been characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction. According to the X-ray diffraction data, crystal **I** contains $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ cations with a slightly distorted tetrahedral coordination of the antimony atom (the CSbC angles are $99.18(14)^\circ$ – $118.07(16)^\circ$, the Sb–C bonds are 2.093(4)–2.119(3) Å) and anions containing a five-membered metallocycle $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$, in which the antimony atom is hexacoordinated (the CSbC *cis*-angles are $91.52(13)^\circ$ – $102.90(13)^\circ$; the CSbO angles equal $85.06(12)^\circ$ – $94.73(13)^\circ$, the OSbO angle is $76.22(9)^\circ$). The Sb–O distances in the ring are 2.122(2) and 2.215(2) Å. The Sb–C bonds vary in the range 2.175(3)–2.187(4) Å. In molecule **II**, the antimony atoms are structurally nonequivalent. One of the atoms, associated with the oxygen atom of the hydroxy group, has the coordination of a distorted trigonal bipyramid (the OSbC axial angle equals $174.5(2)^\circ$, the CSbC angles in the equatorial plane are $116.2(3)^\circ$ – $120.9(3)^\circ$; the Sb–O and Sb–C distances are 2.256(5) Å and 2.108(7)–2.174(7) Å, respectively). The coordination number of the second antimony atom associated with the oxygen of the carboxyl group is increased to 6 due to coordination of the nitrogen atom of the pyridine ring located in the ortho position with respect to the carboxyl group (the Sb···N distance is 2.402(6) Å). The coordination polyhedron of the atom is a distorted octahedron (*cis*-angles at the antimony atom vary in the range $72.22(19)^\circ$ – $103.6(3)^\circ$). The Sb–O bond length is 2.194(5) Å, the Sb–C distances are 2.165(7)–2.189(7) Å. In molecule **III** the coordination of the antimony atom is a distorted trigonal bipyramid: the OSbC axial angle equals $170.30(8)^\circ$, the CSbC angles in the equatorial plane are $112.17(9)^\circ$ – $122.09(9)^\circ$; the Sb–O bond is 2.527(2) Å, and the Sb–C bond equals 2.031(2)–2.258(3) Å.

Keywords: pentaphenylantimony, penta(*para*-tolyl)antimony, 2,3-dihydroxybenzoic acid, 5-hydroxypyridine-2-carboxylic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid, dearylation, X-ray diffraction analysis

For citation: Pupkova Yu.O., Sharutina O.K., Sharutin V.V. Structural features of the dearylation reaction products of pentarylantimony with polyfunctional acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):46–57. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240204

Введение

В основной части публикаций, посвященных вопросам практического использования органических соединений сурьмы, изучаются различные аспекты их биологической активности [1–6]. Специфичность свойств конкретного соединения обусловлена природой лигандов, связанных с атомом сурьмы. Синтез новых органических производных сурьмы с лигандами, проявляющими биологическую активность, позволяет увеличить разнообразие соединений с полезными свойствами.

Известно, что большинство органических OH-кислот дефенилируют пентафенилсурьму, образуя производные Ph_4SbX (X – остаток кислоты) [7–10]. Реакции пентаарилсурьмы с органическими соединениями, содержащими несколько реакционноспособных функциональных групп, представляют интерес, поскольку могут приводить к образованию комплексов сурьмы, в которых лиганд выполняет различные структурные функции. С другой стороны, для органических соеди-

нений, содержащих различные функциональные группы с подвижным атомом водорода, реакции с пентаарилсурьмой являются своеобразным показателем их активности в этих группах. Так, при взаимодействии пентафенилсурьмы с сульфосалициловой кислотой сначала происходит замещение атома водорода в сульфонатной группе, при избытке пентафенилсурьмы в реакцию вступает карбоксильная группа, а гидроксильная группа участия в реакции не принимает [11]. При взаимодействии пентафенилсурьмы с салициловой кислотой реагирует только карбоксильная группа [12], в то время как реакция пентафенилсурьмы с 4-гидроксibenзойной кислотой в толуоле в присутствии метоксида натрия протекает и по карбоксильной, и по гидроксильной группам [13]. В реакции пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой независимо от соотношения реагентов участвуют карбоксильная и *para*-гидроксильная группы, образуя биядерный комплекс – 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы, в молекуле которого тригонально-бипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [14].

Настоящая работа посвящена изучению реакций пентаарилсурьмы с 2,3-, 2,6-дигидроксibenзойными и 5-гидрокси-пиридин-2-карбоновой кислотами, а также установлению особенностей строения полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез 3-карбоксикатехolato-O,O'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O},\text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH-3})^-]$ (I). Смесь 0,25 г (0,49 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,076 г (0,245 ммоль) 2,3-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. После охлаждения и медленного удаления растворителя получили 0,445 г (89 %) светло-коричневых кристаллов с т. пл. 210 °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 3032, 2355, 1675, 1570, 1551, 1495, 1470, 1435, 1292, 1260, 1202, 1180, 1161, 1018, 995, 970, 839, 741, 729, 723, 701, 650, 613, 513, 498.

Найдено, %: С 65,21, Н 4,43. Для $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 65,25, Н 4,39.

Синтез 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4\text{-4}$ (II). Смесь 0,25 г (0,49 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,034 г (0,245 ммоль) 5-гидрокси-пиридин-2-карбоновой кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа, охлаждали до комнатной температуры. Ампулу вскрывали, раствор концентрировали. Получили 0,18 г (72 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 189 °С (с разл.). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 65,00; Н 4,31. Найдено, %: С 64,89; Н 4,42. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3397, 3273, 3050, 1643, 1570, 1591, 1479, 1429, 1384, 1333, 1273, 1225, 1177, 1161, 1133, 1104, 1065, 1019, 997, 889, 866, 800, 733, 694, 644, 536, 461.

Синтез 2,6-дигидроксibenзоата тетра(*para*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}$ (III). Смесь 0,25 г (0,43 ммоль) пента-*para*-толилсурьмы и 0,066 г (0,43 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали, затем смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Растворитель удаляли, получили 0,22 г (81 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 179 °С. Найдено, %: С 65,51; Н 5,26. Для $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: С 65,72; Н 5,16. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3269, 3055, 3019, 2924, 2855, 1643, 1611, 1582, 1491, 1456, 1396, 1350, 1321, 1294, 1250, 1213, 1190, 1157, 1117, 1057, 1032, 1011, 849, 818, 799, 762, 704, 667, 610, 588, 534, 482, 459.

ИК-спектры соединения I–III записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 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 [15]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [16] и OLEX2 [17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2013238 (I), № 1974750 (II), № 2070390 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	I	II	III
1	2	3	4
Формула	C ₅₅ H ₄₄ O ₄ Sb ₂	C ₅₄ H ₄₃ NO ₃ Sb ₂	C ₃₅ H ₃₃ O ₄ Sb
<i>M</i>	1012,4	997,39	639,36
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9,826(3)	10,352(5)	16,384(8)
<i>b</i> , Å	17,696(5)	13,853(8)	17,705(9)
<i>c</i> , Å	26,015(7)	16,591(14)	20,724(12)
α, град	90,00	84,78(3)	90,00
β, град	93,059(16)	85,22(3)	90,00
γ, град	90,00	83,74(2)	90,00
<i>V</i> , Å ³	4517(2)	2349(3)	6011(6)
<i>Z</i>	8	2	8
ρ(выч.), г/см ³	1,487	1,410	1,413
μ, мм ⁻¹	1,242	1,193	0,955
<i>F</i> (000)	2032,0	1000,0	2608,0
Размер кристалла, мм	0,36 × 0,36 × 0,08	0,2 × 0,08 × 0,05	0,39 × 0,17 × 0,16
Область сбора данных по 2θ, град.	5,81–57	5,74–53,6	5,58–66,46
Интервалы индексов отражений	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Измерено отражений	53074	54699	127127
Независимых отражений	11399	9935	9207
<i>R</i> _{int}	0,0313	0,0844	0,0760
Переменных уточнения	551	541	369
<i>GOOF</i>	1,031	1,090	1,026
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0225, <i>wR</i> ₂ = 0,0435	<i>R</i> ₁ = 0,0557, <i>wR</i> ₂ = 0,1615	<i>R</i> ₁ = 0,0378, <i>wR</i> ₂ = 0,0714
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0281, <i>wR</i> ₂ = 0,0449	<i>R</i> ₁ = 0,0984, <i>wR</i> ₂ = 0,1913	<i>R</i> ₁ = 0,0801, <i>wR</i> ₂ = 0,0843
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,39/-0,38	3,33/-1,20	0,43/-0,73

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в соединениях I–III

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
I			
Sb(1)–O(1)	2,122(2)	O(1)Sb(1)O(2)	76,21(7)
Sb(1)–O(2)	2,215(2)	O(1)Sb(1)C(1)	86,98(9)
Sb(1)–C(1)	2,188(3)	O(1)Sb(1)C(11)	102,91(10)
Sb(1)–C(11)	2,179(2)	O(1)Sb(1)C(21)	164,15(8)
Sb(1)–C(21)	2,176(3)	O(1)Sb(1)C(31)	85,82(9)
Sb(1)–C(31)	2,182(3)	O(2)Sb(1)C(1)	85,04(9)
Sb(2)–C(51)	2,093(3)	O(2)Sb(1)C(11)	169,07(8)
Sb(2)–C(61)	2,119(2)	O(2)Sb(1)C(21)	88,01(8)
Sb(2)–C(71)	2,111(3)	O(2)Sb(1)C(31)	85,82(9)
Sb(2)–C(81)	2,111(2)	C(1)Sb(1)C(11)	94,72(10)
O(1)–C(41)	1,337(3)	C(1)Sb(1)C(21)	93,30(10)
O(2)–C(42)	1,342(3)	C(1)Sb(1)C(31)	169,51(10)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
O(3)–C(47)	1,301(4)	C(11)Sb(1)C(21)	102,91(10)
O(4)–C(47)	1,229(3)	C(11)Sb(1)C(31)	93,27(9)
Sb(2)···O(4)	2,683(2)	C(21)Sb(1)C(31)	91,52(9)
O(2)···O(3)	2,491(3)	C(51)Sb(2)C(61)	99,19(10)
H(3)···O(2)	1,74	C(51)Sb(2)C(71)	118,10(11)
		C(51)Sb(2)C(81)	117,20(12)
		C(61)Sb(2)C(71)	101,27(9)
		C(61)Sb(2)C(81)	102,63(10)
		C(71)Sb(2)C(81)	114,01(10)
II			
Sb(1)–O(3)	2,256(5)	O(3)Sb(1)C(31)	174,5(2)
Sb(1)–C(1)	2,132(7)	C(1)Sb(1)C(11)	120,9(3)
Sb(1)–C(11)	2,136(7)	C(1)Sb(1)C(21)	116,2(3)
Sb(1)–C(21)	2,108(7)	C(1)Sb(1)C(31)	120,7(3)
Sb(1)–C(31)	2,174(7)	N(1)Sb(2)C(81)	164,0(2)
Sb(2)–O(1)	2,194(5)	C(51)Sb(2)C(61)	165,8(3)
Sb(2)–C(51)	2,176(7)	O(1)Sb(2)C(71)	164,6(2)
Sb(2)–C(61)	2,189(7)	O(1)Sb(2)N(1)	72,22(19)
Sb(1)–C(1)	2,132(7)	C(1)Sb(1)C(11)	120,9(3)
Sb(1)–C(11)	2,136(7)	C(1)Sb(1)C(21)	116,2(3)
Sb(1)–C(21)	2,108(7)	C(1)Sb(1)C(31)	120,7(3)
Sb(1)–C(31)	2,174(7)	N(1)Sb(2)C(81)	164,0(2)
Sb(2)–O(1)	2,194(5)	C(51)Sb(2)C(61)	165,8(3)
Sb(2)–C(51)	2,176(7)	O(1)Sb(2)C(71)	164,6(2)
Sb(2)–C(61)	2,189(7)	O(1)Sb(2)N(1)	72,22(19)
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
Sb(2)–C(71)	2,165(7)	N(1)Sb(2)C(51)	86,6(2)
Sb(2)–C(81)	2,169(7)	O(1)Sb(2)C(51)	85,1(2)
Sb(2)···N(1)	2,402(6)	O(1)Sb(2)C(81)	91,9(2)
O(3)–C(44)	1,297(8)	C(51)Sb(2)C(81)	94,0(3)
O(1)–C(46)	1,292(8)	C(61)Sb(2)C(81)	95,4(3)
O(2)–C(46)	1,208(8)	N(1)Sb(2)C(71)	92,4(3)
		C(51)Sb(2)C(71)	93,6(3)
		C(71)Sb(2)C(81)	103,6(3)
		C(61)Sb(2)C(71)	94,5(3)
III			
Sb(1)–O(1)	2,5265(19)	O(1)Sb(1)C(31)	170,30(8)
Sb(1)–C(1)	2,066(2)	C(1)Sb(1)C(11)	117,63(10)
Sb(1)–C(11)	2,031(2)	C(11)Sb(1)C(21)	112,17(9)
Sb(1)–C(21)	2,258(3)	C(1)Sb(1)C(21)	122,09(9)
Sb(1)–C(31)	2,103(2)	O(1)Sb(1)C(1)	77,54(8)
O(1)–C(47)	1,282(3)	O(1)Sb(1)C(11)	79,30(8)
O(2)–C(47)	1,225(3)	O(1)Sb(1)C(21)	84,70(7)
O(3)–C(42)	1,317(3)	C(1)Sb(1)C(31)	92,80(9)
O(4)–C(46)	1,353(3)	C(11)Sb(1)C(31)	106,39(10)
H(4)···O(1)	1,77	C(21)Sb(1)C(31)	99,99(9)
H(3)···O(2)	1,78		

Обсуждение результатов

Дигидроксibenзойные кислоты часто используют в химии комплексных соединений как лиганды, демонстрирующие амбидентатные свойства, т. е. возможность координировать на атомы металла различными способами [18–22]. Кроме того, известно, что дигидроксibenзойные кислоты проявляют биологическую активность, в частности обладают анальгетическим и противовоспалительным действием, и применяются в фармакологии. Производные пиридина имеют широкое применение в качестве биологически активных веществ, в частности, многократно доказана их противоопухолевая активность на различных клеточных линиях [23–29]. Введение в соединения сурьмы таких лигандов позволит расширить спектр их практически значимых свойств. Помимо этого, производные сурьмы, в состав которых входит лиганд с гетероатомами, представляют интерес и с фундаментальной точки зрения в связи с возможностью дополнительной координации атома сурьмы на гетероатом (кислород, азот, серу) и повышения координационного числа атома сурьмы до 6 и более [30, 31].

Ранее нами выявлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой независимо от соотношения реагентов протекает с участием карбоксильной и *para*-гидроксильной групп и приводит к образованию 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы, в молекуле которого тригонально-бипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [14].

В настоящей работе установлено, что 2,3-дигидроксibenзойная кислота при взаимодействии с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксibenзола, при этом карбоксильная группа остается инертной даже при нагревании реакционной смеси, содержащей избыток пентафенилсурьмы. Реакция протекает по схеме 1:

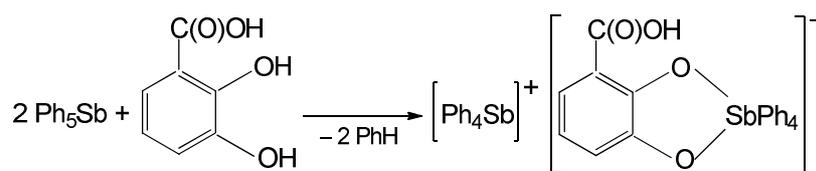


Схема 1. Синтез 3-карбоксикатехолато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (I)

Продуктом реакции является 3-карбоксикатехолато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (I) с выходом 89 %.

При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой можно было ожидать образование и других продуктов, например 3-карбоксикатехолато-О,О'-трифенилсурьмы (схема 2) или 2,3-дигидроксibenзоата тетрафенилсурьмы (схема 3).

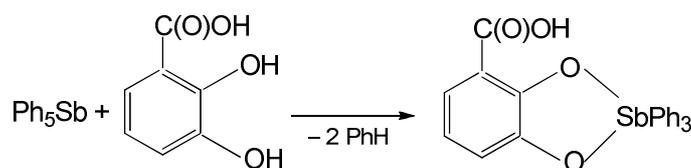


Схема 2. Одно из возможных направлений реакции, приводящее к образованию 3-карбоксикатехолато-О,О'-трифенилсурьмы

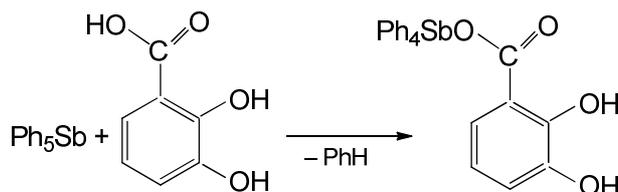


Схема 3. Одно из возможных направлений реакции, приводящее к образованию 2,3-дигидроксibenзоата тетрафенилсурьмы

Разрыв двух связей Sb–C в молекуле пентафенилсурьмы при взаимодействии с Н-кислотами встречается крайне редко и в литературе описан на единичных реакциях, например [32], поэтому, как мы считаем, образование 3-карбоксикатехолато-О,О'-трифенилсурьмы является маловероятным.

Нам не удалось выделить, казалось бы, очевидный продукт – 2,3-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы, даже при мольном соотношении пентафенилсурьмы и кислоты 1:1 без нагревания. Мы предполагаем, что реакция деарилации начинается с замещения атома кислорода именно в карбоксильной группе: продукт **1** является наиболее энергетически выгодным среди трех возможных (схема 4), но разница в энергии их образования небольшая, что легко преодолевается в условиях нагревания в толуоле:

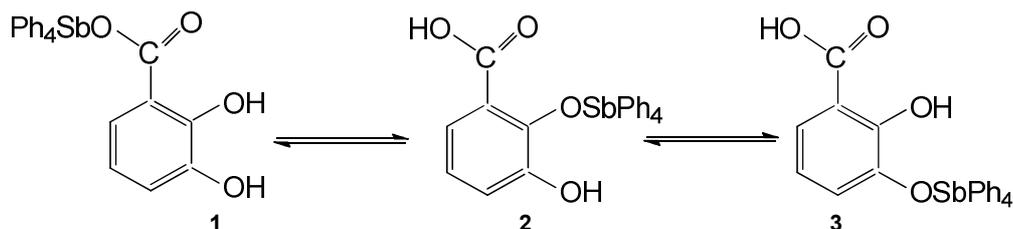


Схема 4. Продукты первой стадии реакции пентафенилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой

Изомеры **1–3** могут снова взаимодействовать с пентафенилсурьмой и продукт реакции перегруппировывается в наименее стерически загруженную форму (соединение **I**), выделенную нами.

Согласно данным РСА, координационный полиэдр атома сурьмы Sb(1) в анионе **I** может быть рассмотрен как искаженный октаэдр (рис. 1). Экваториальная плоскость сформирована двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода фенильных лигандов. Другие два атома углерода фенильных лигандов расположены в аксиальных позициях.

Аксиальный угол C(1)Sb(1)C(31) равен 169,51(10)°, в то время, как *транс*-углы O(1)Sb(1)C(21) и O(2)Sb(1)C(11) в экваториальной плоскости составляют 164,15(8)° и 169,07(8)°. Сумма углов в экваториальной плоскости атома Sb(1) равна 359,99°. Атом Sb(1) отклоняется от средней плоскости [O(1)O(2)C(11)C(21)] на 0,019 Å.

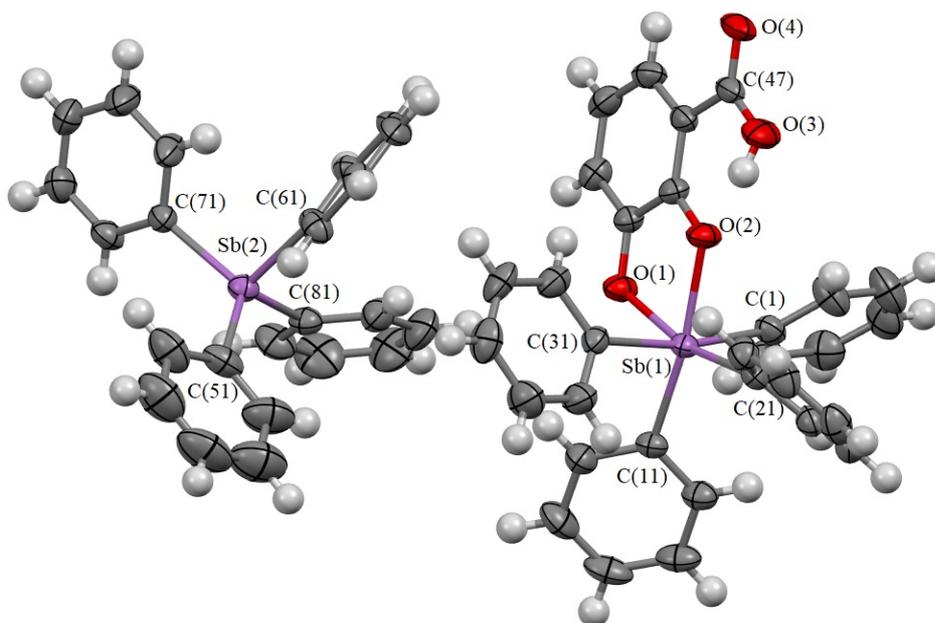


Рис. 1. Строение 3-карбоксикатехолато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (I)

Аксиальные связи Sb(1)–C(1), Sb(1)–C(31) составляют 2,188(3), 2,182(3) Å; экваториальные Sb(1)–C(11), Sb(1)–C(21) – 2,179(2), 2,176(3) Å. Расстояния Sb(1)–O(1), Sb(1)–O(2) в катехолатном цикле значительно отличаются (2,1216(18), 2,2155(17) Å соответственно), что не характерно для подобных структур. Например, в анионе комплекса [Et₄N]⁺[(Cat)SbPh₃Br][–] (Cat = 3,6-дипрот-бутилкатехолат) длины связей Sb–O (2,036(4), 2,047(3) Å) практически одинаковы [33]. В молекуле 3,5-динитросалицилато-О,О'-тетрафенилстиботата тетрафенилстибония в металлоцикле расстояния Sb–O тоже мало различаются (2,240(4), 2,200(4) Å), несмотря на то, что атомы кислорода, связанные с атомом сурьмы, принадлежат разным функциональным группам – гидроксильной и карбоксильной) [34].

Пятичленный металлоцикл в **I** имеет практически плоское строение: атомы отклоняются от средней плоскости [Sb(1)O(1)O(2)C(41)C(42)] на 0,026–0,059 Å. Плоскости металлоцикла и ароматического кольца кислоты практически совпадают с экваториальной плоскостью [O(1)O(2)C(11)C(21)], в то время как плоскости фенильных групп [C(11)–C(16)] и [C(21)–C(26)] образуют с ней углы 51,09° и 55,85° соответственно.

В свободной карбоксильной группе двойная связь C(47)–O(4) (1,229(3) Å) короче одинарной C(47)–O(3) (1,301(4) Å); угол O(3)C(47)O(4) не отличается от теоретического значения 120°.

В анионе имеет место внутримолекулярная водородная связь O(3)–H(3)···O(2) со следующими параметрами: расстояния H(3)···O(2) 1,74 Å, O(1)···O(2) 2,491(3) Å, H(3)–O(3) 0,82 Å, угол O(3)–H(3)–O(2) 150,9°, что обеспечивает дополнительную стабилизацию аниона.

Атом сурьмы Sb(2) в катионе имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию. Углы CSb(2)C отличны от тетраэдрических и составляют 99,19(10)–118,10(11)°. Длины связей Sb(2)–C лежат в интервале 2,093(3)–2,119(2) Å. Искажение тетраэдрической координации атома сурьмы Sb(2) обусловлено координацией на карбонильный атом кислорода: расстояние Sb(2)···O(4) равно 2,683(2) Å.

Следует отметить, что в литературе имеются примеры комплексов, в которых 2,3- и 3,4-дигидроксibenзойные кислоты связаны с центральным атомом как бидентатные хелатирующие лиганды через атомы кислорода гидроксигрупп [18–21].

Реакция пентафенилсурьмы с 5-гидрокси-пиридин-2-карбоновой кислотой протекает с замещением атомов водорода на фрагменты Ph₄Sb в гидроксильной и карбоксильной группах и приводит к биядерному соединению – 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилату тетрафенилсурьмы (**II**) с выходом 72 % (схема 5).

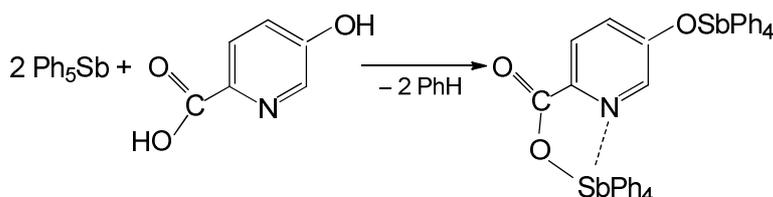


Схема 5. Синтез 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилата тетрафенилсурьмы (**II**)

Карбоксилатный лиганд в молекуле **II** является мостиковым, связывающим два фрагмента Ph₄Sb, в которых атомы сурьмы отличаются координационным числом (рис. 2). Атом Sb(1) пентакоординирован, тригонально-бипирамидальная координация несколько искажена. Аксиальный угол C(31)Sb(1)O(3) равен 174,5(2)°, сумма углов CSb(1)C в экваториальной плоскости составляет 357,8(3)° (116,2(3)°, 120,7(3)°, 120,9(3)°). Углы между аксиальными и экваториальными связями C(31)Sb(1)C и O(3)Sb(1)C изменяются в интервалах 92,8(3)–96,6(3)° и 81,9(2)–87,2(2)°, поскольку атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома C(31) на 0,183 Å, следствием чего является увеличение соответствующих углов по сравнению с идеальным значением. Аксиальная связь Sb(1)–C(31) (2,174(7) Å) длиннее трех экваториальных связей Sb(1)–C(1,11,21) (2,132(7), 2,136(7), 2,108(7) Å). Расстояние Sb(1)–O(3) равно 2,256(5) Å.

Атомы Sb(2) имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением [C₄ON]. Повышение координационного числа обусловлено дополнительным взаимодействием Sb(2)···N(1), где N – атом азота пиридинового цикла, приводящим к формированию пятичленного металло-

цикла. В октаэдре *транс*-углы C(51)Sb(2)C(61), C(81)Sb(2)N(1) и C(71)Sb(2)O(1) равны 165,8(3)°, 164,0(2)° и 164,6(2)°. Сумма углов в плоскости [ONCC] равна 360°, атом сурьмы отклоняется от средней плоскости на 0,031 Å.

Длины связей Sb(2)–C лежат в диапазоне 2,165(7)–2,189(7) Å. Интересно отметить, что связи Sb(2)–C (среднее значение 2,174(7) Å) длиннее, чем Sb(1)–C (2,138(7) Å), а расстояние Sb(2)–O(1) (2,194(5) Å) существенно короче Sb(1)–O(3). Связи C(46)–O(1) и C(46)–O(2) (1,292(8) и 1,208(8) Å) соответствуют значениям одинарной и двойной связей. Расстояние Sb(2)⋯N равно 2,402(6) Å, что близко к аналогичному значению в молекуле 2,5-пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) (2,412(4) Å) [35], но значительно меньше аналогичных координационных связей в известных сурьмаорганических производных 2-пиридинкарбоновой кислоты (2,602(1) и 2,665(3) Å [36, 37]).

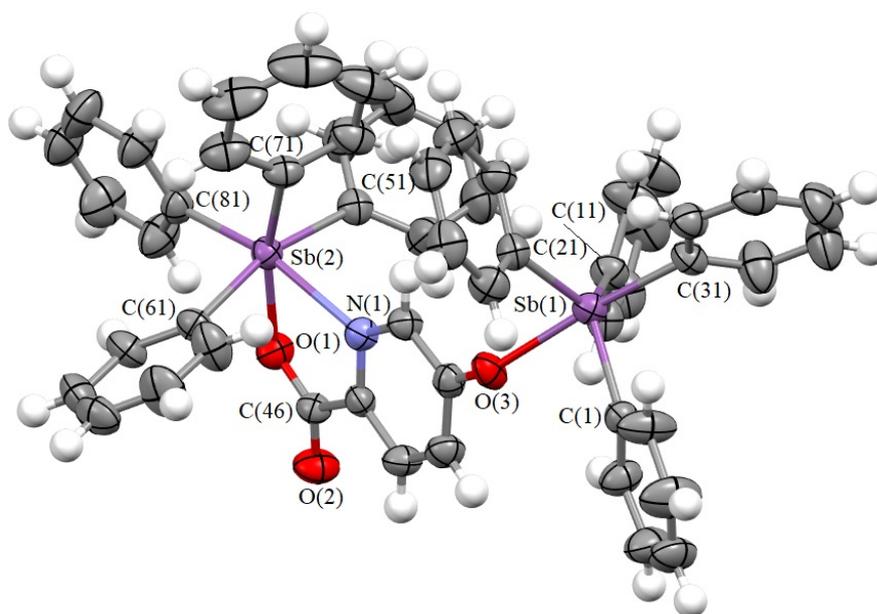


Рис. 2. Строение 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилата тетрафенилсурьмы (II)

Установлено, что взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой протекает только по карбоксильной группе даже при избытке пента(*пара*-толил)сурьмы с образованием 2,6-дигидроксibenзоата тетра(*пара*-толил)сурьмы (III) с выходом 81 % (схема 6).

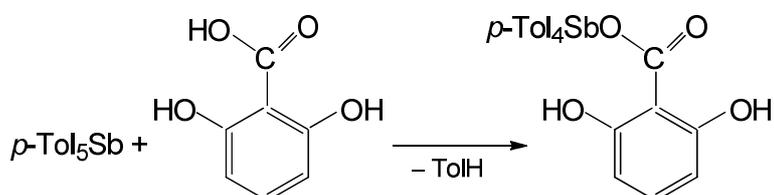


Схема 6. Синтез 2,6-дигидроксibenзоата тетра(*пара*-толил)сурьмы (III)

Тригонально-бипирамидальная координация атома сурьмы в III сильно искажена, о чем свидетельствуют значения валентных углов (рис. 3). Так, углы CSbC в экваториальной плоскости изменяются в интервале 112,17(9)°–122,09(9)°, а их сумма (351,89°) значительно меньше 360°. Углы между аксиальными и экваториальными связями C(31)SbC(1,11,21) больше 90° (92,80(9)°, 106,39(10)°, 99,99(9)°, а углы O(1)SbC(1,11,21) меньше этого значения (77,54(8)°, 79,30(8)°, 84,70(7)°). Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости в сторону атома C(31) на 0,350 Å.

Особенностью структуры можно считать наличие необычно длинной связи Sb–C(21) в экваториальном положении (2,258(3) Å) по сравнению с двумя другими экваториальными связями

Sb–C(1) и Sb–C(11) (2,066(2) и 2,031(2) Å), а также аксиальной связью Sb–C(31) (2,103(2) Å). Расстояние Sb–O(1) (2,5265(19) Å) значительно больше аналогичных связей в **I** и **II**. В карбоксильной группе связи C(47)–O(1) и C(47)–O(2) практически выровнены (1,282(3) и 1,225(3) Å), поскольку отличаются только на 0,057 Å, в то время как в **I** и **II** разница в значениях этих связей составляет 0,072 и 0,084 Å соответственно.

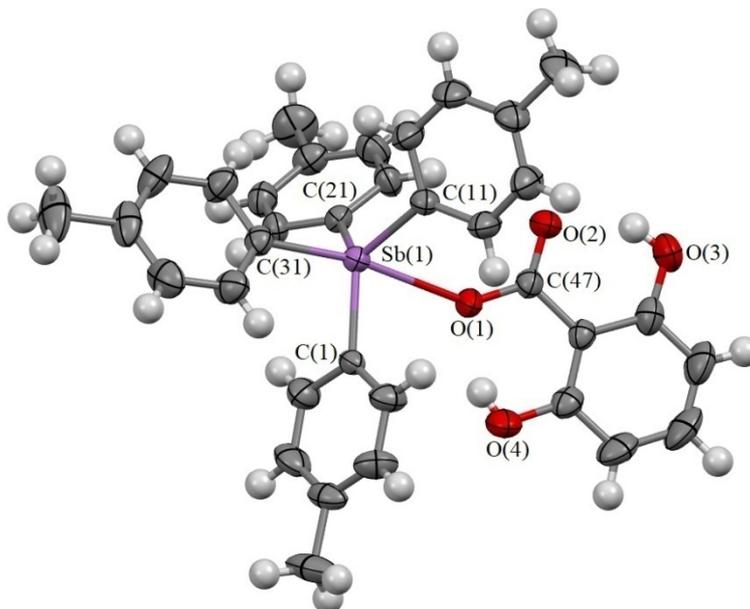


Рис. 3. Строение 2,6-дигидроксибензоата тетра(*пара*-толил)сурьмы (**III**)

Отметим, что расстояние Sb–O в 2,6-дигидроксибензоате тетрафенилсурьмы равно 2,604(4) Å, а связи C–O в карбоксильной группе различаются только на 0,01 Å [38].

Учитывая сильное искажение координации атома сурьмы и большое расстояние Sb–O(1), структуру **III** можно рассматривать как тесную ионную пару катиона тетра(*пара*-толил)стибония и координированного через атом кислорода 2,6-дигидроксибензоат-аниона. Устойчивость 2,6-дигидроксибензоат-аниона обусловлена образованием двух внутримолекулярных водородных связей с участием гидроксильных групп (расстояния H(4)···O(1) 1,78 Å, O(4)···O(1) 2,463(3) Å, H(4)–O(4) 0,75 Å, угол O(4)–H(4)–O(1) 153(4)°; H(3)···O(2) 1,78 Å, O(2)···O(3) 2,492(3) Å, H(3)–O(3) 0,82 Å, угол O(3)–H(3)–O(2) 145(3)°, наличие которых способствует делокализации отрицательного заряда.

В ИК-спектрах производных карбоновых кислот наиболее информативными являются полосы поглощения карбонильной группы с частотами 1675 (**I**), 1643 (**II**), 1616 (**III**) см^{-1} , при этом в спектрах **II** и **III** их положение смещено в область низкочастотных колебаний по сравнению со спектрами соответствующих кислот (1721, 1726 см^{-1} соответственно), в то время как в спектре **I** положение полосы поглощения карбонильной группы практически не изменяется (в спектре 2,3-дигидроксибензойной кислоты указанная полоса расположена при 1682 см^{-1}). Также в спектрах присутствуют полосы, характеризующие колебания связей Sb–C и Sb–O: 498 и 613 см^{-1} (**I**), 461 и 536 см^{-1} (**II**), 482 и 534 см^{-1} (**III**), что соответствует литературным данным [39, 40].

Заключение

Таким образом, установлено, что в реакциях пентаарильных соединений сурьмы дигидроксибензойные кислоты реагируют либо как моно-, либо как бифункциональные соединения в зависимости от расположения функциональных групп в исходной кислоте, при этом участие в реакции могут принимать: а) только карбоксильная группа; б) две гидроксильных группы; в) карбоксильная и гидроксильная группы. При взаимодействии пентафенилсурьмы с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой активными являются карбоксильная, и гидроксильная группы. В синтезированных арильных производных сурьмы с полифункциональными лигандами координационное число атома металла изменяется от 4 до 6.

Список источников

1. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2001. V. 15. No. 7. P. 639. DOI: 10.1002/aoc.491.
2. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // J. Organometal. Chem. 2001. V. 620. No. 2. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3.
3. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2003. V. 17. No. 9. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491.
4. Artem'eva E.V., Duffin R., Munuganti S. et al. // J. Inorgan. Biochem. 2022. V. 234. 111864. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2022.111864.
5. Artem'eva E.V., Duffin R., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. 115627. DOI:10.1016/j.poly.2021.115627.
6. Mushtaq R., Raufa M.K., Bond M. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2016. V. 30. P. 465. DOI:10.1002/aoc.3456.
7. Schmidbaur H., Mitschke K.H. // Angew. Chem. 1971. Bd. 83. P. 149. DOI: 10.1002/ange.19710830414.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al. // J. Organometal. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI:10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
9. Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23. DOI: 10.14529/chem220303.
10. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. General Chem. 1997. V. 67, No. 9. C. 1443. EDN: LELBCF.
13. Quan L., Yin H., Cui J. et al. // J. Organometal. Chem. 2009. V. 694. P. 3683. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409.
15. Bruker, SMART and SAINT-plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
16. Bruker, SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI:10.1107/S0021889808042726.
18. Anbalagan V., Srivastava T.S. // Polyhedron. 1994. V. 13. No. 13. P. 291. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86605-X.
19. Bell C.F., Gallagher B.C., Lott K.A.K. et al. // Polyhedron. 1991. V. 10, No. 6. P. 613. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)83620-7.
20. Gerega K., Kozłowski H., Kiss T. et al. // Inorganica Chimica Acta. 1987. V. 138, No. 1 P. 31. DOI:10.1016/S0020-1693(00)81177-9.
21. Griffith W.P., Nogueira H.I.S., Parkin B.C. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. No. 1. P. 1775. DOI: 10.1039/DT9950001775.
22. Monteiro B., Gago S., Paz F.A.A. et al. // Inorgan. Chem. 2008. V. 47, No. 19. P. 8674. DOI: 10.1021/ic800420a.
23. Marinescu M. // Int. J. Pharm. and Bio Sci. 2017. V. 8, No. 2. P. 338. DOI: 10.22376/ijpbs.2017.8.2.p338-355.
24. Cai Z.W., Wei D., Schroeder G.M. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18, No. 11. P. 3224. DOI:10.1016/j.bmcl.2008.04.047.
25. Hranjec M., Sovic I., Ratkaj I. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 59. P. 111. DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.11.009.
26. Hu Y.-G., Zheng A.-H., Li G.-J. et al. // J. Heterocyclic Comp. 2014. V. 51, No. S1. P. E84. DOI:10.1002/chin.201509222.

27. *Shyuka O., Pokhodylo N., Finiuk N. et al.* // *Sci. Pharm.* 2018. V. 86, No. 3. P. 28. DOI: 10.3390/scipharm86030028.
28. *Becan L., Wagner E.* // *Med Chem Res.* 2013. V. 22. No. 5. P. 2376. DOI: 10.1007/s00044-012-0231-7.
29. *Shawali A.S., Sherif S.M., Darwish M.A.A. et al.* // *Arch. Pharm. Res.* 2010. V. 33, No. 1. P. 55. DOI: 10.1007/s12272-010-2224-8.
30. *Ma C., Zhang Q., Sun J. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691, No. 11. P. 2567. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
31. *Wang G., Lu Y., Yu L.* // *Acta Crystallogr.* 2005. V. 61E, No. 4. P. m649. DOI: 10.1107/S1600536805006446.
32. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409.
33. *Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др.* // *Коорд. химия.* 2005. Т. 31, № 3. С. 172. EDN: HRZYND.
34. *Poddel'skii A.I., Ilyakina E.V., Smolyaninov I.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63, No. 4. P. 923. DOI: 10.1007/s11172-014-0529-3.
35. *Pupkova Yu.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al.* // *Mendeleev Communications.* 2022. V. 32, No. 3. P. 377. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.028.
36. *Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127.
37. *Domagala M., Huber F., Preut H.* // *Ztschr. Anorg. und Allg. Chem.* 1990. V. 582, No. 1. P. 37. DOI: 10.1002/zaac.19905820107.
38. *Chaudhari K.R., Jain V.K., Sagoria V.S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692, No. 15. P. 4928. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.07.033.
39. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
40. *Sharma P.K., Sharma R.K., Rai A.K. et al.* // *Main Group Metal Chemistry.* 2011. V. 27, No. 1. P. 51. DOI: 10.1515/MGMC.2004.27.1.51.
41. *Singal K.S.* // *Heteroatom Chemistry.* 2008. V. 19, No. 7. P. 688. DOI: 10.1002/hc/20498.

Пупкова Юлия Олеговна – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ulchik_7757@mail.ru

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

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

**Статья поступила в редакцию 30 января 2024 г.
The article was submitted 30 January 2024.**

РЕАКЦИИ БРОМИДОВ БУТЕН[БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ)] И ПЕНТАН[БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ)] С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В.В. Шарутин[✉], Е.С. Механошина, Е.А. Вершинина, В.П. Захарченкова
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Реакцией эквимольных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты тетраорганилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{H}_3\text{N}(\text{OH}-4)(\text{I}-7)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)][\text{Br}]$ (**2**). Особенности строения комплексов **1**, **2** установлены методом РСА. Кристаллы **1** $[\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_2]$, M 1350,89; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,506(8)$, $b = 11,323(12)$, $c = 13,662(10)$ Å; $\alpha = 82,21(4)^\circ$, $\beta = 89,26(2)^\circ$, $\gamma = 72,60(4)^\circ$, $V = 1390(2)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,614$ г/см³, **2** $[\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{P}_2\text{SBr}]$, M 875,75; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,307(7)$, $b = 14,226(9)$, $c = 16,291(10)$ Å; $\alpha = 67,07(3)^\circ$, $\beta = 83,74(3)^\circ$, $\gamma = 74,65(3)^\circ$, $V = 2122(2)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,371$ г/см³] состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. В кристалле комплекса **2** присутствуют также анионы $[\text{Br}]^-$. Длины связей P–C варьируют в интервале 1,779(3)–1,815(4) Å. Валентные углы CPC принимают значения 104,33(15)–112,00(10)°. Расстояния S–O изменяются в пределах 1,4397(18)–1,4576(19) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2164291 (**1**), № 2165072 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

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

Для цитирования: Реакции бромидов бутен[бис(трифенилфосфония)] и пентан[бис(трифенилфосфония)] с аренсульфоновыми кислотами / В.В. Шарутин, Е.С. Механошина, Е.А. Вершинина, В.П. Захарченкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58–63. DOI: 10.14529/chem240205

Original article
DOI: 10.14529/chem240205

REACTIONS OF BUTENE[BIS(TRIPHENYLPHOSPHONIUM)] AND PENTANE[BIS(TRIPHENYLPHOSPHONIUM)] BROMIDES WITH ARENESULFONIC ACIDS

V.V. Sharutin, E.S. Mekhanoshina, E.A. Vershinina, V.P. Zakharchenkova
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium bromides with arenesulfonic acids in water led to formation of ionic tetraorganylphosphonium arenesulfonates $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{H}_3\text{N}(\text{OH}-4)(\text{I}-7)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)][\text{Br}]$ (**2**), yielding up to 89 %. The structural features of complexes **1**, **2** were established by X-ray diffraction. Crystals **1** $[\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_2]$, M 1350.89; triclinic system, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9.506(8)$, $b = 11.323(12)$, $c = 13.662(10)$ Å; $\alpha = 82.21(4)^\circ$, $\beta = 89.26(2)^\circ$, $\gamma = 72.60(4)^\circ$, $V = 1390(2)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.614$ g/cm³, **2** $[\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{P}_2\text{SBr}]$, M 875.75; triclinic system, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 10.307(7)$, $b = 14.226(9)$, $c = 16.291(10)$ Å; $\alpha = 67.07(3)^\circ$, $\beta = 83.74(3)^\circ$,

$\gamma = 74.65(3)^\circ$, $V = 2122(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.371 \text{ g/cm}^3$ consist of tetraorganylphosphonium cations and arene-sulfonate anions with a tetrahedral sulfur atom. The crystal of complex **2** also contains $[\text{Br}]^-$ anions. The P–C bond lengths vary in the range 1.779(3)–1.815(4) Å. The CPC bond angles take values of 104.33(15)–112.00(10)°. The S–O distances vary within the range of 1.4397(18)–1.4576(19) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2164291 (**1**), No. 2165072 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S., Verшинina E.A., Zakharchenkova V.P. Reactions of butene[bis(triphenylphosphonium)] and pentane[bis(triphenylphosphonium)] bromides with arenesulfonic acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):58–63. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240205

Введение

Известно, что фосфорорганические соединения широко используются в синтетической и практической химии [1–12]. Наиболее известными производными пятивалентного фосфора являются фосфониевые соли, которые получают с хорошим выходом кватернизацией соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. По другому способу их можно получить из пентафенилфосфора и кислот [17–20]. Однако данные методики имеют определенные недостатки, поэтому 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 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{H}_3\text{N}(\text{OH}-4)(\text{I}-7)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)][\text{Br}]$ (**2**), особенности строения которых установлены методом РСА.

Экспериментальная часть

В работе использовали бромиды тетраорганилфосфония и аренсульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Соединения **1** и **2** синтезировали по методике, описанной в [21].

Гидрат 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоната бутиленбис(трифенилфосфония) (1). Желтые кристаллы, (80 %), $T_{\text{пл}} = 143 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3356, 3086, 3063, 3040, 2930, 2880, 1585, 1489, 1439, 1398, 1371, 1315, 1196, 1142, 1113, 1038, 997, 841, 816, 793, 746, 714, 689, 658, 600, 544, 492, 418. Найдено, %: С 51,45; Н 4,09. $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 51,52; Н 4,00.

2-Карбоксибензолсульфонат пентан(бис)трифенилфосфония бромид (2). Бесцветные кристаллы, (75 %), $T_{\text{пл}} = 144 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3418, 2957, 2934, 2870, 1748, 1741, 1587, 1490, 1393, 1213, 1192, 1142, 1092, 1040, 972, 953, 918, 903, 858, 845, 812, 772, 725, 710, 683, 656, 625, 604, 534, 517, 436, 419. Найдено, %: С 65,62; Н 5,23. $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{BrO}_5\text{P}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65,77; Н 5,14.

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**, **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 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 [26–28]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эвк}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл.

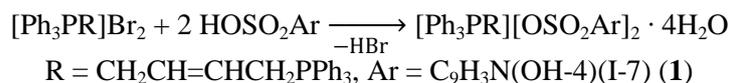
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1, 2

Параметр	1	2
Формула	C ₅₈ H ₅₄ I ₂ N ₂ O ₁₂ P ₂ S ₂	C ₄₈ H ₄₅ O ₅ P ₂ SBr
<i>M</i>	476,59	875,75
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,506(8)	10,307(7)
<i>b</i> , Å	11,323(12)	14,226(9)
<i>c</i> , Å	13,662(10)	16,291(10)
α, град.	82,21(4)	67,07(3)
β, град.	89,26(2)	83,74(3)
γ, град.	72,60(4)	74,65(3)
<i>V</i> , Å ³	1390(2)	2122(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ(выч.), г/см ³	1,614	1,371
μ, мм ⁻¹	1,329	1,140
<i>F</i> (000)	680,0	908,0
Размер кристалла, мм	0,3 × 0,1 × 0,09	0,3 × 0,25 × 0,17
Область сбора данных по θ, град.	6,7–56,64	5,9–56,62
Интервалы индексов отражений	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Измерено отражений	36412	36162
Независимых отражений	6858	9762
<i>R</i> _{int}	0,0692	0,0346
Переменных уточнения	362	515
GOOF	1,015	1,024
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0421, <i>wR</i> ₂ = 0,0843	<i>R</i> ₁ = 0,0339, <i>wR</i> ₂ = 0,0767
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0789, <i>wR</i> ₂ = 0,0963	<i>R</i> ₁ = 0,0507, <i>wR</i> ₂ = 0,0829
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,54/–0,69	0,24/–0,51

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2164291 (1), № 2165072 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

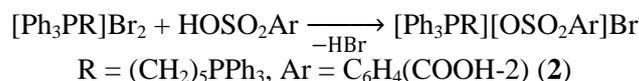
Обсуждение результатов

Мы нашли, что прибавление к прозрачному горячему водному раствору дибромид а *бис*(трифенилфосфония) водного раствора 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоты приводит к образованию целевого комплекса 1, который после концентрации раствора и высушивания представляли собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, диэтиловом эфире, этаноле, аренах, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.



Производные 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоты ионного типа описаны в литературе [29–33]. Меньшим числом представлены ее комплексные соединения [34, 35] и ковалентные производные [36]. К комплексам последнего типа и относится полученный нами гидрат 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфоната бутен[*бис*(трифенилфосфония)].

Мы показали, что в случае избыточного количества исходного бромсодержащего соединения в реакционной смеси может наблюдаться замещение только одного атома брома, как, например, при взаимодействии дибромид пентан[бис(трифенилфосфония)] с 2-сульфобензойной кислотой, приводящего к образованию комплекса, содержащего как сульфоанионы, так и анионы брома.



В ИК-спектре комплекса **1** наблюдается полоса поглощения высокой интенсивности при 3356 см^{-1} , характеризующие молекулы гидратной воды, а для комплексов **1** и **2** – при $3086\text{--}3040 \text{ см}^{-1}$, соответственно, отвечающие валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$. Полосы при $1192\text{--}992$ и $858\text{--}725 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей. Также присутствуют характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области $1585\text{--}1489 \text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям метиленовых групп соответствуют полосы при $2957\text{--}2870 \text{ см}^{-1}$, деформационным колебаниям – при $1485\text{--}1456 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения сильной интенсивности при $1489\text{--}1439$ и $1113\text{--}1038 \text{ см}^{-1}$ отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Интенсивные полосы при 714 и 710 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи $\text{S}\text{--O}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--S}$ и $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--P}$ отвечают полосы высокой интенсивности при 544 , 534 и $746\text{--}714 \text{ см}^{-1}$ соответственно [37, 38].

По данным РСА кристаллы **1** и **2** состоят из фосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы (рис. 1, 2). Соединение **1** является гидратом, молекулы воды в котором участвуют в структурировании кристалла (расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ изменяются в интервале $2,08\text{--}2,87 \text{ \AA}$). Катион соединения **2** центросимметричен (центр инверсии находится на середине двойной связи $\text{C}(8)=\text{C}(8)$). Длины связей $\text{P}\text{--C}$ варьируют в интервале $1,786(4)\text{--}1,815(4) \text{ \AA}$. Валентные углы CPC принимают значения $104,33(15)^\circ\text{--}112,00(10)^\circ$. Расстояния $\text{S}\text{--O}$ изменяются в пределах $1,4397(19)\text{--}1,4576(2) \text{ \AA}$. Длины связей $\text{S}\text{--C}$ составляют $1,779(3)$ и $1,797(2) \text{ \AA}$ соответственно.

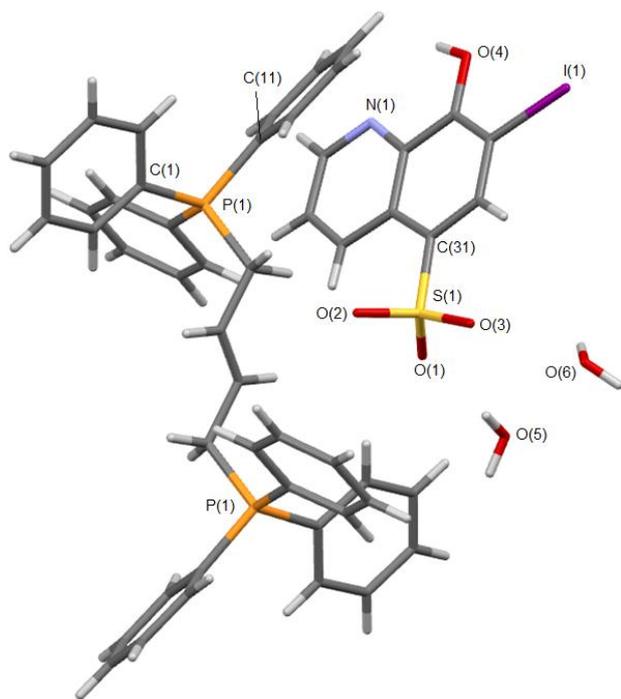


Рис. 1. Общий вид гидрата
7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоната
бутиленбис(трифенилфосфония) (**1**)

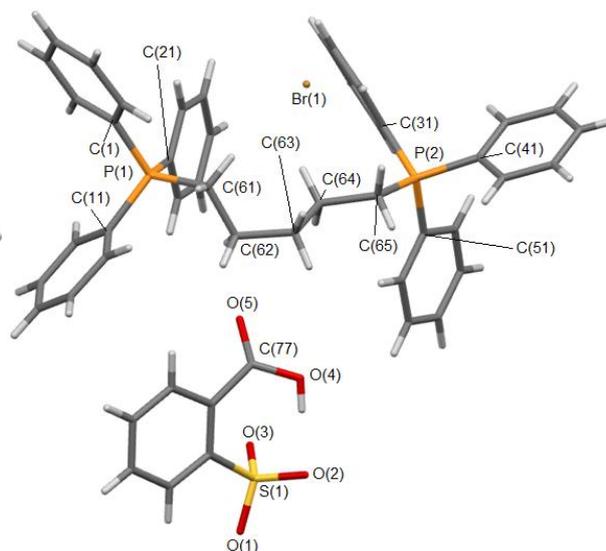


Рис. 2. Общий вид 2-карбокисбензолсульфоната
пентан(бис)трифенилфосфонийбромид (**2**)

Выводы

Взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводит, в зависимости от соотношения исходных реагентов, к замещению одного или двух атомов брома на аренсульфонатную группу, при этом образуются ионные комплексы аренсульфонатов тетраорганилфосфония, строение которых установлено методом РСА.

Список источников

1. Hartley F.R. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Vol. 3. Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranones / F.R. Hartley. John Wiley & Sons, Ltd., 1983. 458 p.
2. Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al. // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 9119. DOI: 10.1002/chem.201406370.
3. Werner T. // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351. P. 1469. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
4. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M. et al. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
5. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 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. Vol. 50. P. 5869. DOI: 10.1002/anie.201100283.
8. Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49, No. 69. P. 7590. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
9. Canac Y., Duhayon C., Chauvin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 6313. DOI: 10.1002/anie.200701490.
10. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al. // Molecules. 2012. Vol. 17. No. 3. P. 2567. DOI: 10.3390/molecules17032567
11. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. Vol. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
12. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // Med. Chem. Res. 2021. Vol. 30. P. 925. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.
13. Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. Vol. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmde.201800088.
14. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. Vol. 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. Vol. 69. P. 2140. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
16. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. Vol. 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. Vol. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
29. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2007. V. C63, o405. DOI: 10.1107/S0108270107025772.
30. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2004. V. E60, o1040. DOI: 10.1107/S1600536804011274.
31. Smith G. // Acta Cryst. 2012. V. E68, o3349. DOI: 10.1107/S1600536812046247.
32. Hemamalini M., Muthiah P.T., Bocelli G., Cantoni A. // Acta Cryst. 2004. V. C60, o284. DOI: 10.1107/S0108270104001295.
33. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2007. V. C63, o405. DOI: 10.1107/S0108270107025772.
34. Liu H.-Y., Wu H., Ma J.-F. // Acta Cryst. 2006. V. E62, m1036. DOI: 10.1107/S1600536806012943.
35. Balasubramani K., Hemamalini M., Francis S. et al. // J. Chem. Cryst. 2010. V. 40. P. 316. DOI: 10.1007/s10870-009-9653-6
36. Balasubramani K., Thomas P., Bocelli G., Cantoni A. // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. P. 1689.
37. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
38. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

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

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

Вершинина Евгения Анатольевна – доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: verшинina@susu.ru.

Захарченкова Валерия Петровна – магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lerazakhar@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

The article was submitted 27 October 2023.

НОВЫЕ ОРГАНОСУЛЬФОНАТЫ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

**М.Э. Сахаутдинова[✉], Д.Р. Байгильдина, М.О. Мородецких,
О.А. Сажин, А.А. Якшимбаев**
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] milenkasakhatdinova@gmail.ru

Аннотация. Реакцией эквимольных количеств бромидов алкилтрифенилфосфония с органосульфоновыми кислотами в воде с выходом до 90 % получены органосульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}]$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}]$ (**5**). Строение комплексов **1–5** установлено элементным анализом и методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: бромид алкилтрифенилфосфония, органосульфоновая кислота, аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез

Для цитирования: Новые органосульфонаты алкилтрифенилфосфония / М.Э. Сахаутдинова, Д.Р. Байгильдина, М.О. Мородецких и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 64–67. DOI: 10.14529/chem240206

Original article
DOI: 10.14529/chem240205

NEW ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM ORGANOSULFONATES

**M.E. Sakhautdinova[✉], D.R. Baygildina, M.O. Morodetskikh,
O.A. Sazhin, A.A. Yakshimbayev**
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] milenkasakhatdinova@gmail.ru

Abstract. The reaction of equimolar amounts of alkyltriphenylphosphonium bromides with organosulfonic acids in water yielded ionic alkyltriphenylphosphonium organosulfonates $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}]$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}]$ (**5**). The structure of complexes **1–5** was determined by elemental analysis and IR spectroscopy.

Keywords: alkyltriphenylphosphonium bromide, organosulfonic acid, alkyltriphenylphosphonium organosulfonate, synthesis

For citation: Sakhautdinova M.E., Baygildina D.R., Morodetskikh M.O., Sazhin O.A., Yakshimbayev A.A. New alkyltriphenylphosphonium organosulfonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):64–67. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem2402056

Введение

Известно, что фосфорорганические соединения широко используются в технической [1, 2] и синтетической химии [3–6]. Следует отметить огромное значение солей фосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [7–9].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватернизация соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [10–13]. Иной способ получения основан на реакции пентафенилфосфора с кислотами [14–17]. Однако данные методики имеют определенные недостатки, особенно в первом случае: длительность, 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 [18–23] было описано получение ряда 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 органосульфонов алкилтрифенилфосфония, строение которых установлено элементным анализом и методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовали бромиды алкилтрифенилфосфония и органосульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Соединения **1–5** синтезировали по методике, описанной в [18].

Гидрат трифторметансульфоната циклогексилтрифенилфосфония (1), ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3445, 3061, 2949, 2895, 2864, 1441, 1263, 1223, 1159, 1109, 1030, 997, 750, 723, 714, 694, 638, 571, 544, 517, 419. Найдено, %: С 58,41; Н 5,65. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 58,59; Н 5,47.

Гидрат трифторметансульфоната (циано)трифенилфосфония (2), ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3474, 3067, 2878, 2257, 1589, 1439, 1398, 1283, 1256, 1227, 1192, 1159, 1032, 997, 837, 743, 723, 689, 632, 575, 550, 503, 494, 444. Найдено, %: С 53,39; Н 4,00. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NF}_3\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 53,73; Н 4,05.

2,4-Динитробензолсульфонат циклогексилтрифенилфосфония (3), ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3094, 3063, 2938, 2897, 2860, 1587, 1543, 1485, 1437, 1350, 1250, 1229, 1111, 1063, 1028, 997, 918, 889, 851, 833, 746, 719, 692, 664, 636, 544, 519, 469, 417. Найдено, %: С 60,58; Н 4,97. $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 60,81; Н 4,90.

2,5-Диметилбензолсульфонат (2-гидроксипензил)трифенилфосфония (4), ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3387, 2941, 2887, 1506, 1435, 1317, 1281, 1253, 1161, 1113, 997, 870, 743, 723, 691, 638, 559, 521, 490, 447. Найдено, %: С 71,41; Н 5,75. $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 71,48; Н 5,60.

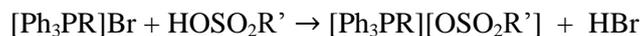
2,5-Диметилбензолсульфонат бромбутилтрифенилфосфония (5), ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3005, 2886, 2864, 2793, 1587, 1485, 1437, 1335, 1308, 1279, 1242, 1231, 1194, 1159, 1144, 1132, 1111, 1026, 997, 984, 918, 876, 808, 768, 754, 737, 721, 691, 567, 528, 496, 457. Найдено, %: С 55,06; Н 4,95. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrO}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 55,23; Н 4,81.

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

ИК-спектры соединений **1–5** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Обсуждение результатов

Мы нашли, что прибавление к прозрачному горячему водному раствору бромида алкилтрифенилфосфония водного раствора соответствующей органосульфоновой кислоты приводит к образованию комплексов **1–5** с выходом до 90 %, которые после концентрации раствора и высушивания представляли собой устойчивые на воздухе бесцветные прозрачные кристаллы органосульфонов алкилтрифенилфосфония, хорошо растворимые в хлороформе, этаноле, аренах, тетрагидрофуране и плохо – в воде при комнатной температуре.



Температура плавления и выход комплексов $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$

№	R	R'	Т. пл. (°C)	Выход, (%)
1	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	CF_3	192	88
2	CH_2CN	CF_3	160	90
3	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$	208	89
4	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5$	241	85
5	$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5$	200	84

В ИК-спектрах комплексов **1–5** наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности при 3067–3005 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям связей C_{Ar}-H. Валентным колебаниям метиленовых групп соответствуют полосы при 2949–2793 см⁻¹, деформационным колебаниям – при ~1485 см⁻¹. Полосы поглощения высокой интенсивности при 1441–1437 и 1159–1111 см⁻¹ отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Валентным колебаниям связей C_{Ar}-S и C_{Ar}-P отвечают полосы сильной интенсивности при 517–550 и 754–746 см⁻¹ соответственно [24]. В структурах комплексов **1** и **2** присутствуют гидратные молекулы воды, валентным колебаниям гидроксильных групп которых соответствуют широкие полосы при 3445 и 3472 см⁻¹. Кроме того, в спектре **5** присутствует интенсивная узкая полоса при 567 см⁻¹, соответствующая колебанию C-Br в бромбутильной группе. В спектре соединения **3** асимметричным колебаниям NO₂-групп соответствует интенсивная полоса поглощения при 1543 см⁻¹, симметричным колебаниям – при 1350 см⁻¹. Полоса при 2257 см⁻¹ в спектре комплекса **2** относится к валентным колебаниям C≡N группы. На присутствие CF₃-групп в комплексах **1** и **2** указывает наличие в их ИК-спектрах полос при 1223 и 1227 см⁻¹, характеризующих колебания C-F [25].

Выводы

Взаимодействие бромидов алкилтрифенилфосфония с органосульфоновыми кислотами в воде приводит к синтезу органосульфонов алкилтрифенилфосфония, строение которых подтверждено элементным анализом и данными ИК-спектров.

Список источников

1. *Hartley F.R.* The Chemistry of Organophosphorus Compounds. V. 3. Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranones / F.R. Hartley. John Wiley & Sons, Ltd., 1983. 458 p.
2. *Luiz J.F., Spikes H.* // Tribology Letters. 2020. V. 68. P. 75. DOI: 10.1007/s11249-020-01315-8.
3. *Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 9119. DOI: 10.1002/chem.201406370
4. *Werner T.* // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1469. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
5. *Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
6. *Chong C.C., Hirao H., Kinjo R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. DOI: 10.1002/ange.201408760.
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. *Sodano F., Rolando B., Spyralis F. et al.* // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
11. *Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules26216350.
12. *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.
13. *Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130.
14. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. С. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
15. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др.* // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
16. *Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206.
17. *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.

18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
21. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
22. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
24. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
25. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

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

*Статья поступила в редакцию 27 декабря 2023 г.
The article was submitted 27 December 2023.*

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислоты и пентаарилсурьмы Ar_5Sb ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$) в бензоле получены сполна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот **1–3**, строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методом рентгеноструктурного анализа. Строение **1–3** установлено методом РСА. Кристаллы **1** [$C_{68}H_{64}FeO_4Sb_2$, M 1244,54; сингония моноклинная, группа симметрии $C2_1/c$; параметры ячейки: $a = 16,9983(2)$, $b = 10,94570(10)$, $c = 30,3224(3)$ Å; $\beta = 99,8220(10)^\circ$; $V = 5559,04(10)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,487$ г/см³; 2θ 5,28–138,76 град.; всего отражений 32707; независимых отражений 10281; число уточняемых параметров 684; $R_{\text{int}} = 0,0496$; $GOOF$ 1,062; $R_1 = 0,0345$, $wR_2 = 0,0853$; остаточная электронная плотность (max/min); 0,76/–0,90 е/Å³], **2** [$C_{60}H_{48}FeO_4Sb_2$, M 1132,33; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 12,40720(10)$, $b = 10,30830(10)$, $c = 36,7290(4)$ Å; $\beta = 94,1110(10)$ град., $V = 4685,45(8)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,605$ г/см³; 2θ 4,82–138,56 град.; всего отражений 27748; независимых отражений 8680; число уточняемых параметров 604; $R_{\text{int}} = 0,0367$; $GOOF$ 1,033; $R_1 = 0,0277$, $wR_2 = 0,0709$; остаточная электронная плотность (max/min); 0,86/–0,81 е/Å³], **3** [$C_{63}H_{62}O_7SSb_2$, M 1206,78; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 20,9246(3)$, $b = 13,5375(2)$, $c = 21,4222(3)$ Å; $\beta = 111,284(2)$ град., $V = 5654,30(16)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,4175$ г/см³; 2θ 4,54–160 град.; всего отражений 48463; независимых отражений 11892; число уточняемых параметров 699; $R_{\text{int}} = 0,0443$; $GOOF$ 1,024; $R_1 = 0,0327$, $wR_2 = 0,0907$; остаточная электронная плотность (max/min); 0,93/–0,85 е/Å³]. Атомы сурьмы в молекулах **1**, **2** имеют с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла искаженную октаэдрическую конфигурацию. В структуре **3** присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп ($Sb \cdots O(5) = S$ 2,601 Å), причем этот же атом кислорода координирован с *орто*-атомом водорода одной из толильных групп ($H(46) \cdots O(5) = S$ 2,60 Å). Молекулы воды структурируют кристалл **3** ($H(7) \cdots O(4) = S$ 1,98 Å, $H(7) \cdots O(5) = S$ 2,6 Å). (CCDC 2320709 для **1**, 2320711 для **2**, 2320717 для **3**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: особенности строения, арильные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Особенности строения полифункциональных карбоксилатов тетраарилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68–76. DOI: 10.14529/chem240207

Original article
DOI: 10.14529/chem240207

STRUCTURAL FEATURES OF POLYFUNCTIONAL TETRAARYLANTIMONY CARBOXYLATES

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. From ferrocenedicarboxylic acid, sulfosalicylic acid and pentaarylantimony Ar_5Sb ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$) in benzene, fully substituted organoantimony derivatives of ferrocenedicarboxylic and

sulfosalicylic acids **1–3** were obtained, the structure of which after recrystallization from a benzene-octane mixture was proven by X-ray diffraction analysis. Structures **1–3** were established by X-ray diffraction. Crystals **1** [$C_{68}H_{64}FeO_4Sb_2$, M 1244.54; monoclinic syngony, symmetry group $C2_1/c$; cell parameters: $a = 16.9983(2)$, $b = 10.94570(10)$, $c = 30.3224(3)$ Å; $\beta = 99.8220(10)^\circ$; $V = 5559.04(10)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{calc} = 1.487$ g/cm³; 2θ 5.28–138.76 degrees; total reflections 32707; independent reflections 10281; number of specified parameters 684; $R_{int} = 0.0496$; $GOOF$ 1.062; $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0853$; residual electron density (max/min) 0.76/–0.90 e/Å³], **2** [$C_{60}H_{48}FeO_4Sb_2$, M 1132.33; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 12.40720(10)$, $b = 10.30830(10)$, $c = 36.7290(4)$ Å; $\beta = 94.1110(10)$ deg., $V = 4685.45(8)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{calc} = 1.605$ g/cm³; 2θ 4.82–138.56 degrees; total reflections 27748; independent reflections 8680; number of specified parameters 604; $R_{int} = 0.0367$; $GOOF$ 1.033; $R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0709$; residual electron density (max/min) 0.86/–0.81 e/Å³], **3** [$C_{63}H_{62}O_7SSb_2$, M 1206.78; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 20.9246(3)$, $b = 13.5375(2)$, $c = 21.4222(3)$ Å; $\beta = 111.284(2)$ deg., $V = 5654.30(16)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{calc} = 1.4175$ g/cm³; 2θ 4.54–160 degrees; total reflections 48463; independent reflections 11892; number of specified parameters 699; $R_{int} = 0.0443$; $GOOF$ 1.024; $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0907$; residual electron density (max/min) 0.93/–0.85 e/Å³]. The antimony atoms in molecules **1**, **2** have a distorted octahedral configuration, taking into account the coordination of the carbonyl oxygen atoms to the metal atom. Structure **3** contains tetrahedral tetraaryl stibonium cations, the antimony atoms in which are coordinated with the oxygen atoms of sulfo groups ($Sb \cdots O(5)=S$ 2.601 Å), and the same oxygen atom is coordinated with the ortho-hydrogen atom of one of the tolyl groups ($H(46) \cdots O(5)=S$ 2.60 Å). Water molecules provide a structure to crystal **3** ($H(7) \cdots O(4)=S$ 1.98 Å, $H(7) \cdots O(5)=S$ 2.60 Å). (CCDC 2320709 for **1**, 2320711 for **2**, 2320717 for **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

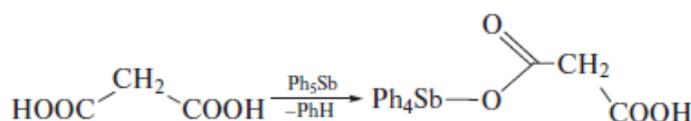
Keywords: structural features, aryl organoantimony derivatives of ferrocenedicarboxylic and sulfosalicylic acids, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. Structural features of polyfunctional tetraarylantimony carboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):68–76. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240207

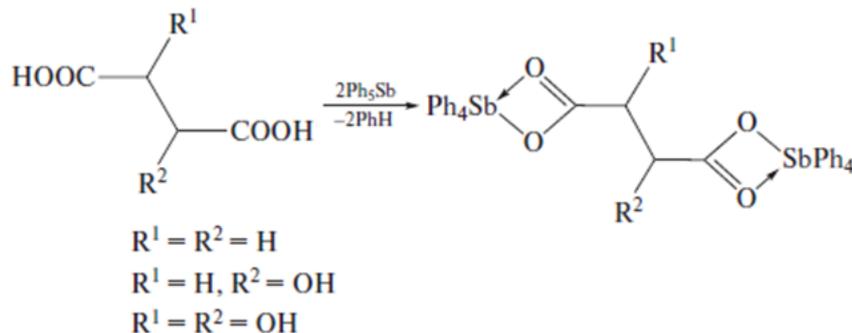
Введение

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

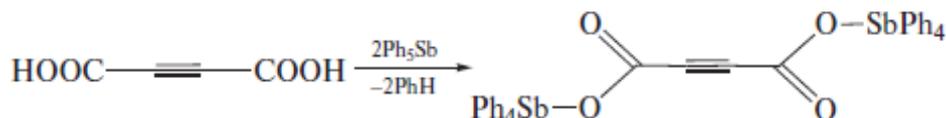
В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы $Ar_4SbOC(O)R$ лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Так, взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и малоновой кислоты в толуоле получен кислый малонат тетрафенилсурьмы [2]:



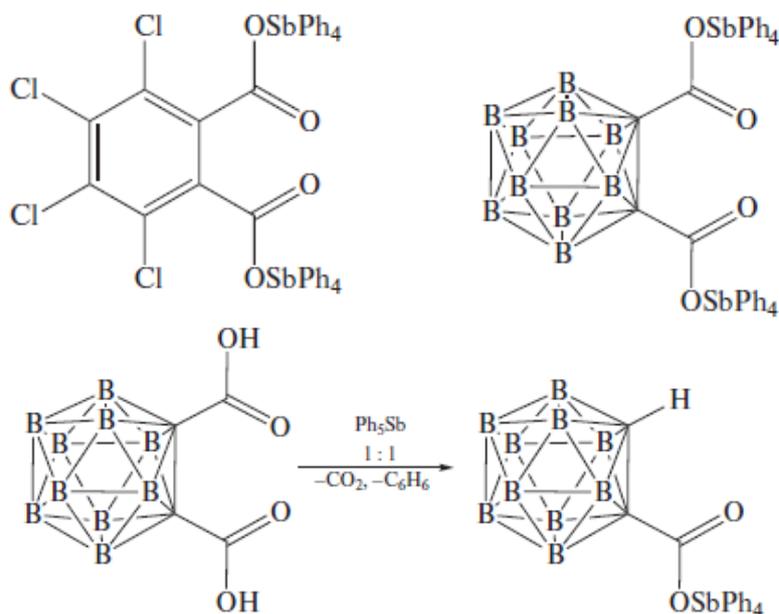
В то же время реакции двухосновных карбоновых кислот (янтарной, яблочной и винной) с двумя молями пентафенилсурьмы (толуол, 48 ч) приводят к образованию биядерных производных сурьмы с выходом до 98 % [3]:



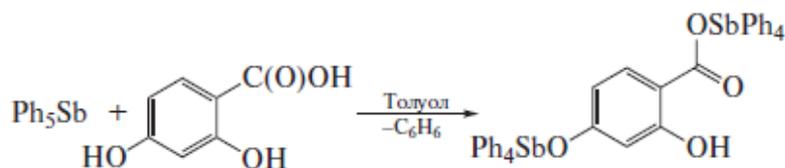
Продуктом реакции ацетилендикарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой (толуол, 24 °C, 23 °C, мольное соотношение 1:2) является ацетилендикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) [4]:



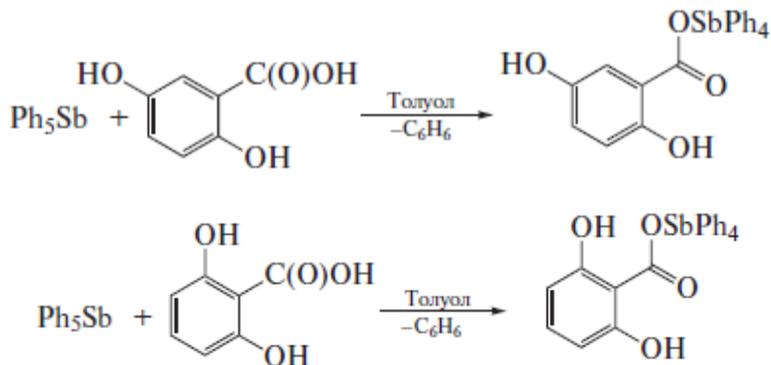
Особенность взаимодействия пентафенилсурьмы с тетрахлорфталевой кислотой заключается в том, что даже при соотношении реагентов 1:1 продуктом реакции является биядерное соединение [5]. Если продуктом реакции пентафенилсурьмы с карборандикарбоновой кислотой при мольном соотношении исходных реагентов 2:1 (толуол, 24 °C, 18 ч) является биядерное производное сурьмы (94 %), то взаимодействие эквимольных количеств протекает с элиминированием углекислого газа и образованием монокарбоксилата тетрафенилсурьмы [6]:



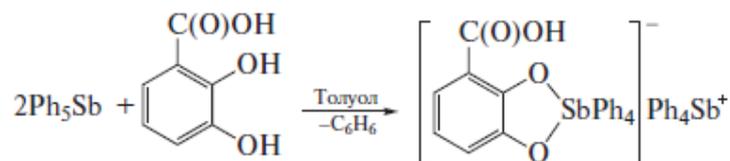
Отметим, что взаимодействие эквимольных количеств ацетилендикарбоновой кислоты и пентафенилсурьмы также сопровождалось элиминированием углекислого газа, при этом имело место образование пропиолата тетрафенилсурьмы, который синтезировали также из пентафенилсурьмы и пропиоловой кислоты [7]. В то же время *мета*-карборандикарбоновая кислота реагирует в растворе бензола с пентафенилсурьмой независимо от соотношения исходных реагентов с образованием только биядерного дикарбоксилата [8]. Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой независимо от соотношения реагентов протекает с участием карбоксильной и *пара*-гидроксильной групп и приводит к образованию 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы(V), в молекуле которого тригонально-бипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [9]:



Установлено, что в реакции пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксibenзойными кислотами участвуют только карбоксильные группы, продуктами являются 2,5-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы и 2,6-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы соответственно [10]:

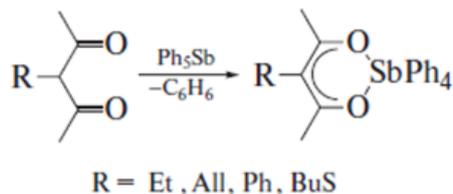


2,3-Дигидроксibenзойная кислота при взаимодействии с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксibenзола, при этом карбоксильная группа остается инертной даже при нагревании реакционной смеси, содержащей избыток пентафенилсурьмы. Единственным продуктом реакции является ионный комплекс 2-карбоксикатехолатотетрафенилстиботат(V) тетрафенилстибония, в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл:

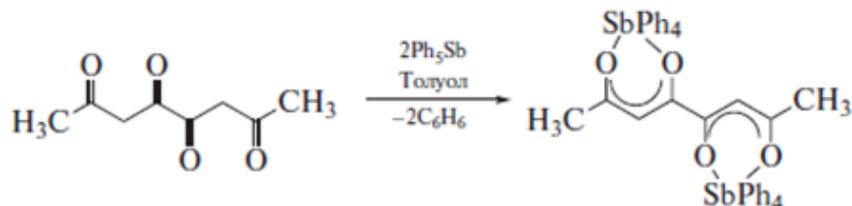


Ацетат тетрафенилсурьмы может реагировать с избыточным количеством уксусной кислоты с образованием аддукта $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C(O)OH}$ [11].

Первые γ -алкилацетилацетонаты тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют октаэдрическую координацию с бидентатным ацетилацетонатным лигандом, получили взаимодействием пентафенилсурьмы с γ -этилацетилацетоном, γ -аллилацетилацетоном, γ -фенилацетилацетоном и γ -тибутилацетилацетоном (толуол, 90 °С, 10 ч) [12, 13]. В гетероциклах SbO_2C_3 длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода:



Взаимодействием пентафенилсурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (мольное соотношение 2:1) в толуоле синтезирован биядерный комплекс $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC(O)}-(\text{O})\text{CCH}(\text{Me})\text{CO}]\text{SbPh}_4$ [14]:



Найдено, что пентаарилсурьма и ферроцендикарбоновая кислота в растворе толуола (24 °С, 24 ч) реагируют с образованием биядерных производных сурьмы, строение одного из них (толильного производного) ранее было доказано методом рентгеноструктурного анализа [15].

Известно, что пентаарилсурьма реагирует с алкил- или арилсульфоновыми кислотами с образованием соединений общей формулы $\text{Ar}_4\text{SbOSO}_2\text{R}$ [16–22], однако только в случае сульфосалициловой кислоты, содержащей в своем составе гидрокси-, карбокси- и сульфогруппу, имело место замещение кислых атомов водорода вначале в сульфогруппе, а затем и в карбоксильном заместителе [16].

В настоящей работе описаны синтез и строение ферроцилиндикарбоксилатов тетраарилсурьмы (**1**, Ar = Ph и **2**, Ar = *p*-Tol), причем структура толильного производного уточнена с большей точностью, и сульфосалицилата тетра(*nara*-толил)сурьмы (**3**), описанного в работе [23], строение которого установлено впервые.

Экспериментальная часть

Соединения **1** ($t_{\text{разл}} = 226\text{ }^{\circ}\text{C}$) и **2** ($t_{\text{пл}} = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$) синтезировали по методике, описанной в [15], из пентаарилсурьмы и ферроциндикарбоновой кислоты. Комплекс **3** ($t_{\text{пл}} = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$) получали из пента(*nara*-толил)сурьмы и сульфосалициловой кислоты по методике, описанной в [23].

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

Температуры разложения и плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводился на анализаторе Euro EA3028-HT.

Рентгеноструктурный анализ проводили при 100(2) К на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (детектор типа HyPix-6000HE) с использованием Cu K α ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) излучения (графитовый монохроматор). Структуры были решены с помощью программы решения структуры ShelXT [24] с использованием внутренней фазировки и уточнены с помощью пакета уточнений ShelXL [25], включенного в пакет программ OLEX2 [26], с использованием минимизации методом наименьших квадратов. Эмпирическая коррекция поглощения применялась в программном комплексе CrysAlisPro [27] с использованием сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Положения атомов водорода были зафиксированы геометрически на рассчитанных расстояниях и позволяли им перемещаться на родительских атомах. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

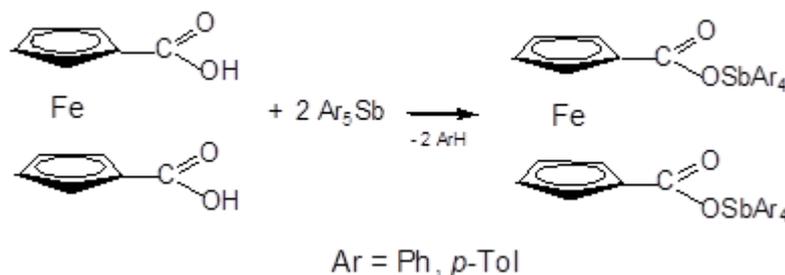
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–3**

Параметр	1	2	3
Формула	C ₆₈ H ₆₄ FeO ₄ Sb ₂	C ₆₀ H ₄₈ FeO ₄ Sb ₂	C ₆₃ H ₆₂ O ₇ SSb ₂
<i>M</i>	1244,54	1132,33	1206,78
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	16,9983(2)	12,40720(10)	20,9246(3)
<i>b</i> , Å	10,94570(10)	10,30830(10)	13,5375(2)
<i>c</i> , Å	30,32204(3)	36,7290(4)	21,4222(3)
α , град.	90,00	90,00	90,00
β , град.	99,8220(10)	94,1110(10)	111,284(2)
γ , град.	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	5559,04(10)	4685,45(8)	5654,30(16)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,487	1,605	1,4175
μ , мм ⁻¹	10,100	11,925	8,335
<i>F</i> (000)	2528,0	2272,0	2463,8
Размер кристалла (мм)	0,1 × 0,16 × 0,18	0,11 × 0,15 × 0,19	0,09 × 0,13 × 0,17
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,28–138,76	4,82–138,56	4,54–160
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20$, $-13 \leq k \leq 13$, $-36 \leq l \leq 36$	$-14 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 12$, $-44 \leq l \leq 44$	$-25 \leq h \leq 26$, $-17 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	32707	27748	48463
Независимых отражений	10281	8680	11892
Переменных уточнения	684	604	699
<i>GOOF</i>	1,062	1,033	1,024
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0345$, $wR_2 = 0,0853$	$R_1 = 0,0277$, $wR_2 = 0,0709$	$R_1 = 0,0327$, $wR_2 = 0,0907$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0400$, $wR_2 = 0,0881$	$R_1 = 0,0317$, $wR_2 = 0,0728$	$R_1 = 0,0361$, $wR_2 = 0,0935$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,76/–0,90	0,86/–0,81	0,93/–0,85

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1**, **2**, **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2320709 для **1**, 2320711 для **2**, 2320717 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

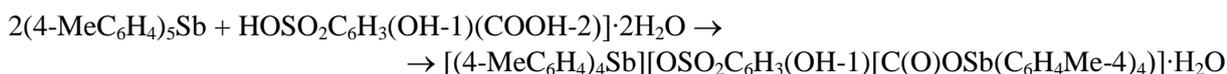
Обсуждение результатов

Сурьмаорганические производные ферроцена $\text{Fc}[\text{OC}(\text{O})\text{SbTol}_4]_2$ (**1**) и $\text{Fc}[\text{OC}(\text{O})\text{SbPh}_4]_2$ (**2**) были получены деарилацией пентаарилсурьмы в бензоле при 80 °С в течение 1 ч:



Ход реакции контролировали методом ТСХ. После перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол-октан получили светло-коричневые кристаллы, которые анализировали при помощи элементного анализа, ИК-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

По аналогичной схеме синтезировали гидрат сульфосалицилата тетра(*para*-толил)сурьмы ($4\text{-MeC}_6\text{H}_4$)₄Sb[OSO₂C₆H₃(OH-1)(COOH-2)]₂ (**3**):



Полученные соединения растворимы в большинстве органических растворителей и имеют высокие температуры разложения/плавления.

Строение соединений **1** и **2** доказано методом РСА, причем структура первого (рис. 1) уточнена с большей точностью, чем в работе [15]. Найдено, что в соединениях **1** и **2** (рис. 2) наблюдается заметное искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул, как и в ряду ацилокситетраарильных соединений сурьмы общей формулы Ar₄SbOC(O)R [1], причем наибольшие отклонения величин аксиальных углов CSbO наблюдаются в **1** (166,92(10) и 170,91(10)°) против 170,18(9) и 176,48(8)° в **2**.

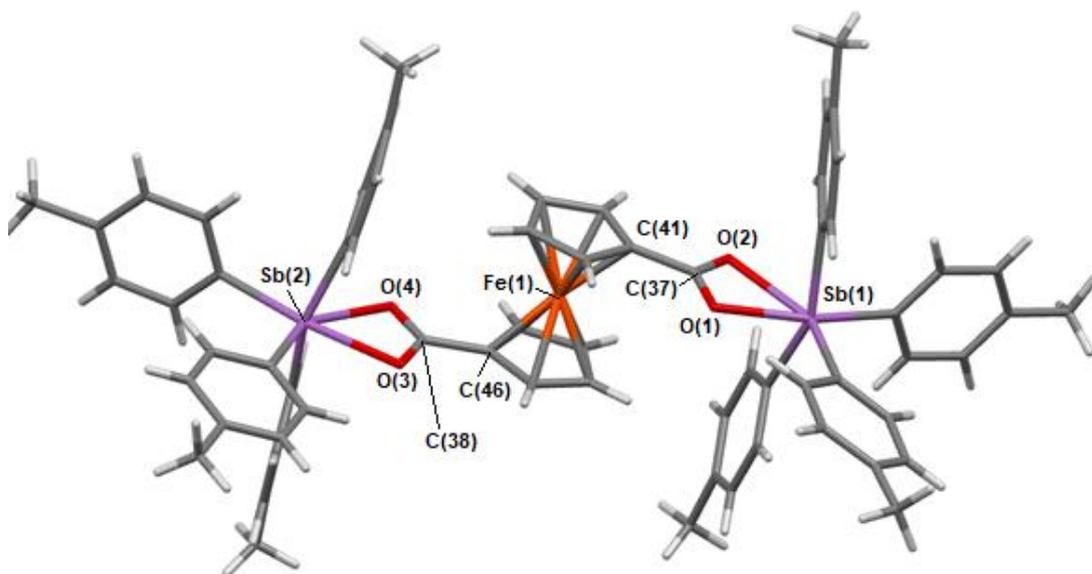


Рис. 1. Строение комплекса $\text{Fc}[\text{C}(\text{O})\text{OSb}(\text{ToI-p})_4]_2$ (**1**)

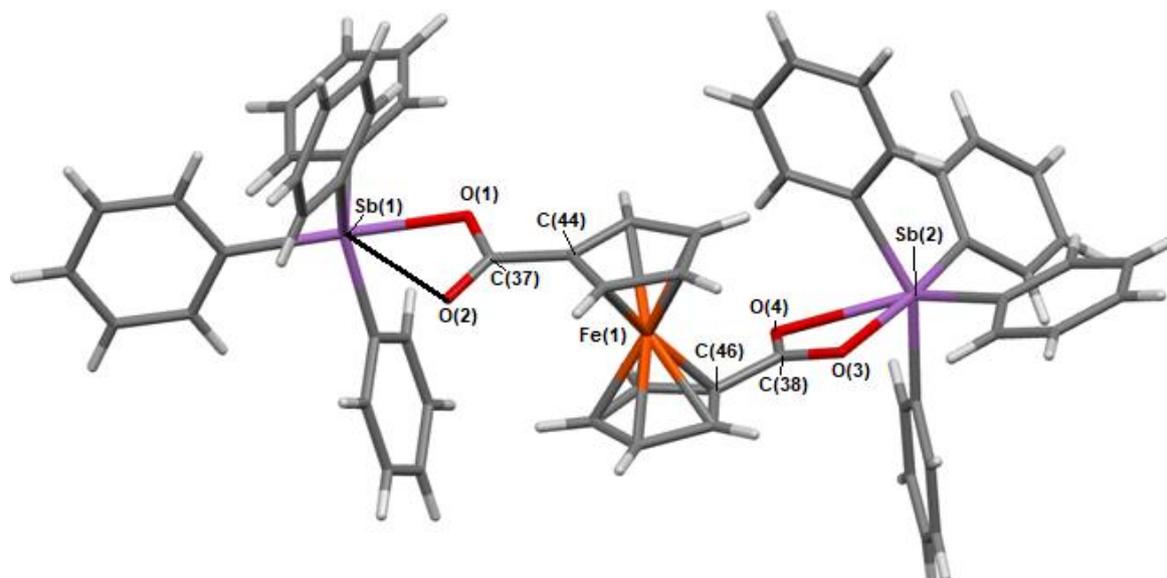


Рис. 2. Строение комплекса $\text{Fc}[\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4]_2$ (**2**)

Длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ в **1** находятся в интервале 2,131(3)–2,173(3) Å, что сравнимо с наблюдаемыми в **2** (2,130(3)–2,182(3) Å), приближающимися по своему значению к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,12 Å [28]). Прочность связей $\text{Sb}-\text{O}$ в карбоксильных лигандах (2,290(3) Å в **1** и 2,241(3), 2,257(3) Å в **2**) выше, чем связей $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ (2,437(3), 2,478(3) Å в **1** и 2,571(3), 2,929(3) Å в **2**), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,70 Å) и больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и O (2,07 Å [28]). Взаимодействие атомов $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ в полученных карбоксилатах тетраарилсурьмы подтверждается увеличением экваториальных углов со стороны контакта до 154,25(2), 155,05(2)° в **1** и 138,49(2), 151,50(2)° в **2**, при этом два других угла уменьшаются (100,28(2), 101,44(2)° в **1** и 102,09(2), 111,63(2)° в **2**) по сравнению с идеальным значением 120°. Таким образом, внутримолекулярные контакты в **1** и **2** приводят к существенным искажениям в координационной сфере атомов сурьмы, и можно поэтому констатировать в них октаэдрическое окружение атомов металла, которое проявляется в большей степени для молекул **1**, очевидно, из-за присутствия донорных метильных групп в ароматических заместителях при атомах сурьмы. Действительно, в этих случаях карбоксилатные лиганды являются в полном смысле хелатирующими и координируются на атом сурьмы двумя атомами кислорода. Так, в молекулах ферроценилдикарбоксилата тетраарилсурьмы отношение $d(\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C})/d(\text{Sb}-\text{O})$ близко к 1 (1,06 для **1** и 1,20 для **2**). Вследствие этого координация атома сурьмы в них становится искаженной октаэдрической. Бидентатный характер карбоксилатных лигандов в **1** и **2** усиливает делокализация подвижной электронной плотности ферроценового фрагмента по карбоксильным группам. Донорные свойства ферроценильного заместителя (Fc) были ранее отмечены на примере диферроценилтитаноцена, когда прочность σ -связи $\text{Ti}-\text{C}$ усиливалась донорно-акцепторным взаимодействием $\text{Fc}\rightarrow\text{Ti}$ [29, 30].

О синтезе сульфосалицилата тетрафенилсурьмы и его сольвата со спиртом ранее сообщалось в [23], а об особенностях строения последнего – в работе [31]. В частности, было показано, что в его кристалле взаимодействий молекул спирта и производного сурьмы практически не наблюдалось. Поэтому было интересно исследовать строение гидрата сульфосалицилата тетра(*para*-толил)сурьмы (**3**), несколько отличающегося от аналогичного фенильного производного (рис. 3).

Показано, что кристалл **3** содержит катионы тетра(*para*-толил)стибония, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп ($\text{Sb}\cdots\text{O}(5)=\text{S}$ 2,601 Å) молекулярной формы соединения, причем гидроксильная группа остатка сульфосалициловой кислоты $\text{O}(2)\text{H}(3)$ участвует в образовании шестичленного цикла $\text{O}(2)\text{C}(87)\text{C}(81)\text{C}(86)\text{O}(3)\text{H}(3)$ ($\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)=\text{C}$ 1,80 Å). Молекулы воды структурируют кристалл **3** ($\text{H}(7)\cdots\text{O}(4)=\text{S}$ 1,98 Å, $\text{H}(7)\cdots\text{O}(5)=\text{S}$ 2,6 Å).

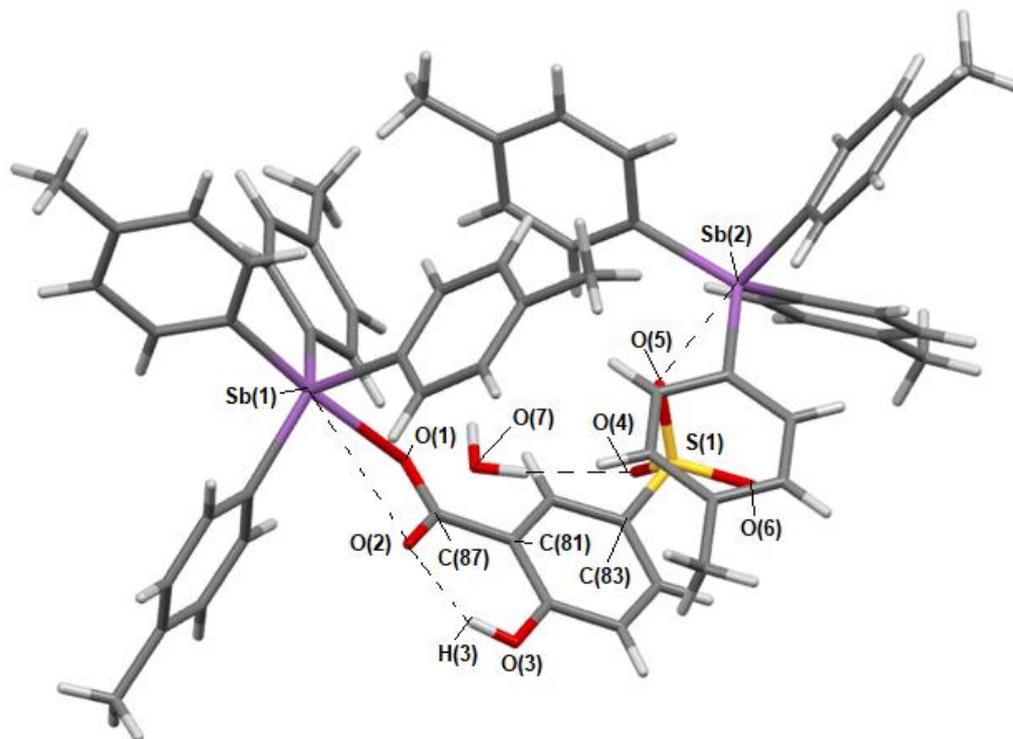


Рис. 3. Строение комплекса $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-1})[\text{C}(\text{O})\text{OSb}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Заключение

Таким образом, из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислот и пентаарилсурьмы (бензол, 1 ч, 80 °С) получены spolна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот **1–3**, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1, 2** имеют в первом приближении искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях, однако с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла ($\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ 2,437–2,829 Å) его координационное число возрастает до шести. В структуре **3** присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп ($\text{Sb}\cdots\text{O}(5)=\text{S}$ 2,601 Å) молекулярной формы соединения, причем этот же атом кислорода координирован с *орто*-атомом водорода одной из толильных групп ($\text{H}(46)\cdots\text{O}(5)=\text{S}$ 2,60 Å). Молекулы воды структурируют кристалл **3** ($\text{H}(7)\cdots\text{O}(4)=\text{S}$ 1,98 Å, $\text{H}(7)\cdots\text{O}(5)=\text{S}$ 2,6 Å).

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. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 115. DOI: 10.1134/S003602361402017Xю
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 9. P. 643. DOI: 10.1134/S1070328414090073ю
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. P. 17. DOI: 10.14529/chem150403.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, No. 3. P. 292. DOI: 10.1134/S0036023615030171.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109

8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 621. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2017. Т. 9. № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Eltsov O.S. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
11. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 7. С. 1110. DOI: 10.1134/S0036023608070206.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29, No. 1. P. 6. DOI: 10.1023/A:1021878530695
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34, No. 4. P. 259. DOI: 10.1134/S1070328408040040
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Mukovoz P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 5. С. 508. DOI: 10.1134/S0036023614050155.
15. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem230303.
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531.
17. Шарутин В.В., Шарутина О. К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, Вып. 12. С. 1979.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 8. С. 1311.
19. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL.
21. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176. EDN: IADDTV.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурина В.С. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.7868/S0044457X13110196.
23. Панова Л.П. Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 1999. 104 с.
24. Sheldrick G. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica. Section A. 2015, 71, 3–8.
25. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallographica Section C. 2015; 71, 3–8.
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. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku OD, 2021).
28. Бацапов С.С. Атомные радиусы элементов // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.
29. Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 141. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90854-4.
30. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // Cryst. Struct. Comm. 1979. V. 8. P. 439.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.

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

*Статья поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.
The article was submitted 28 December 2023.*

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС[3,4-ДИФТОРБЕНЗОАТА] ТРИС(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ [(2-МеО)C₆H₄]₃Sb[OC(O)C₆H₃(F₂-3,4)]₂ И БИС[БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА] ТРИС(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ [(2-МеО)C₆H₄]₃Sb[OSO₂C₆H₅]₂

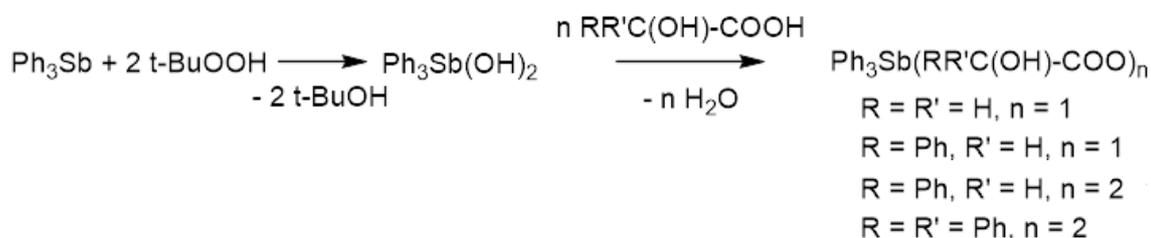
В.В. Шарутин[✉], М.О. Морозецких
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Бис[3,4-дифторбензоат] трис(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) и бис[бензолсульфонат] трис(2-метоксифенил)сурьмы (**2**) получены по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и 3,4-дифторбензойной/бензолсульфоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире. Строение **1** и **2** установлено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). Кристаллы **1** [C₃₃H₂₇O₇F₄Sb, *M* 757,32; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 9,219(4), *b* = 9,507(6), *c* = 20,240(11) Å; α = 99,43(3)°, β = 95,756(16)°, γ = 107,90(3)°; *V* = 1643,6(16) Å³; *Z* = 2; ρ_{выч} = 1,530 г/см³; 2θ 6,68–54,98 град.; всего отражений 31858; независимых отражений 7153; число уточняемых параметров 427; *R*_{int} = 0,0429; *GOOF* 1,051; *R*₁ = 0,0265, *wR*₂ = 0,0551; остаточная электронная плотность (max/min); 0,30/–0,44 е/Å³], **2** [C₃₃H₃₁O₉S₂Sb, *M* 757,46; сингония моноклинная, группа симметрии *C*2/*c*; параметры ячейки: *a* = 21,157(9), *b* = 10,363(4), *c* = 18,285(7) Å; β = 126,590(13) град., *V* = 3219(2) Å³, *Z* = 1; ρ_{выч} = 1,563 г/см³; 2θ 6,012–54,234 град.; всего отражений 32454; независимых отражений 3541; число уточняемых параметров 231; *R*_{int} = 0,0283; *GOOF* 1,161; *R*₁ = 0,0283, *wR*₂ = 0,0659; остаточная электронная плотность (max/min); 0,74/–0,83 е/Å³] состоят из тригонально-бипирамидальных молекул с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–С варьируют в интервале 2,093(2)–2,125(3) Å, валентные углы OSbO принимают значения 176,63(6) и 174,52(10)° соответственно. Расстояния Sb–O в **1** (2,1106(17) и 2,1149(17) Å) короче, чем в **2** (2,128(2) и 2,128(2) Å). Внутримолекулярные контакты Sb⋯O в **1** (3,162(2) и 3,257(2) Å) значительно меньше, чем в **2** (3,617(2) и 3,617(2) Å), и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2123247 (**1**), № 2116583 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: синтез, бис(3,4-дифторбензоат) трис(2-метоксифенил)сурьмы, бис(бензолсульфонат) трис(2-метоксифенил)сурьмы, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Морозецких М.О. Синтез и строение бис[3,4-дифторбензоата] трис(2-метоксифенил)сурьмы [(2-МеО)C₆H₄]₃Sb[OC(O)C₆H₃(F₂-3,4)]₂ и бис[бензолсульфоната] трис(2-метоксифенил)сурьмы [(2-МеО)C₆H₄]₃Sb[OSO₂C₆H₅]₂ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77–85. DOI: 10.14529/chem240208

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-*m*-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 была получена 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. Из дихлорида трифенилсурьмы и карбоксилата серебра в тетрагидрофуране синтезирован бис(2-оксибензоат) трифенилсурьмы с выходом 73 % [18].

По реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и карбоновой кислоты с более высокими выходами образуются 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 $(Ar_3SbX)_2O$, 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] $[Ph_3SbOC(O)C\equiv CH]_2O$.

Реакционная способность триарилсурьмы в реакциях окислительного присоединения с аренсульфоновыми кислотами во многом сравнима с аналогичными реакциями карбоновых кислот. Так, взаимодействием три(*мета*-толил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире синтезирован бис(бензолсульфонат) три(*мета*-толил)сурьмы [33]. В аналогичных условиях реагирует триарилсурьма с аренсульфоновыми ки-

слотами [34–37], однако взаимодействие *трис*(3-метилфенил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире приводит к образованию трехядерного комплекса нона(3-метилфенил)тристибоксан-1,5-диил-*бис*(трифторметансульфоната), выделенного после перекристаллизации из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Sb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{PhH}$ [38].

Соединения сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 (X – электроотрицательная группа), содержащие в арильных лигандах при атоме сурьмы различные функциональные группы [8, 14, 39–46], изучены в гораздо меньшей степени, чем соответствующие фенильные производные, однако именно некоторые их представители проявляют противоопухолевую активность [32] и антилейшманиозные свойства [46], поэтому исследование синтеза и свойств подобных соединений представляется важной задачей.

В настоящей работе изучены синтез и особенности строения *бис*(3,4-дифторбензоата) *трис*[(2-метоксифенил)сурьмы] (**1**) и *бис*[бензолсульфоната] *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**2**).

Экспериментальная часть

Соединения **1** и **2** синтезировали по методике, описанной в [1], из *трис*[(2-метоксифенил)сурьмы] и 3,4-дифторбензолсульфоновой/бензолсульфоновой 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. 199 °С), которые анализировали методами элементного анализа, РСА и ИК-спектроскопии. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3065, 3022, 3001, 2841, 1582, 1477, 1433, 1302, 1285, 1254, 1163, 1097, 1055, 1015, 974, 943, 924, 795, 750, 727, 692, 606, 579, 555, 482, 440. Найдено, %: С 55,24; Н 3,64. $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{F}_4\text{Sb}$. Вычислено, %: С 55,46; Н 3,56.

Аналогично получали **2** (79 %, т. пл. 212 °С). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3067, 2941, 2839, 1582, 1477, 1431, 1283, 1252, 1157, 1096, 1055, 1016, 914, 793, 752, 725, 683, 605, 579, 554, 480, 440. Найдено, %: С 52,49; Н 4,21. $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$. Вычислено, %: С 52,98; Н 4,15.

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

Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводился на анализаторе Euro EA3028-НТ.

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* [47]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [48] и *OLEX2* [49]. 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 **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{F}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$
<i>M</i>	757,32	757,46
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,219(4)	21,157(9)
<i>b</i> , Å	9,507(6)	10,363(4)
<i>c</i> , Å	20,240(11)	18,285(7)
α , град.	99,43(3)	90
β , град.	95,756(16)	126,590(13)
γ , град.	107,90(3)	90
<i>V</i> , Å^3	1643,6(16)	3219(2)
<i>Z</i>	2	1
ρ (выч.), г/см^3	1,530	1,563
μ , мм^{-1}	0,909	1,041
<i>F</i> (000)	760,0	1536,0

Окончание таблицы

Параметр	1	2
Размер кристалла (мм)	0,44 × 0,27 × 0,07	0,5 × 0,35 × 0,27
Область сбора данных по 2θ, град.	6,68–54,98	6,012–54,234
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	-27 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Измерено отражений	31858	32454
Независимых отражений	7153	3541
Переменных уточнения	427	231
GOOF	1,051	1,161
R-факторы по F ² > 2σ(F ²)	R ₁ = 0,0265, wR ₂ = 0,0551	R ₁ = 0,0283, wR ₂ = 0,0659
R-факторы по всем отражениям	R ₁ = 0,0356, wR ₂ = 0,0580	R ₁ = 0,0319, wR ₂ = 0,0691
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,30/-0,44	0,74/-0,83

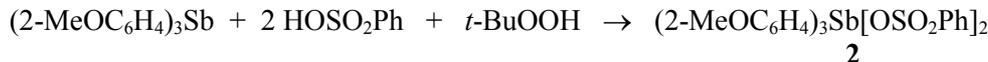
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2123247 и 2116583; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Соединение **1** было нами получено по реакции окислительного присоединения из 2,3-дифторбензойной кислоты и трис(2-метоксифенил)сурьмы в присутствии гидропероксида третичного бутила (1:2:1 мольн.) и кристаллизовалось из смеси бензол-октан.



По аналогичной схеме синтезировали бис[бензолсульфонат] трис(2-метоксифенил)сурьмы [(2-MeO)C₆H₄]₃Sb[OSO₂Ph]₂ (**2**).



В ИК-спектре комплекса **1** наблюдаются характерные для данного типа соединений полосы [50, 51]. Так, при 440 см⁻¹ наблюдается полоса средней интенсивности, относящаяся к колебаниям связи Sb–C. Валентным колебаниям карбонильных групп соответствует интенсивная полоса при 1582 см⁻¹. Слабой интенсивностью обладают полосы, соответствующие скелетным колебаниям ароматических колец при 727, 1433 см⁻¹ и связей C_{Ar}–H при 3065 см⁻¹. Колебаниям ν(C_{Ar}–O–Me) в ИК-спектре **1** соответствуют интенсивные полосы при 1015, 1055, 1254 и 1285 см⁻¹. Две интенсивных полосы при 1098 и 1254 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям C–F в производных, содержащих два атома фтора в ароматическом кольце. ИК-спектр соединения **2** содержит практически те же полосы, кроме полос валентных колебаний карбонильных групп и колебаний C–F. Однако в области валентных колебаний SO₂-групп наблюдаются интенсивные полосы при 1096, 1157 и 1283 см⁻¹.

Молекула бис(3,4-дифторбензоата) трис[(2-метокси)фенил]сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды (рис. 1).

Аксиальный угол OSbO составляет 176,63°. Расстояния O–Sb 2,1106(17) и 2,1149(17) Å незначительно превышают сумму соответствующих ковалентных радиусов (2,05 Å) [52]. Арильные лиганды находятся в пропеллерной конформации, разворачиваясь относительно экваториальной плоскости в силу стерических причин. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости молекул составляет 359,86°. Длины связей C–Sb (2,100(2)–2,114(2) Å) отличаются незначительно. Карбоксилатные заместители в **1** не имеют обычную для дикарбоксилатов триарилсурьмы относительно фрагмента Ar₃Sb цис-ориентацию, а со стороны двух наибольших экваториальных углов CSbC (128,14° и 117,49°) наблюдаются контакты Sb...O(=C) (3,162 и 3,257 Å), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å [52]). Наличие дополнительных внутримолекулярных взаимодействий Sb...O(=C) в **1** подтверждается выравниванием длин связей C–O (1,307, 1,311 Å) и C=O (1,218, 1,218 Å) в карбоксильной группе.

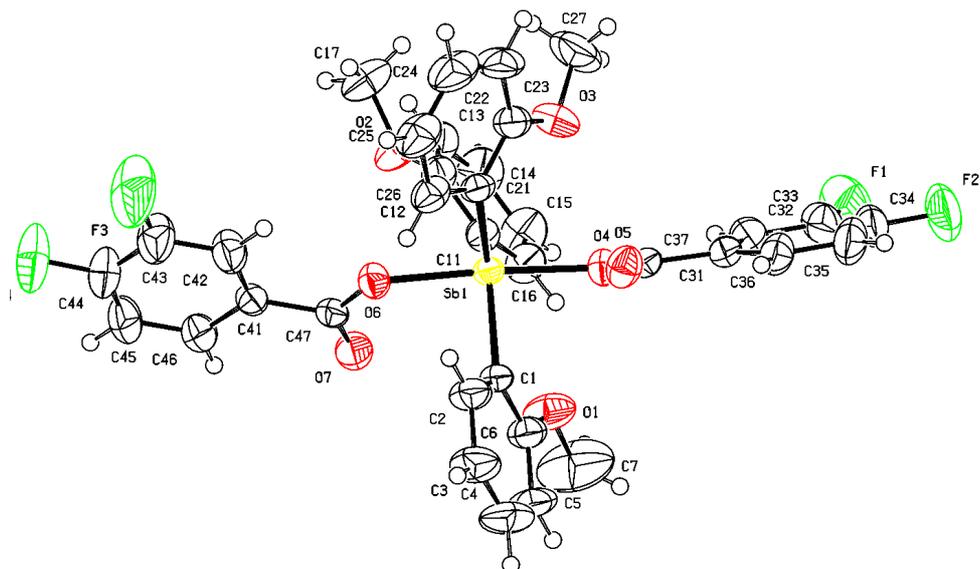


Рис. 1. Строение комплекса $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{F}_2\text{-3,4})]_2$ (1)

По данным РСА, атом сурьмы в соединении **2** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными бензолсульфонатными лигандами (рис. 2). Молекула обладает симметрией C_{2v} и имеет ось симметрии 2-го порядка, проходящую через атом металла и атом углерода C(11) одного из арильных лигандов.

Аксиальный угол OSbO равен $174,52(10)^\circ$. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости составляет 360° . Длины экваториальных связей Sb–C изменяются в интервале $2,093(2)\text{--}2,125(3)\text{ \AA}$ и имеют близкие значения к суммам ковалентных радиусов атомов сурьмы и sp^2 -гибридного углерода $2,12\text{ \AA}$ [52]. В молекулах **2** присутствуют слабые внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{S}$ (два по $3,617(3)\text{ \AA}$), которые по значению приближаются к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода ($3,8\text{ \AA}$) [52].

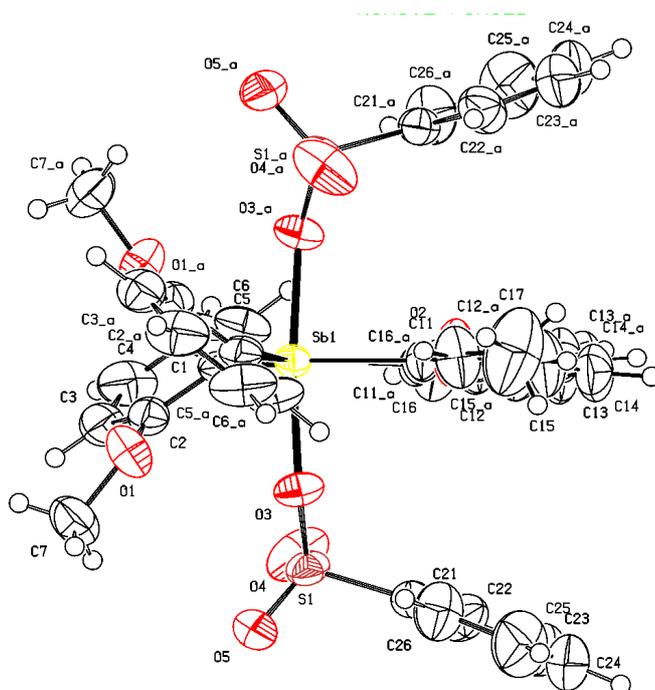


Рис. 2. Строение комплекса $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$ (2)

Заключение

Таким образом, по реакции окислительного присоединения из трис[(2-метоксифенил)сурьмы, 3,4-дифторбензойной/бензолсульфоновой кислот и трет-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1:2:1 в эфире получены бис(3,4-дифторбензоат) трис[(2-метокси)фенил]сурьмы и бис(бензолсульфонат) трис[(2-метокси)фенил]сурьмы, строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1**, **2** 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., Сенчурин 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. 1064. DOI: 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. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F. 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., Сенчурин 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., Banti 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., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No. 4. P. 93. DOI: 10.14529/chem150412.
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL.
35. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, вып. 3. С. 380. EDN: OYTHWD.
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531.
37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 10. С. 1668.
38. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
40. 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.
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X.
42. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутина В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
43. 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.
44. Артемьева Е.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64, № 11. С. 1184. DOI: 10.1134/S0044457X19110035.
45. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKCTUP.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

50. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

51. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

52. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

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

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

Статья поступила в редакцию 19 января 2024 г.

The article was submitted 19 January 2024.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР 7-ИОД-8-ОКСИХИНОЛИН-5-СУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

В.В. Шарутин[✉], **О.К. Шарутина**, **Е.С. Механошина**
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Из бромидов алкилтрифенилфосфония и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислоты в воде получены и структурно охарактеризованы ионные 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**), $\text{CH}=\text{CHMe}$ (**2**), $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**3**). Кристаллы **1** $[\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{PSI}$, M 703,50; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 8,805(4)$, $b = 16,146(10)$, $c = 20,833(11)$ Å; $\beta = 93,410(17)$, $V = 2956(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,581$ г/см³], **2** $[\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{PSI}$, M 653,44; сингония ромбическая, группа симметрии $P2_12_12_1$; параметры ячейки: $a = 9,382(3)$, $b = 14,033(4)$, $c = 21,035(6)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 2769,5(15)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,567$ г/см³], **3** $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{PSI}$, M 687,46; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 9,426(3)$, $b = 19,239(5)$, $c = 16,088(5)$ Å; $\beta = 97,296(14)$ град., $V = 2894,0(15)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,578$ г/см³). По данным РСА, атомы фосфора в катионах **1–3** имеют искаженную тетраэдрическую координацию, сульфонатные анионы обладают обычной геометрией с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C изменяются в интервале 1,772(3)–1,815(2) Å; валентные углы CPC принимают значения 106,08(11)°–112,33(11)°. В аренсульфонатных анионах комплексов расстояния S–C близки между собой [1,781(2)–1,7920(19) Å], связи S–O практически выравнены [1,4464(16)–1,4590(17) Å]. В кристалле гидрата **3** $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молекулы воды участвуют в образовании димерного аниона (расстояния O⋯H и N⋯H составляют 1,93 и 2,03 Å, при этом аренные кольца сульфонатных лигандов почти параллельны (угол между ними равен 3,24°)). Другие молекулы воды связывают димерные анионы в цепочку водородными связями (расстояния O⋯H 2,12 и 2,15 Å). Структурная организация в комплексах **1–3** в основном обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O⋯H 2,04–2,69 Å (**1**), 2,05–2,69 Å (**2**), 2,12–2,15 Å (**3**).

Ключевые слова: 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота, бромид алкилтрифенилфосфония, 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Исследование кристаллических структур 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86–95. DOI: 10.14529/chem240209

Original article

DOI: 10.14529/chem240209

STUDY OF CRYSTAL STRUCTURES OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM 7-IODO-8-OXYQUINOLINE-5-SULFONATES $[\text{Ph}_3\text{PAIk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, Alk = CH_2Ph , $\text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

V.V. Sharutin[✉], O.K. Sharutina, E.C. Mekhanoshina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. From alkyltriphenylphosphonium bromides and 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid in water, ionic alkyltriphenylphosphonium 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonates $\text{Ph}_3\text{PAIk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, Alk = CH_2Ph (**1**), $\text{CH}=\text{CHMe}$ (**2**), $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**3**) have been obtained. Crystals **1** [$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{PSI}$, M 703.50; monoclinic system, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 8.805(4)$, $b = 16.146(10)$, $c = 20.833(11)$ Å; $\beta = 93.410(17)$, $V = 2956(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.581$ g/cm³], **2** [$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{PSI}$, M 653.44; rhombic system, symmetry group $P2_12_12_1$; cell parameters: $a = 9.382(3)$, $b = 14.033(4)$, $c = 21.035(6)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90.00$ deg., $V = 2769.5(15)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.567$ g/cm³], **3** [$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{PSI}$, M 687.46; monoclinic system, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 9.426(3)$, $b = 19.239(5)$, $c = 16.088(5)$ Å; $\beta = 97.296(14)$ deg., $V = 2894.0(15)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.578$ g/cm³]. According to the X-ray diffraction data, the phosphorus atoms in cations **1–3** have a distorted tetrahedral coordination, while the sulfonate anions have a regular geometry with a tetrahedral sulfur atom. The P–C bond lengths vary in the range 1.772(3)–1.815(2) Å; the CPC bond angles take values of 106.08(11)°–112.33(11)°. In the arenesulfonate anions of the complexes, the S–C distances are close to each other [1.781(2)–1.7920(19) Å], the S–O bonds are practically aligned [1.4464(16)–1.4590(17) Å]. In the crystal of hydrate **3** [$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, water molecules participate in formation of a dimeric anion (the O···H and N···H distances are 1.93 and 2.03 Å, while the arene rings of the sulfonate ligands are almost parallel (the angle between them is 3.24°)). Other water molecules link the dimeric anions into a chain with hydrogen bonds (the O···H distances equal 2.12 and 2.15 Å). The structural organization in complexes **1–3** is mainly due to weak intermolecular contacts of the O···H type: 2.04–2.69 Å (**1**), 2.05–2.69 Å (**2**), 2.12–2.15 Å (**3**).

Keywords: 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, alkyltriphenylphosphonium bromide, alkyltriphenylphosphonium 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate, synthesis, molecular structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Study of the crystal structures of alkyltriphenylphosphonium 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonates $[\text{Ph}_3\text{PAIk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, Alk = CH_2Ph , $\text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):86–95. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240209

Введение

Фосфорорганические соединения обладают уникальными свойствами и находят применение в различных сферах практической деятельности: в качестве пластификаторов, дефолиантов, фунгицидов, гербицидов, инсектицидов, антипиренов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. Органические соединения фосфора также являются катализаторами гидрофункционализации непредельных субстратов [2], реагентами для *транс*-металлирования [3], метатезиса σ -связей [4], для получения элементоорганических соединений [5] и олефинов [6]. Четвертичные фосфониевые соли обладают высокой биологической активностью и применяются в качестве противоопухолевых и антимикробных соединений [7–9]. Простейшие производные тетраорганилфосфония можно синтезировать по реакции пентафенилфосфора с кислотами [10–13], окислительного присоединения из трифенилфосфина и органилгалогенида [14, 15] или ненасыщенных соединений с последующей обработкой HCl или HBr [16, 17]. В работах [18–22] обсуждались структурные характеристики ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония. Для синтеза данных комплексов смеси аренсульфоновой кислоты и галогенидов тетраорганилфосфония выдерживали при нагревании в различных растворителях (ДМФА, бензоле, метаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ,

ацетонитриле); выходы продуктов при этом не превышали 78 %. Разработка методов получения фосфониевых солей, содержащих в лигандах при атоме фосфора различные функциональные группы с анионами сложного строения, является на сегодняшний день одним из перспективных направлений в элементоорганической химии.

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**), $\text{CH}=\text{CHMe}$ (**2**), $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**3**).

Экспериментальная часть

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

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

Общая процедура синтеза. В работе использовали бромиды алкилтрифенилфосфония производства фирмы Alfa Aesar. Для синтеза 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоната бензилтрифенилфосфония (**1**) раствор бромид бензилтрифенилфосфония (0,11 г, 0,25 ммоль) в 8 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислоты (0,09 г, 0,25 ммоль). При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе.

Выход соединения **1** составил 93 %, т. пл. $210\text{ }^\circ\text{C}$.

Для $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{OH-8})(\text{I-7})]$ **1** найдено (%): С 58,79; Н 3,92, для $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{INO}_4\text{PS}$ рассчитано (%): С 58,00; Н 3,84.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3173 сл., 3088 сл., 3059 сл., 3028 сл., 2889 ср., 2801 сл., 1603 сл., 1585 ср., 1560 ср., 1483 оч. с., 1456 сл., 1439 оч. с., 1412 ср., 1395 ср., 1371 ср., 1317 ср., 1261 ср., 1227 с., 1209 с., 1165 с., 1144 ср., 1111 с., 1043 с., 1032 с., 995 ср., 951 ср., 910 ср., 839 ср., 820 ср., 789 ср., 760 с., 743 ср., 696 с., 658 ср., 600 с., 584 ср., 536 ср., 514 ср., 496 с., 444 ср.

Соединения **2, 3** синтезировали аналогично из бромидов алкилтрифенилфосфония.

Выход соединения **2** составил 85 %, т. разл. $183\text{ }^\circ\text{C}$.

Для $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})]$ (**2**) найдено (%): С 55,00; Н 3,91; для $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{PSI}$ рассчитано (%): С 55,09; Н 3,83.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3096 сл., 3053 сл., 3003 сл., 1609 ср., 1584 ср., 1560 ср., 1485 с., 1439 с., 1387 ср., 1369 ср., 1310 ср., 1217 с., 1144 ср., 1111 с., 1049 с., 1036 с., 995 ср., 951 ср., 922 сл., 849 ср., 814 с., 793 с., 754 ср., 741 ср., 727 ср., 710 с., 692 с., 656 ср., 598 оч.с., 536 с., 519 ср., 505 сл., 422 сл.

Выход соединения **3** составил 84 %, т. пл. $106\text{ }^\circ\text{C}$.

Для $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_9\text{NH}_4(\text{I-7})(\text{OH-8})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) найдено (%): 52,17; Н 4,08; для $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{PSI}$ рассчитано (%): С 52,37; Н 3,93.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3356 сл., 3240 ср., 2916 ср., 2882 ср., 1630 с., 1585 с., 1489 оч. с., 1439 оч. с., 1391 с., 1315 с., 1223 с., 1192 с., 1175 с., 1144 ср., 1113 оч. с., 1038 оч. с., 995 ср., 955 ср., 816 ср., 791 ср., 743 ср., 716 с., 689 с., 658 ср., 602 с., 542 с., 492 ср., 422 сл.

РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при $293(2)\text{ K}$. 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 [23–25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эки}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2179617 (**1**), № 2180452 (**2**), № 2180450 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Стехиометрическая формула	C ₃₄ H ₂₇ NO ₄ PSI	C ₃₀ H ₂₅ NO ₄ PSI	C ₃₀ H ₂₇ NO ₆ PSI
<i>M</i>	703,50	653,44	687,46
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a, b, c, Å</i>	8,805(4), 16,146(10), 20,833(11)	9,382(3), 14,033(4), 21,035(6)	9,426(3), 19,239(5), 16,088(5)
α, β, γ , град.	90,00, 93,410(17), 90,00	90,00, 90,00, 90,00	90,00, 97,296(14), 90,00
<i>V, Å³</i>	2956(3)	2769,5(15)	2894,0(15)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,581	1,567	1,578
μ , мм ⁻¹	1,249	1,326	1,278
<i>F</i> (000)	1416,0	1312,0	1384,0
Размер кристалла, мм	0,41 × 0,39 × 0,21	0,42 × 0,24 × 0,12	0,21 × 0,17 × 0,1
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,72–63,22	5,58–65,36	6,08–68,8
Диапазон индексов	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число измеренных рефлексов	87415	51810	86548
Число независимых рефлексов	9819	10124	12131
<i>R_{int}</i>	0,0349	0,0377	0,0398
GOOF	1,031	1,077	1,039
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число параметров	380	347	368
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0387, <i>wR</i> ₂ = 0,0828	<i>R</i> ₁ = 0,0425, <i>wR</i> ₂ = 0,0736	<i>R</i> ₁ = 0,0462, <i>wR</i> ₂ = 0,0882
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,0625, <i>wR</i> ₂ = 0,0925	<i>R</i> ₁ = 0,0659, <i>wR</i> ₂ = 0,0791	<i>R</i> ₁ = 0,0852, <i>wR</i> ₂ = 0,0998
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1,18/-1,59	0,82/-1,03	0,99/-1,53

Таблица 2

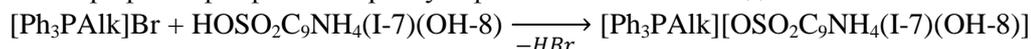
Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

Связь	<i>d, Å</i>	Угол	ω , град.
1			
S1–O1	1,4483(17)	O1–S1–O2	112,99(12)
S1–O2	1,4555(17)	O1–S1–O3	113,85(10)
S1–O3	1,4590(17)	O1–S1–C41	106,41(9)
S1–C41	1,7920(19)	O2–S1–O3	112,85(11)
P1–C11	1,798(2)	O2–S1–C41	105,43(9)
P1–C37	1,805(2)	O3–S1–C41	104,29(10)
P1–C21	1,797(2)	C11–P1–C37	106,08(11)
P1–C1	1,802(2)	C11–P1–C1	110,44(11)
O4–C44	1,344(2)	C21–P1–C11	109,66(11)
I1–C43	2,094(2)	C21–P1–C37	111,20(11)
N1–C46	1,316(3)	C21–P1–C1	107,15(10)
N1–C45	1,359(3)	C1–P1–C37	112,33(11)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
2			
S1–O1	1,448(2)	O1–S1–O2	112,56(14)
S1–O2	1,454(2)	O1–S1–C31	104,81(12)
S1–O3	1,447(2)	O2–S1–C31	105,78(12)
S1–C31	1,781(2)	O3–S1–O1	112,67(13)
P1–C11	1,791(3)	O3–S1–O2	114,13(14)
P1–C1	1,792(3)	O3–S1–C31	105,93(13)
P1–C21	1,781(3)	C11–P1–C1	106,56(13)
P1–C7	1,772(3)	C21–P1–C11	111,29(15)
O4–C34	1,337(3)	C21–P1–C1	109,63(16)
N1–C35	1,354(4)	C7–P1–C11	108,96(15)
N1–C39	1,307(4)	C7–P1–C1	111,02(16)
И–C33	2,095(2)	C7–P1–C21	109,36(16)
3			
S1–O2	1,4477(16)	O2–S1–O1	112,36(11)
S1–O1	1,4584(17)	O2–S1–C31	105,76(9)
S1–O3	1,4464(16)	O1–S1–C31	106,12(9)
S1–C31	1,7824(18)	O3–S1–O2	113,60(11)
P1–C11	1,786(2)	O3–S1–O1	111,97(11)
P1–C1	1,797(2)	O3–S1–C31	106,34(9)
P1–C21	1,788(2)	C11–P1–C1	110,44(10)
P1–C7	1,815(2)	C11–P1–C21	108,74(10)
O4–C37	1,346(2)	C11–P1–C7	107,47(10)
N1–C35	1,321(3)	C1–P1–C7	109,50(10)
N1–C36	1,369(3)	C21–P1–C1	111,17(9)
И–C38	2,092(2)	C21–P1–C7	109,46(10)

Обсуждение результатов

Целевые 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонаты алкилтрифенилфосфония были получены из бромидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновой кислоты в воде.



Alk = CH₂Ph (**1**), CH=CHMe (**2**), CH₂C≡CH (**3**)

Медленное испарение воды приводило к образованию прозрачных кристаллов, хорошо растворимых в аренах, ацетонитриле, этаноле, хлороформе, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.

В ИК-спектрах комплексов **1–3** 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. Интенсивные 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 [26]. Спектры соединения **1–3** содержат полосу валентных колебаний связи C–I в оксихинолиновом фрагменте в области 496–602 см⁻¹. Неплоским деформационным колебаниям связей C–H ароматических фрагментов принадлежат полосы при 995–906 см⁻¹ [27]. Синглет средней интенсивности при 2882 см⁻¹ в ИК-спектре подтверждает присутствие тройной связи в комплексе **3**, широкая полоса при 3356 см⁻¹ свидетельствует о наличии в комплексе сольватных молекул воды.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений **1–3** образованы катионами алкилтрифенилфосфония и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатными анионами (рис. 1–3).

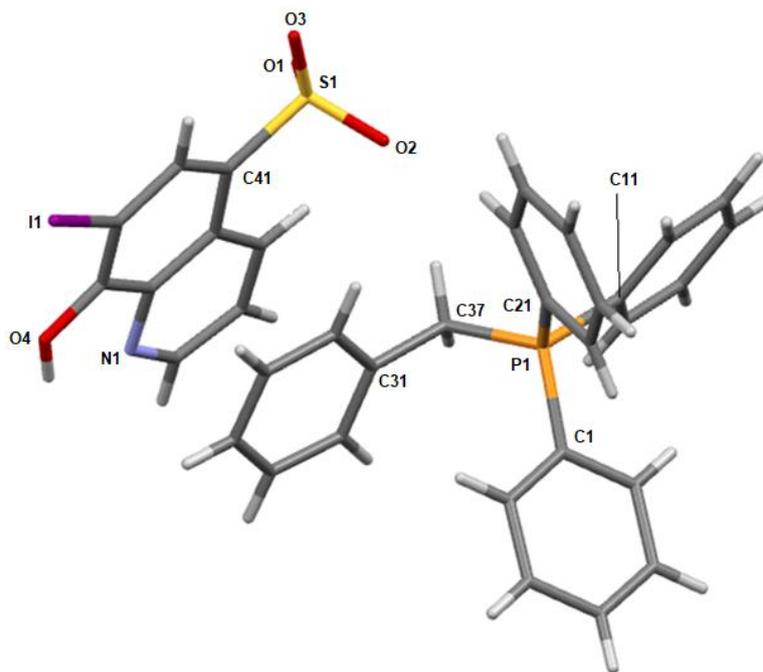


Рис. 1. Общий вид комплекса 1

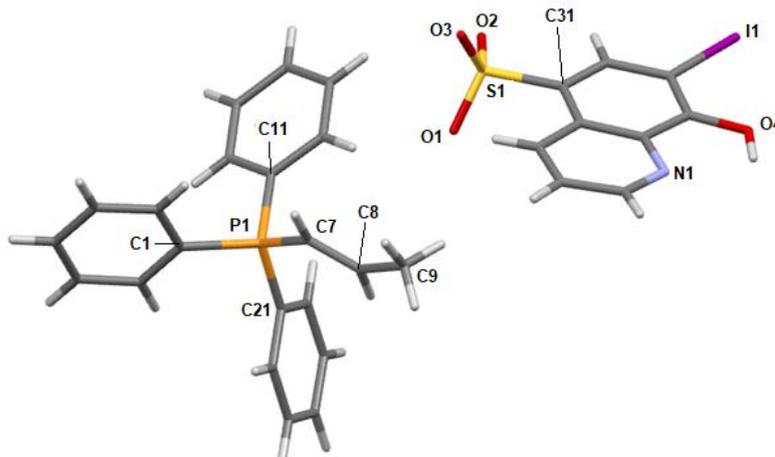


Рис. 2. Общий вид комплекса 2

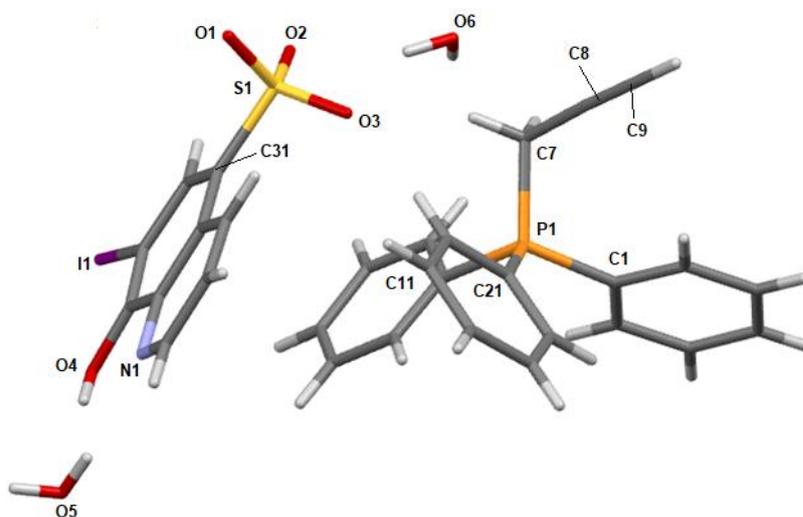


Рис. 3. Общий вид гидрата комплекса 3

Катионы алкилтрифенилфосфония в **1–3** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P–C принимают значения 1,772(3)–1,815(2) Å [1,797(2)–1,805(2) Å (**1**); 1,772(3)–1,792(3) Å (**2**); 1,786(2)–1,815(2) Å (**3**)], что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [28]. Валентные углы CPC изменяются в интервалах: 106,08(11)–112,33(11)° (**1**); 106,56(13)–111,29(15)° (**2**); 107,47(10)–111,17(9)° (**3**). В 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатных анионах расстояния S–C близки между собой и принимают значения 1,781(2)–1,7920(19) Å. Связи S–O в **1–3** практически выравнены (1,4483(17)–1,4590(17) Å, 1,447(2)–1,454(2) Å и 1,4464(16)–1,4584(17) Å соответственно), что указывает на равномерное распределение электронной плотности в SO₃[–] группах. Валентные углы OSC (104,29(10)–106,41(9)°) меньше, чем углы OSO (111,97(11)–114,13(14)°), что соответствует теории отталкивания электронных пар валентных оболочек [29].

Кристаллы **1–3** отличаются упаковкой анионов. В **1** анионы связаны межмолекулярными водородными связями, образованными гидроксильными и сульфогруппами (O3...H4A–O4: 2,04 Å, O3...O4: 2,75 Å), в цепочки, ориентированными вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 4), между которыми расположены катионы (имеют место множественные короткие контакты между катионами и анионами типа O...H–C_{Ar} 2,28–2,67 Å).

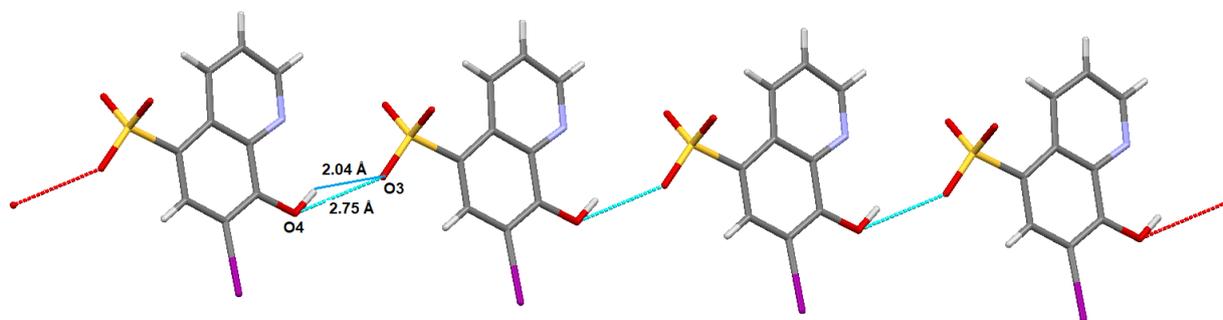


Рис. 4. Цепочка анионов в кристалле 1

В кристалле **2** аналогичные цепочки анионов (водородные связи имеют параметры O2...H4A–O4: 2,05 Å, O2...O4: 2,73 Å) образуют зигзагообразные поверхности, формируемые короткими контактами O3...I1 (3,063 Å) (рис. 5), между которыми располагаются катионы (короткие контакты между катионами и анионами типа O...H–C 2,34–2,70 Å).

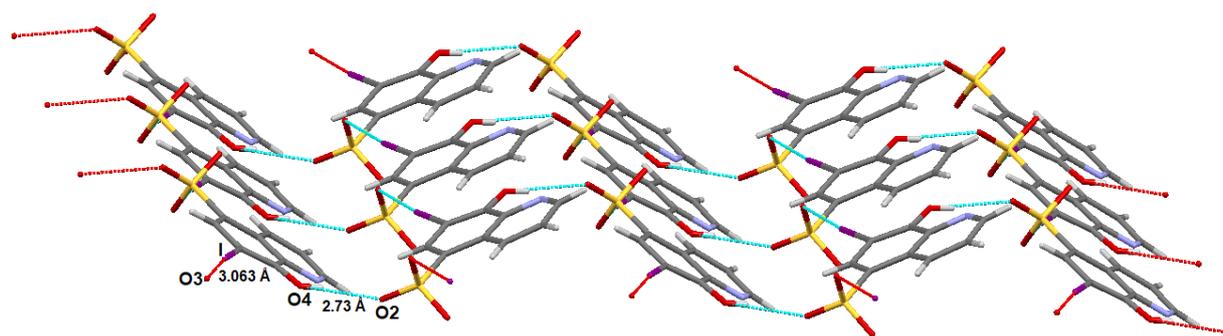


Рис. 5. Расположение анионов в кристалле 2

В кристалле гидрата **3** структурная организация, которая формируется с участием молекул воды, более сложная. Анионы связаны системой водородных связей O2...H–O6 (расстояние O2...O6 2,98 Å), O6...H–O5 (расстояние O6...O5 2,95 Å), O5–H...O1 (расстояние O5...O1 2,76 Å), образуя циклы, включающие молекулы воды (рис. 6).

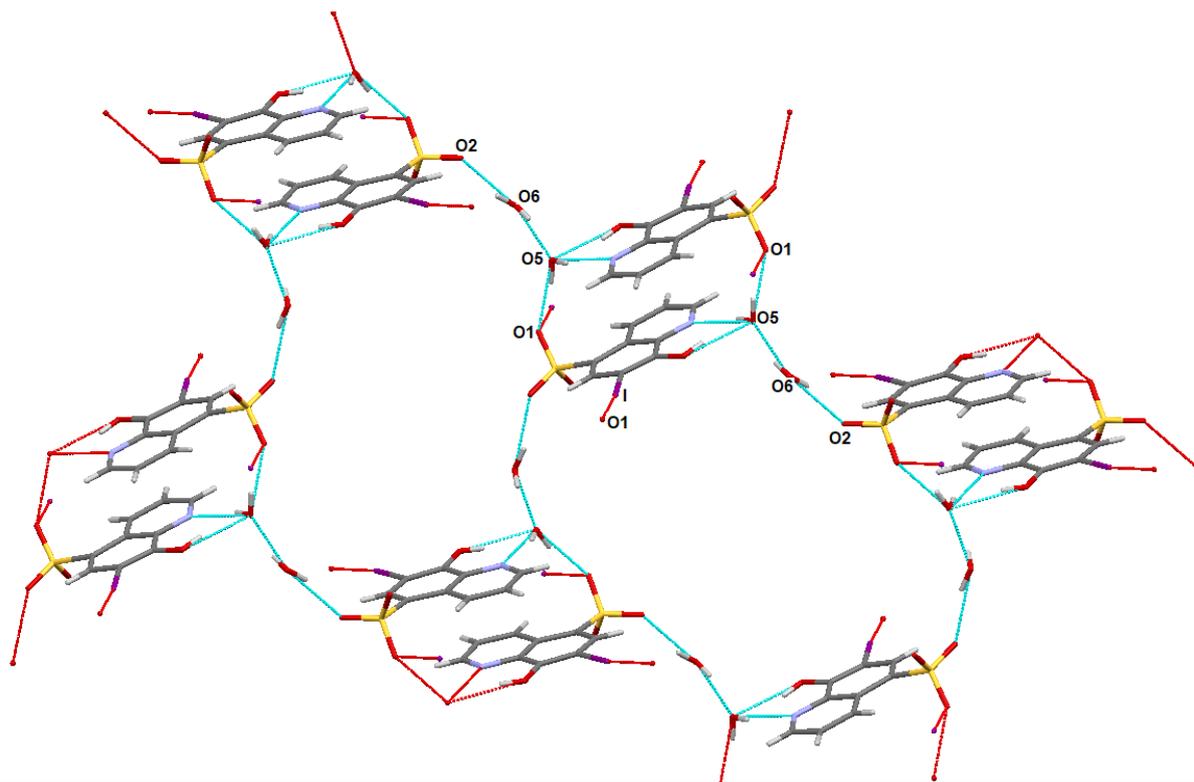


Рис. 6. Система водородных связей, объединяющих анионы в кристалле 3

В полостях, образованных анионами, располагаются катионы (рис. 7).

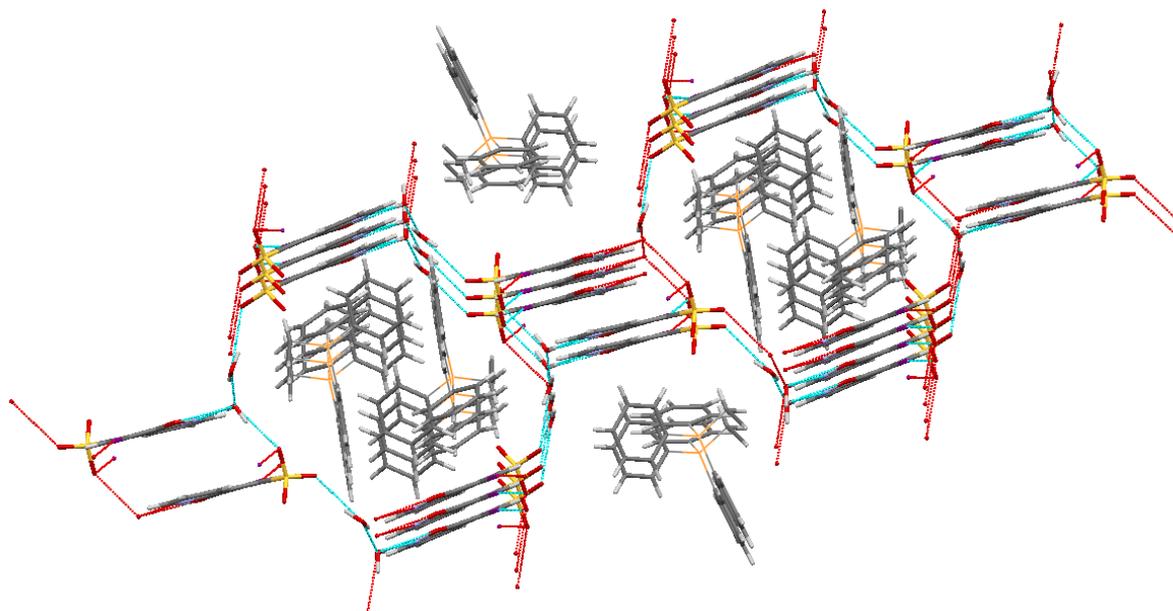


Рис. 7. Расположение катионов и анионов в кристалле 3

Выводы

Установлено, что реакции бромидов алкилтрифенилфосфония с 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой в воде приводят к образованию 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатов алкилтрифенилфосфония, состоящих из тетраэдрических алкилтрифенилфосфониевых катионов и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатных анионов.

Список источников

1. Hartley F.R. The Chemistry of Organophosphorus Compounds: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, Vol. 3. John Wiley & Sons, Ltd., 1993.
2. Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6621. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
3. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M., Espinet P. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
4. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. DOI: 10.1002/ange.201408760.
5. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
6. Barton D., Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. Vol. 2 Phosphorus Compounds. Oxford, UK: Pergamon, 1979.
7. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al. // Molecules. 2012. V. 17. P. 2567. DOI: 10.3390/molecules17032567.
8. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
9. 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.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. P. 78. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 1629. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
12. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. P. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
14. Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmcd.201800088
15. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules2621635.
16. 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.
17. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
21. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
22. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбФТУ, 2007. 54 с.

28. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.

29. Гиллести Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 75 с.

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinao@mail.ru

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

Статья поступила в редакцию 9 января 2024 г.

The article was submitted 9 January 2024.

Научная статья
УДК 546.865+547.53.024+547.442.3+548.312.5
DOI: 10.14529/chem240210

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ
 $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$,
 $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPH}]$**

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с β -дикетонами в бензоле (100 °С, 1 ч) получены β -дикетонаты тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**1**), $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2}\text{PhH}$ (**2**), $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPH}]$ (**3**), охарактеризованные ИК-спектрами и рентгеноструктурным анализом. Кристаллы **1** [$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Sb}$, M 591,32; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,524(13)$ Å, $b = 9,827(10)$ Å, $c = 17,350(18)$ Å; $\alpha = 99,03(3)^\circ$, $\beta = 101,50(6)^\circ$, $\gamma = 111,02(4)^\circ$, $V = 1438(3)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,365$ г/см³], **2** [$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Sb}$, M 730,57; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,740(5)$ Å, $b = 14,283(6)$ Å, $c = 15,174(6)$ Å; $\alpha = 107,818(14)$, $\beta = 90,292(18)$, $\gamma = 105,33(2)$ град., $V = 1929,7(16)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,257$ г/см³], **3** [$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Sb}$, M 606,34; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 9,396(17)$ Å, $b = 10,23(2)$ Å, $c = 29,45(6)$ Å; $\beta = 95,91(6)^\circ$, $V = 2817(10)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,430$ г/см³]. Полученные β -дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях и полигалоидных растворителях. Комплекс **2** является сольватом и содержит $1\frac{1}{2}$ молекулы бензола. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах **1–3** имеют искаженную октаэдрическую координацию, причем хелатный цикл и два арильных заместителя находятся в экваториальной плоскости, а два арильных лиганда занимают аксиальные положения.

Ключевые слова: β -дикетонаты тетраарилсурьмы, синтез, строение, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Исследование строения β -дикетонатов тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPH}]$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96–102. DOI: 10.14529/chem240210

Original article
DOI: 10.14529/chem240210

**STUDY OF THE STRUCTURE OF TETRAARYLANTIMONY
 β -DIKETONATES $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$,
 $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPH}]$**

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Reaction of pentaphenylantimony and penta(*para*-tolyl)antimony with β -diketones in benzene (100 °С, 1 h) forms tetraarylantimony β -diketonates $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**1**), $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2}\text{PhH}$ (**2**), $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPH}]$ (**3**), characterized

by IR spectra and X-ray diffraction analysis. Crystals **1** [$C_{34}H_{29}O_2Sb$, M 591.32; triclinic system, symmetry group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 9.524(13)$ Å, $b = 9.827(10)$ Å, $c = 17.350(18)$ Å; $\alpha = 99.03(3)^\circ$, $\beta = 101.50(6)^\circ$, $\gamma = 111.02(4)^\circ$, $V = 1438(3)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{cal} = 1.365$ g/cm³], **2** [$C_{44}H_{48}O_2Sb$, M 730.57; triclinic system, symmetry group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 9.740(5)$ Å, $b = 14.283(6)$ Å, $c = 15.174(6)$ Å; $\alpha = 107.818(14)^\circ$, $\beta = 90.292(18)^\circ$, $\gamma = 105.33(2)^\circ$, $V = 1929,7(16)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{cal} = 1.257$ g/cm³], **3** [$C_{34}H_{30}NO_2Sb$, M 606.34; monoclinic system, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 9.396(17)$ Å, $b = 10.23(2)$ Å, $c = 29.45(6)$ Å; $\beta = 95.91(6)^\circ$, $V = 2817(10)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{cal} = 1.430$ g/cm³]. The obtained tetraarylantimony β-diketonates are crystalline compounds with a distinct melting point, resistant to moisture and atmospheric oxygen, and highly soluble in aromatic solvents and polyhalide solvents. Complex **2** is a solvate and contains 1½ benzene molecules. According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in complexes **1–3** have a distorted octahedral coordination, with the chelate ring and two aryl substituents located in the equatorial plane, while two aryl ligands occupy axial positions.

Keywords: Tetraarylantimony β-diketonates, synthesis, structure, IR spectra, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. Study of the structure of tetraarylantimony β-diketonates $Ph_4Sb[MeC(O)CHC(O)Ph]$, $p-Tol_4Sb[MeC(O)CEtC(O)Me] \cdot 1\frac{1}{2}PhH$, $p-Tol_4Sb[MeC(O)CHC(O)NHPh]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):96–102. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240210

Введение

В литературе описаны многочисленные примеры лигандов, содержащих в своем составе две и более функциональных групп, которые способны закрепляться в координационной сфере центрального атома металла. В этот многочисленный ряд входят дикарбоновые кислоты, оксикарбоновые кислоты и другие соединения. Подобные примеры дополнительной внутримолекулярной координации атома сурьмы с потенциальными координирующими центрами одного из лигандов при атоме Sb известны [1–7], однако структурные особенности β-дикетонатов тетраарилсурьмы изучены недостаточно. Так, в диссертации [8] проанализированы немногочисленные методы синтеза β-дикетонатов тетрафенилсурьмы, которые получали из алкокситетрафенилсурьмы и β-дикетона [9, 10] или из галогенида тетрафенилсурьмы и натриевых солей β-дикетонов [11]. Недостатками перечисленных методов являются двухстадийность и затруднения в разделении продуктов реакции.

Поскольку β-дикетоны являются сравнительно сильными C–H кислотами, pK_a которых приближается к значениям pK_a некоторых фенолов (например, pK_a ацетилацетона составляет 8,95, а фенола – 9,95 [12]), можно предположить, что β-дикетоны будут взаимодействовать с пентаарилсурьмой с образованием β-дикетонатов тетраарилсурьмы. Действительно, показано, что продуктом реакции пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с β-дикетонами являются β-дикетонаты тетраарилсурьмы, выход которых достигал 99 % [13–19]. В этом случае получение целевого продукта проходит в одну стадию и его выделение не является трудоемким, а выход достаточно высок.

Экспериментальная часть

В работе использовали дикетоны производства фирмы Alfa Aesar. Получение β-дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетона осуществляли по методике, описанной в [8].

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

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoKα-излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [20]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [21] и OLEX2 [22]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы

координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2060279 (1), № 2074531 (2), № 2070392 (3); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–3 приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Формула	C ₃₄ H ₂₉ O ₂ Sb	C ₄₄ H ₄₈ O ₂ Sb	C ₃₄ H ₃₀ NO ₂ Sb
<i>M</i>	591,32	1132,33	606,34
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	9,524(12)	9,740(5)	9,396(17)
<i>b</i> , Å	9,827(10)	14,283(6)	10,23(2)
<i>c</i> , Å	17,350(18)	15,174(6)	29,45(6)
α , град.	99,03(3)	107,818(14)	90,00
β , град.	101,50(6)	90,292(18)	95,91(6)
γ , град.	111,02(4)	105,33(2)	90,00
<i>V</i> , Å ³	1438(3)	1929,7(16)	2817(10)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,365	1,257	1,430
μ , мм ⁻¹	0,986	0,748	1,010
<i>F</i> (000)	600,0	758,0	1232,0
Размер кристалла (мм)	0,54 × 0,38 × 0,13	0,43 × 0,23 × 0,21	0,29 × 0,22 × 0,12
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,6–57	5,974–57	5,562–56,996
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Измерено отражений	62345	82281	90242
Независимых отражений	7276	9730	7147
Переменных уточнения	336	434	345
<i>GOOF</i>	1,044	1,066	1,093
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0310, <i>wR</i> ₂ = 0,0735	<i>R</i> ₁ = 0,0373, <i>wR</i> ₂ = 0,0959	<i>R</i> ₁ = 0,0307, <i>wR</i> ₂ = 0,0598
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0378, <i>wR</i> ₂ = 0,0769	<i>R</i> ₁ = 0,0439, <i>wR</i> ₂ = 0,1005	<i>R</i> ₁ = 0,0498, <i>wR</i> ₂ = 0,0649
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,55/-0,42	0,69/-0,79	0,56/-0,35

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

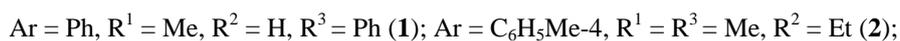
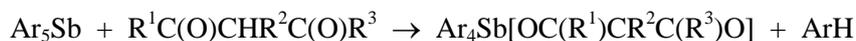
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb1–O1	2,224(2)	O1–Sb1–C31	159,66(10)
Sb1–O2	2,340(3)	C11–Sb1–O2	169,69(7)
Sb1–C1	2,146(4)	C21–Sb1–O1	166,38(9)
Sb1–C11	2,249(3)	C21–Sb1–C11	104,86(12)
Sb1–C21	2,116(3)	C21–Sb1–C31	96,14(12)
Sb1–C31	2,171(4)	C31–Sb1–C11	96,85(12)
O1–C8	1,296(3)	C1–Sb1–C11	96,53(13)
O2–C10	1,281(3)	O1–Sb1–C11	88,74(11)
2			
Sb1–O1	2,244(2)	C21–Sb1–O2	166,39(9)
Sb1–O2	2,269(2)	C1–Sb1–C11	160,55(10)
Sb1–C21	2,156(3)	C31–Sb1–C21	104,43(10)
Sb1–C1	2,155(3)	C31–Sb1–O1	164,78(8)

Окончание табл. 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb1–C11	2,163(3)	C21–Sb1–C11	96,50(10)
Sb1–C31	2,149(3)	C31–Sb1–C11	96,14(10)
O1–C42	1,275(3)	C21–Sb1–O1	90,78(9)
O2–C44	1,277(3)	C1–Sb1–C21	95,19(10)
3			
Sb1–O1	2,185(4)	C11–Sb1–O2	166,99(8)
Sb1–O2	2,321(5)	C31–Sb1–C21	163,28(9)
Sb1–C21	2,162(4)	C1–Sb1–O1	166,04(9)
Sb1–C31	2,161(4)	C11–Sb1–C1	105,79(10)
Sb1–C11	2,164(4)	C21–Sb1–C11	95,87(11)
Sb1–C1	2,169(3)	C31–Sb1–C11	95,88(14)
O1–C8	1,294(3)	C31–Sb1–C1	93,22(14)
O2–C10	1,265(3)	C21–Sb1–C1	94,98(15)

Обсуждение результатов

В продолжение работ в указанном направлении синтезировано три β-дикетоната тетраарилсурьмы и исследовано их строение методом РСА.



Полноту протекания реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (элюент – бензол) по исчезновению пятна, характерного для пентаарилсурьмы. С достаточно высокой скоростью эти реакции протекают в полярном растворителе – тетрагидрофуране и более спокойно – в среде ароматического углеводорода, поэтому в качестве растворителя в указанных реакциях синтеза β-дикетонатов тетраарилсурьмы был выбран бензол. Взаимодействие пентаарилсурьмы с β-дикетоном проводилось при нагревании (100 °С) в течение 1 ч, поскольку при комнатной температуре пентаарилсурьму обнаруживали в реакционной смеси даже по истечении нескольких суток. β-Дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях и полигалогидных растворителях.

Синтез неизвестных ранее β-дикетонатов тетраарилсурьмы выявил новые объекты исследования в области химии арильных соединений сурьмы, изучение строения и свойств которых позволило бы внести ясность в понимание некоторых вопросов теоретического характера (природа связи между β-дикетонатным лигандом и атомом сурьмы, взаимосвязь природы лиганда с реакционной способностью комплексов и т. п.). С этой целью были исследованы некоторые спектральные характеристики полученных соединений и данные их рентгеноструктурных исследований.

В ИК-спектрах комплексов **1–3** имеются полосы поглощения в области 675–890 см⁻¹, относящиеся к характеристическим колебаниям арильных лигандов [23, 24]. 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. Также в ИК-спектрах **1–3** присутствуют интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп, очень чутко реагирующие на введение полярных заместителей в хелатное кольцо β-дикетонатов тетраарилсурьмы. В ИК-спектрах комплексов **1** и **3** наблюдается наличие дублета в области 1600–1500 см⁻¹, относящегося к валентным колебаниям связей C=O и C=C, а также присутствие интенсивной полосы поглощения в области 1200 см⁻¹, соответствующей колебаниям с участием метинового протона, однако, в отличие от ИК-спектров **1** и **3**, в ИК-спектре соединения **2** в области ~1550 см⁻¹ наблюдается только одна полоса (1562 см⁻¹). Еще в 1958 году Р.П. Драйден обнаружил, что в спектрах ацетилацетонатов ряда металлов, имеющих заместители

в γ -положении, вместо дублета в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивный синглет [25]. Такой эффект упрощения спектра в этой области, получивший в дальнейшем название «правило Драйдена», П.Р. Сингх и Р. Сахайи объясняют тем, что при введении γ -заместителя происходит смещение полос поглощения связей C–O и C–C в низкочастотную область и их слияние в одну полосу [26, 27].

Как и в других структурно охарактеризованных β -дикетонатах тетраарилсурьмы [13–15], атомы металла в **1–3** имеют искаженную октаэдрическую координацию, в которой хелатный цикл и два арильных заместителя находятся в экваториальной плоскости (рис. 1–3). Комплекс **2** является сольватом и содержит $1\frac{1}{2}$ молекулы бензола.

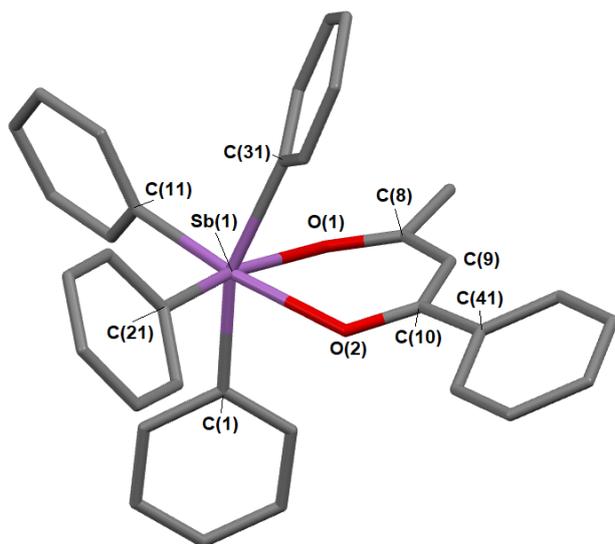


Рис. 1. Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

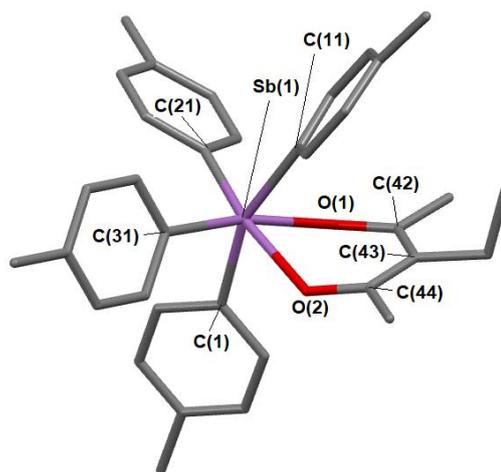


Рис. 2. Строение комплекса **2** (атомы водорода и молекулы сольватного бензола не показаны)

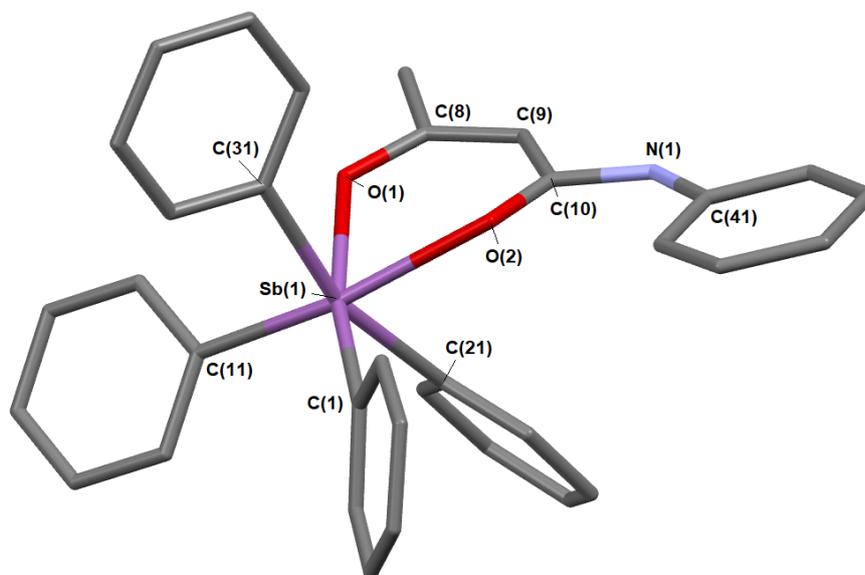


Рис. 3. Строение комплекса **3** (атомы водорода не показаны)

В шестичленных гетероциклах β -дикетонатов тетраарилсурьмы (**1–3**) атомы O_2C_3 компланарны в пределах $0,008\text{ \AA}$. Плоскость фенильного кольца β -дикетонатного лиганда в **1** отклоняется от плоскости хелатного цикла на $14,47^\circ$. Аналогичное отклонение в **3** составляет $3,95^\circ$. Аксиальные углы CSbC в **1**, **2** и **3** составляют $159,66(10)$, $160,55(10)$ и $163,28(9)^\circ$ соответственно,

что гораздо меньше 180° (см. табл. 2). Значения углов OSbO внутри хелатного лиганда ($80,99(9)^\circ$ в **1**, $75,61(7)^\circ$ в **2** и $79,25(8)^\circ$ в **3**) близки между собой. Следует отметить, что длины связей C–C в хелатном кольце соединений **1** и **3** весьма различаются: $1,452(4)$; $1,392(4)$ Å в **1**, $1,361(4)$; $1,425(4)$ Å в **3**, что обусловлено присутствием различных по природе и по положению заместителей в бидентатном лиганде. В комплексе **2** с симметрично расположенной этильной группой в β -дикетонатном лиганде указанные длины связей практически одинаковы ($1,408(4)$, $1,411(4)$ Å), как и расстояния C–O ($1,275(3)$, $1,277(3)$ Å). Расстояния C–O в **1** равны $1,281(3)$ и $1,296(3)$ Å, что длиннее, чем в γ -хлорацетилацетонате тетрафенилсурьмы ($1,272(9)$, $1,279(10)$ Å [13]). Аналогичные расстояния в **3** составляют $1,265(3)$ и $1,294(3)$ Å. Длины связей Sb–O ($2,224(2)$ и $2,340(3)$ Å в **1**; $2,244(2)$ и $2,269(2)$ Å в **2** и $2,185(4)$ и $2,321(5)$ Å в **3**) приближаются к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров. Можно наблюдать тенденцию, когда более длинной связи Sb–O соответствует более короткая связь C–O. Такие же закономерности в изменении длин связей Sb–O и C–O наблюдаются в других γ -замещенных ацетилацетонатах тетрафенилсурьмы [14, 15]. Отличия в длинах связей в пределах экспериментальной погрешности невелики, что свидетельствует о незначительной асимметрии в расположении лиганда относительно атома сурьмы.

Выводы

Взаимодействием пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с β -дикетонами в бензоле (100°C , 1 ч) получены β -дикетонаты тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1/2\text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPh}]$. Проведен анализ данных рентгеноструктурных исследований полученных в работе β -дикетонатов тетраарилсурьмы. Показано, что β -дикетонатный лиганд в β -дикетонатах тетраарилсурьмы проявляет бидентатные свойства, а атом сурьмы имеет КЧ = 6.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
2. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 12. С. 2094. EDN: ZVGESP.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шалабанова Н.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 402. DOI: 10.1134/S0132344X18060130.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Ельцов О.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 9. С. 957. DOI: 10.1134/S0044457X19090198.
5. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 12. С. 1927. DOI: 10.31857/S0044460X20120161.
6. 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.
7. Шарутин В.В., Семенова А.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 44. DOI: 10.14529/chem230203.
8. Задачаина О.П. Синтез и строение β -дикетонатов сурьмы: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 2003. 96 с.
9. Meinema H.A., Noltes I.G. // J. Organomet. Chem. 1969. V. 16, No. 2. P. 257. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)85296-1.
10. Matsumura Y., Okawara R. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1968. V. 4, No. 9. P. 521. DOI: 10.1016/0020-1650(68)80024-8.
11. Singhal K., Aggarwal A.K., Ray P. // Indian J. Chem. 1992. V. 31A, No. 10. P. 797.
12. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Госхимиздат. 1962. 948 с.
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT.

15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT.
16. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Шарутина О.К. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 34. EDN: JBUWRA.
17. Шарутин В.В., Пакузина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 4. С. 267. EDN: IJKFPH.
18. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Artem'eva E.V. et al. // J. Fluor. Chem. 2019. Т. 228. С. 109393. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109393.
19. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. Т. 234. С. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111863
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
21. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
24. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбФТУ, 2007. 54 с.
25. Druden R.P., Winston A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62, No. 5. P. 635.
26. Singh P.R., Sahai R. // Austral. J. Chem. 1967. V. 20, No. 4. P. 639. DOI: 10.1071/CH9670639.
27. Singh P.R., Sahai R. // Indian. J. Chem. 1969. V. 7, No. 6. P. 628.

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

*Статья поступила в редакцию 29 января 2024 г.
The article was submitted 29 January 2024.*

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ВИСМУТА Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) И МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНАТА ТЕТРАФЕНИЛВИСМУТОНИЯ

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин[✉], Е.Е. Штоль, В.В. Крошнина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] senchurinvs@susu.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 %.

Ключевые слова: синтез, реакция перераспределения лигандов, хлорид, нитрат, мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония

Для цитирования: Новый способ синтеза производных висмута Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) и мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Е.Е. Штоль, В.В. Крошнина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103–107. DOI: 10.14529/chem240211

Original article
DOI: 10.14529/chem240211

A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF BISMUTH DERIVATIVES Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) AND TETRAPHENYLBISMUTHONIUM MESITYLENESULPHONATE

V.V. Sharutin, V.S. Senchurin[✉], E.E. Shtol, V.V. Kroshnina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] senchurinvs@susu.ru

Abstract. By reacting equimolar amounts of triphenylbismuth dichloride and dinitrate with pentaphenylbismuth in benzene, tetraphenylbismuthonium chloride and nitrate were synthesized, which in reaction with mesitylenesulfonic acid form tetraphenylbismuthonium mesitylenesulfonate with a yield of up to 73 %.

Keywords: synthesis, ligand redistribution reaction, chloride, nitrate, tetraphenylbismuthonium mesitylenesulfonate

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S., Shtol E.E., Kroshnina V.V. A new method for synthesis of bismuth derivatives Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) and tetraphenylbismuthonium mesitylenesulphonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):103–107. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240211

Введение

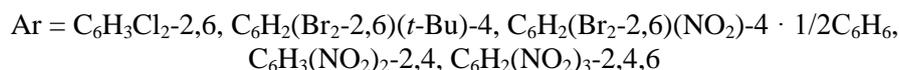
С момента открытия в 1975 г. возможности использования органических соединений висмута в тонком органическом синтезе [1] число публикаций, посвященных разработке методов синтеза, исследованию реакционной способности и особенностей строения висмуторганических производных, значительно возросло, а разнообразие типов висмуторганических соединений привело к расширению исследований в этой области с целью поиска возможностей их более широкого использования в химии и медицине [2].

Одними из наименее изученных производных пятивалентного висмута являются соли тетрафенилвисмутония. Показано, что титрование пентафенилвисмута эфирным раствором хлористого водорода сопровождается исчезновением фиолетовой окраски, характерной для пентафенилвисмута, и образованием лабильных бесцветных кристаллов хлорида тетрафенилвисмутония, медленно разлагающихся при комнатной температуре до трифенилвисмута и хлорбензола [3]. Позже, методом РСА установлено его строение и найдено, что в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома хлор занимает аксиальное положение [4].

Аналогичной структурой обладает и кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмутония, полученный из пентафенилвисмута и раствора бромоводородной кислоты в ацетоне [5].

Взаимодействием пентафенилвисмута с эквимольными количествами серной, 2,4-динитробензолсульфоновой и азотной кислот синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{HOSO}_3]$, 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилвисмута $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ и гидрат нитрата тетрафенилвисмута $\text{Ph}_4\text{BiNO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Кристаллические структуры соединений висмута определены методом рентгеноструктурного анализа. Если в первых двух атомы висмута пентакоординированы (окружение C_4BiO), то в кристалле последнего присутствуют молекула нитратотетрафенилвисмута, нитрат-анионы и два типа катионов тетрафенилвисмутония, один из которых координирован с нитрат-анионом и молекулой воды.

С целью установления влияния природы заместителей в ароксильной группе на значения валентных углов и длин связей при атоме висмута в ароксиде тетрафенилсурьмы был синтезирован ряд указанных производных по реакции пентафенилвисмута с фенолами, содержащими электроакцепторные заместители (толуол, 20 °C) [7].



Ароксиды тетрафенилвисмутония, полученные с выходами до 86 %, представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого или желто-коричневого цвета, растворимые в алифатических и ароматических углеводородах.

В препаративной химии органических соединений пятивалентного висмута с помощью реакций обмена синтезируют ряд производных платины и золота. Так, продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмутония с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является комплекс *S*-диметилсульфоксидотрибромплатината *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi} \cdot \text{DMSO}-O]^+[\text{PtBr}_3 \cdot \text{DMSO}-S]^-$. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из хлорида тетрафенилвисмутония и гексахлорплатината калия, дает гексахлорплатинат тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [4]. Взаимодействием бромида тетрафенилвисмутония с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией твердого остатка из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ [8].

Отметим эффективный метод синтеза фторидов арилтрифенилвисмутония, заключающийся в обработке дифторида трифенилвисмута фенилборной кислотой в присутствии эфира трифторида бора в хлористом метиле с последующей обработкой реакционной смеси избытком фторида цезия, который впервые описали японские авторы в 2003 году [9] и продолжили авторы работы [10], получившие по аналогичной схеме фториды арилтрифенилвисмутония и изучившие транспортные свойства катионов общей формулы $[\text{Ph}_3\text{BiAr}]^+$, где Ar = фенил, нафтил, анрил или пиренил. Показано, что указанные катионы эффективно переносят гидроксид-, фторид- и хлорид-анионы через фосфолипидный бислой.

Экспериментальная часть

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

Динитрат трифенилвисмута получали взаимодействием дибромидом трифенилвисмута и нитрата серебра (1:2 мольн.) в этаноле по методике приведенной в [11]. Осадок бромида серебра отфильтровывали и после испарения растворителя выделяли бесцветные игольчатые кристаллы с т. разл. 148 °С. Дихлорид трифенилвисмута синтезировали окислением трифенилвисмута дихлоридом меди (II) в ацетоне. Раствор декантировали от выпавшего осадка хлорида меди (I) и после испарения растворителя выделяли неокрашенные кристаллы дихлорида трифенилвисмута с т. пл. 156 °С (лит. данные 158–159 °С [11]). Пентафенилвисмут синтезировали по методике, описанной в [3]. В работе использовали также мезитиленсульфовую кислоту (Alfa Aesar).

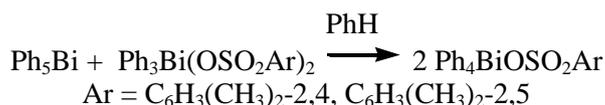
Синтез хлорида тетрафенилвисмутония (1). 0,5 г (0,84 ммоль) пентафенилвисмута и 0,43 г (0,84 ммоль) дихлорида трифенилвисмута растворяли при перемешивании в 15 мл бензола. Раствор отфильтровывали и испаряли растворитель при комнатной температуре. Выход неокрашенных кристаллов соединения **1** составил 0,51 г (55 %). ИК-спектр и т. пл. (85 °С) соединения **1** совпали с ИК-спектром и т. пл. хлорида тетрафенилвисмутония, полученного по реакции дефенилирования пентафенилвисмута соляной кислотой [4].

По аналогичной методике из пентафенилвисмута и динитрата трифенилвисмута получен с выходом 64 % **нитрат тетрафенилвисмутония (2)**, ИК-спектр и т. пл. (113 °С с разл.) которого совпали с нитратом тетрафенилвисмутония, полученного из пентафенилвисмута и азотной кислоты [6].

Синтез мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония (3). 0,3 г (0,59 ммоль) хлорида тетрафенилвисмутония растворяли в 10 мл ацетона и при перемешивании прибавляли раствор 0,12 г (0,6 ммоль) мезитиленсульфоновой кислоты в 10 мл воды. Раствор отфильтровывали и испаряли растворитель при комнатной температуре. Выход неокрашенных кристаллов соединения **3** составил 0,34 г (86 %). ИК-спектр и т. пл. (177 °С с разл.) соединения **3** совпали с ИК-спектром и т. пл. мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония, полученного ранее по реакции дефенилирования пентафенилвисмута мезитиленсульфоновой кислотой [27]. **Мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония (3)** получен нами также по аналогичной методике из нитрата тетрафенилвисмутония и мезитиленсульфоновой кислоты с выходом 68 %.

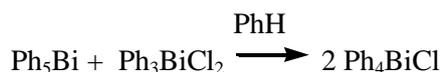
Обсуждение результатов

В 1999 году открыта реакция перераспределения лигандов для фенильных соединений пятивалентного висмута на примере взаимодействия пентафенилвисмута с *бис*(диметилбензолсульфонатами) трифенилвисмута, позволяющая получать с высоким выходом аренсульфонаты тетрафенилвисмутония [12].

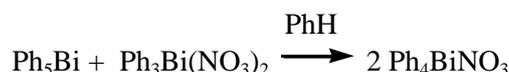


Подобные реакции перераспределения лигандов были описаны на примере соединений фосфора [13, 14], мышьяка [15] и сурьмы [16–21]. Однако о получении галогенидов тетрафенилвисмутония по этой схеме ранее не сообщалось.

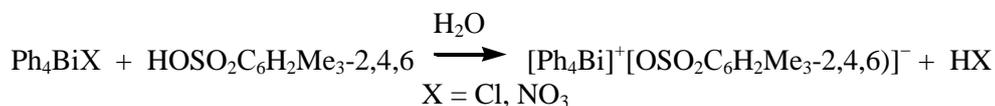
Мы предположили, что протекание реакций перераспределения лигандов с участием дигалогенидов трифенилвисмута может иметь место и для пентафенилвисмута. Действительно, реакция пентафенилвисмута с дихлоридом трифенилвисмута в бензоле приводит к образованию хлорида тетрафенилвисмутония с выходом 55 %.



Нами найдено, что по аналогичной схеме протекает реакция пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута:



Ранее в литературе был описан синтез ряда аренсульфонатов органилтрифенилфосфония из галогенидов органилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот [22–26]. Нами установлено, что хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония реагируют с мезитиленсульфоновой кислотой в воде с образованием мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}]$, выделенного из реакционной смеси с выходом до 86 %.



Достоинствами данного одностадийного способа синтеза являются мягкие условия проведения эксперимента и высокий выход мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония, получение которого из пентафенилвисмута и мезитиленсульфоновой кислоты было описано ранее [27].

Заключение

Таким образом, взаимодействие пентафенилвисмута с дихлоридом трифенилвисмута приводит к образованию хлорида тетрафенилвисмутония. Продуктом аналогичной реакции пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута является нитрат тетрафенилвисмутония. Взаимодействие полученных ониевых соединений тетрафенилвисмутония с мезитиленсульфоновой кислотой в смеси ацетон/вода сопровождается образованием мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония с выходом до 73 %.

Список источников

1. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581.
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301.
3. Wittig G., Clauß K. // Lieb. Ann. 1952. Bd. 578, Nr. 1. S. 136.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173.
5. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC_id55423
7. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 2. С. 89. DOI: 10.1134/S1070328408020024.
8. Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11, № 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem190306.
9. Ooi T., Goto R., Mariuoka K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10494. DOI: 10.1021/ja030150k.
10. Park G., Brock D.J., Pellois J.-P., Gabbai F.P. // Chem Cell Press. 2019. V. 5. P. 2215. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.06.013.
11. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 2325. DOI: 10.1007/BF02498282.
13. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37, № 12. С. 1875.
14. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106.
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 5. С. 867.
16. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE.

18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.1134/S0036023613110181.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
25. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
26. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204.
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803/

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

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

Штоль Елена Евгеньевна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: 415801@mail.ru.

Крошнина Валерия Вячеславовна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: flora.valeriya@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 26 января 2024 г.
The article was submitted 26 January 2024.*

ХЛОРИД И АРЕНСУЛЬФОНАТЫ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин[✉], О.К. Шарутина, Е.С. Механошина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

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

Ключевые слова: синтез, хлорид тетрафенилфосфония, аренсульфонат органилтрифенилфосфония, синтез, рентгеноструктурные исследования

Для цитирования: Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Хлорид и аренсульфонаты тетраорганилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108–114. DOI: 10.14529/chem240212

Original article
DOI: 10.14529/chem240212

TETRAORGANYLPHOSPHONIUM CHLORIDE AND ARENESULFONATES

V.V. Sharutin[✉], O.K. Sharutina, E.S. Mekhanoshina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of equimolar amounts of triphenylphosphorus dichloride with pentaphenylphosphorus in benzene have synthesized tetraphenylphosphonium chloride (1), which reacts with arenesulfonic acids to form tetraphenylphosphonium arenesulfonates $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (3), yielding up to 82%. A similar reaction of cyclohexyltriphenylphosphonium chloride with 2-sulfobenzoic acid is accompanied by the synthesis of cyclohexyltriphenylphosphonium 2-carboxybenzenesulfonate $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (4), yielding 80%. Structural features of complexes 2–4 have been established by X-ray diffraction. It has been shown that in cations 2–4 the phosphorus atoms have a distorted tetrahedral coordination, and for arenesulfonate anions the usual geometry with a tetrahedral sulfur atom is observed.

Keywords: synthesis, tetraphenylphosphonium chloride, organyltriphenylphosphonium arenesulfonate, synthesis, X-ray diffraction studies

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Tetraorganylphosphonium chloride and arenesulfonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):108–114. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240212

Введение

Вопросы получения солей тетраорганилфосфония активно исследуются прежде всего из-за широких возможностей их практического применения. Так, они используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов [1], важнейших промежуточных продуктов в синтетической химии [2], органокатализаторов в асимметрическом межфазном катализе [3], реагентов для *транс*-металлирования [4] и метатезиса σ -связей [5]. Следует отметить огромное значение солей тетраорганилфосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [6–8]. Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватернизация соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [9–12]. В дальнейшем полученные галогениды тетраорганилфосфония могут служить источником катионов при синтезе различных соединений.

Экспериментальная часть

Элементный анализ на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в таблетках KBr.

РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [13–15]. Структуры **2–4** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **2–4** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2179561 (**2**), 2168618 (**3**), 2171917 (**4**)].

Реакция сольвата пентафенилфосфора ($\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$) с дихлоридом трифенилфосфора. Смесь 456 мг (0,1 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом [16] и 333 мг (0,1 ммоль) дихлорида трифенилфосфора [17] в 10 мл бензола перемешивали при 20 °С 1 ч, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из воды. Получили 690 мг (92 %) бесцветных кристаллов хлорида тетрафенилфосфония с $t_{\text{пл}} = 273$ °С. Обработка водного раствора полученного хлорида тетрафенилфосфония насыщенным раствором иодида натрия приводила к образованию с количественным выходом светло-желтого осадка иодида тетрафенилфосфония, который после высушивания имел $t_{\text{пл}} = 333$ °С (333 °С [18]).

Реакция хлорида тетрафенилфосфония с сульфосалициловой кислотой. К раствору 254 мг (0,1 ммоль) дигидрата сульфосалициловой кислоты в 10 мл воды прибавляли водный раствор 374 мг (0,1 ммоль) хлорида тетрафенилфосфония и перемешивали при 20 °С 1 ч. Остаток перекристаллизовывали из воды. Получили 523 мг (91 %) бесцветных кристаллов гидрата сульфосалицилата тетрафенилфосфония $\text{Ph}_4\text{POSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}\cdot 4)(\text{COOH}\cdot 3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) с $t_{\text{пл}} = 221$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3341 с, 3065 ср, 1995 с, 1663 оч. с., 1607 оч. с., 1587 оч. с, 1479 оч. с, 1441 оч. с, 1329 оч. с, 1287 с, 1248 с, 1223 оч. с, 1184 с, 1121 ср, 1107 с, 1076 с, 1030 оч. с, 997 с, 885 ср, 839 с, 804 с, 789 ср, 756 ср, 721 оч.с, 689 с, 665 с, 596 оч. с, 529 оч. с, 446 ср, 422 сл. Найдено, %: С 64,68; Н 7,34. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 64,75; Н 7,26.

Аналогично получали неизвестные ранее аренсульфонаты тетраорганилфосфония, которые перекристаллизовывали из воды.

(1-Окси)(2,4-динитро)нафталин-7-сульфонат тетрафенилфосфония (3**)** ($t_{\text{пл}} = 229$ °С, 93 %). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3063 сл, 1614 ср, 1580 оч. с, 1514 с, 1437 оч. с, 1398 с, 1373 сл, 1339 ср, 1308 с, 1250 с, 1161 ср, 1130 ср, 1105 с, 1082 ср, 1030 оч. с, 993 с, 945 ср, 910 сл, 843 с, 814 ср, 760 с, 721 оч. с, 691 с, 640 с, 615 ср, 586 ср, 561 ср, 525 оч. с, 494 ср, 455 сл, 436 сл. Найдено, %: С 62,43; Н 3,95. $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$. Вычислено, %: С 62,52; Н 3,83.

2-Карбоксибензолсульфонат циклогексилтрифенилфосфония (4**)** ($t_{\text{пл}} = 192$ °С, 92 %). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3410 ср, 3057 сл, 2949 ср, 2893 ср, 1724 оч. с, 1589 ср, 1487 ср, 1439 оч. с, 1294 с, 1260 оч. с, 1175 оч. с, 1157 ср, 1138 ср, 1107 с, 924 сл, 883 ср, 854 ср, 822 сл, 800 ср, 768 с, 746 с, 721 оч. с, 692 оч. с, 644 сл, 619 оч. с, 570 с, 544 ср, 527 ср, 515 с, 494 сл, 470 сл, 419 ср. Найдено, %: С 68,22; Н 5,73. $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: С 68,30; Н 5,67.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 2–4

Параметр	Значение		
	2	3	4
<i>M</i>	574,56	652,59	546,59
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	10,840(6)	9,97(3)	12,321(10)
<i>b</i> , Å	11,006(7)	11,39(3)	15,444(11)
<i>c</i> , Å	13,659(10)	13,31(4)	14,829(11)
α, град	110,81(3)	82,34(17)	90,00
β, град	103,92(3)	78,99(13)	103,74(3)
γ, град	102,45(2)	80,50(8)	90,00
<i>V</i> , Å ³	1394,8(16)	1456(7)	2741(4)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ _{выч.} , г/см ³	1,368	1,489	1,325
μ, мм ⁻¹	0,221	0,226	0,216
<i>F</i> (000)	600,0	676,0	1152,0
Размер кристалла, мм	0,35 × 0,21 × 0,13	0,43 × 0,28 × 0,05	0,25 × 0,25 × 0,23
Область сбора данных по 2θ, град	5,96–64,74	5,94–57,2	6,28–56,78
Интервалы индексов отражений	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено отражений	80925	37231	58239
Независимых отражений	9840 (<i>R</i> _{int} = 0,0672)	7347 (<i>R</i> _{int} = 0,1387)	6855 (<i>R</i> _{int} = 0,0626)
Переменных уточнения	368	416	344
<i>GOOF</i>	1,015	1,010	1,011
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0662, <i>wR</i> ₂ = 0,1490	<i>R</i> ₁ = 0,0760, <i>wR</i> ₂ = 0,1643	<i>R</i> ₁ = 0,0452, <i>wR</i> ₂ = 0,1016
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1376, <i>wR</i> ₂ = 0,1792	<i>R</i> ₁ = 0,1700, <i>wR</i> ₂ = 0,2033	<i>R</i> ₁ = 0,0781, <i>wR</i> ₂ = 0,1169
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,86/–0,52	0,74/–0,46	0,33/–0,53

Обсуждение результатов

Известно, что эффективным способом получения ониевых соединений сурьмы Ar₄SbX (X – электроотрицательный лиганд) является метод, основанный на реакции пентаарилсурьмы с производными сурьмы симметричного строения Ar₃SbX₂ [19–25], однако реакции подобного типа для производных фосфора почти не известны.

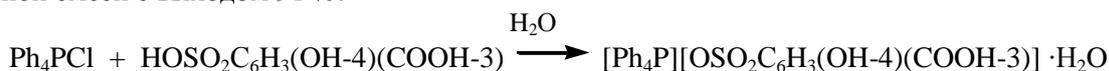
Мы предположили, что протекание подобных реакций перераспределения лигандов может наблюдаться и для пентафенилфосфора, который является аналогом пентафенилсурьмы. Действительно, мы показали, что реакция сольвата пентафенилфосфора (Ph₅P·½PhH [16]) с дихлоридом трифенилфосфора [17] в бензоле (24 °С, 1 ч) приводит к образованию хлорида тетрафенилфосфония (**1**) с выходом 92 %.



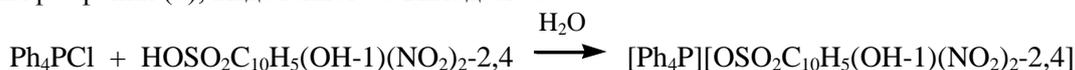
Отметим, что ранее был описан синтез ряда аренсульфонатов органилтрифенилфосфония из галогенидов органилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот, содержащих различные функциональные группы в ареновом кольце [26–30].

В продолжение работы в этом направлении нами показано, что полученный хлорид тетрафенилфосфония реагирует с сульфосалициловой кислотой в воде с образованием гидрата сульфоса-

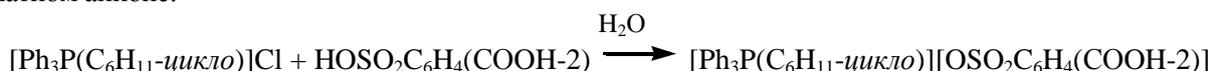
лицилата тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), выделенного из реакционной смеси с выходом 91 %.



Мы нашли, что по аналогичной схеме реагирует хлорид тетрафенилфосфония с 1-окси-2,4-динитро-7-сульфонафталином с образованием (1-окси)(2,4-динитро)нафталин-7-сульфоната тетрафенилфосфония (**3**), выделенного с выходом 93 %.



В настоящей работе также сообщается о синтезе по аналогичной схеме 2-карбоксібензолсульфоната циклогексилтрифенилфосфония (**4**), содержащего карбоксильную группу в аренсульфонатном анионе.



Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов, которые представляют собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, аренах, тетрагидрофуране, ацетонитриле, этаноле, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.

В ИК-спектрах соединений **2–4** наблюдаются характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1607–1480 cm^{-1} . Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3082–3065 cm^{-1} ; внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 865–800 cm^{-1} , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1138–1105 cm^{-1} [31]. Также содержатся характерные полосы поглощения: 1260–1223 cm^{-1} (полосы высокой интенсивности) и 1082–1043 cm^{-1} (полосы средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям S--O , проявляются в области 692–689 cm^{-1} . Интенсивные полосы поглощения в области 525–524 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--S}$, полосы высокой интенсивности при ~721 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--P}$. В ИК-спектре **3** асимметричным колебаниям NO_2 -группы соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1580, 1514 cm^{-1} , симметричным колебаниям – 1339 и 1308 cm^{-1} . Валентным колебаниям C=O в спектрах структур **2** и **4** отвечают полосы сильной интенсивности при 1663 и 1724 cm^{-1} . Присутствие гидратной молекулы воды в комплексе **2** подтверждается наличием в его ИК-спектре широкой полосы при 3341 cm^{-1} .

По данным РСА, кристаллы соединений **2–4** состоят из тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и аренсульфонат-анионов с четырехкоординированными атомами серы (рис. 1–3). Комплекс **2** кристаллизуется в виде гидрата состава $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Катионы органилтрифенилфосфония в структурах **2–4** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P--C изменяются в интервалах 1,780(5)–1,813(2) Å [1,794(2)–1,805(2) Å (**2**); 1,780(5)–1,799(5) Å (**3**); 1,791(2)–1,813(2) Å (**4**), что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [32]. В **2, 3, 4** валентные углы CPC принимают значения 107,97(11)°–111,16(10)°; 107,4(3)°–114,4(2)°; 106,24(10)°–111,16(10)° соответственно.

В аренсульфонат-анионах соединений **2–4** связи S--O практически выровнены, что свидетельствует о равномерном распределении электронной плотности в SO_3^- группах. Расстояния S--O изменяются в интервалах 1,409(2)–1,4583(17) Å: 1,409(2)–1,433(3) Å (**2**), 1,422(4)–1,454(5) Å (**3**), 1,4331(19)–1,4583(17) Å (**4**). Расстояния S--C близки между собой и лежат в пределах 1,764(5)–1,781(2) Å. Валентные углы OSC в сульфонатных группах (103,51(10)°–107,68(10)°) меньше, чем углы OSO (109,6(2)°–114,8(3)°), что полностью согласуется с теорией отталкивания электронных пар валентных оболочек [33]. В аренсульфонатном анионе комплекса **3** плоскости *орто*- и *пара*-нитрогруппы не совпадают со средней плоскостью ароматического кольца (соответствующие двугранные углы равны 10,35° и 13,46°). В кристалле **2** гидратные молекулы воды связывают между собой аренсульфонатные анионы (рис. 4).

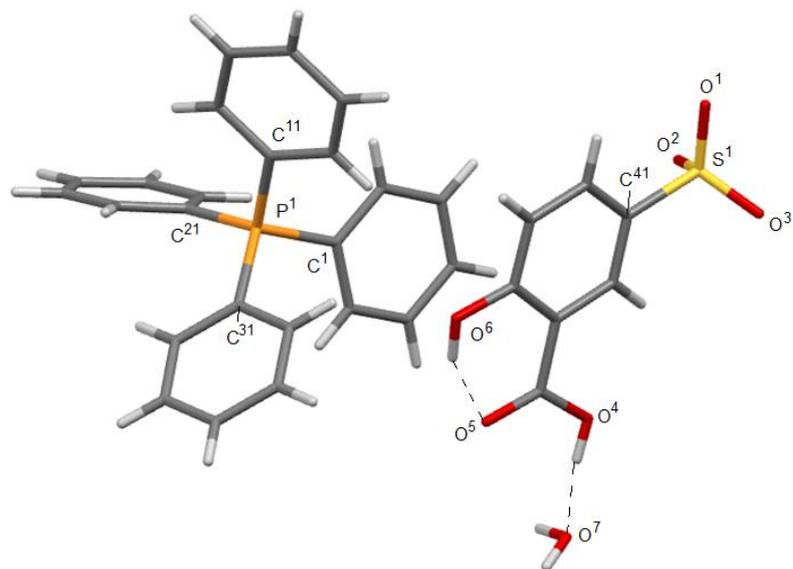


Рис. 1. Общий вид комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

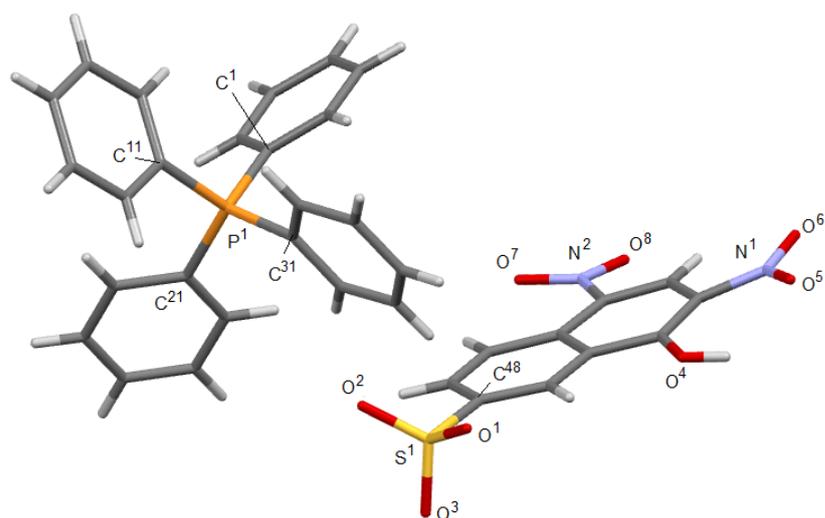


Рис. 2. Общий вид комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (3)

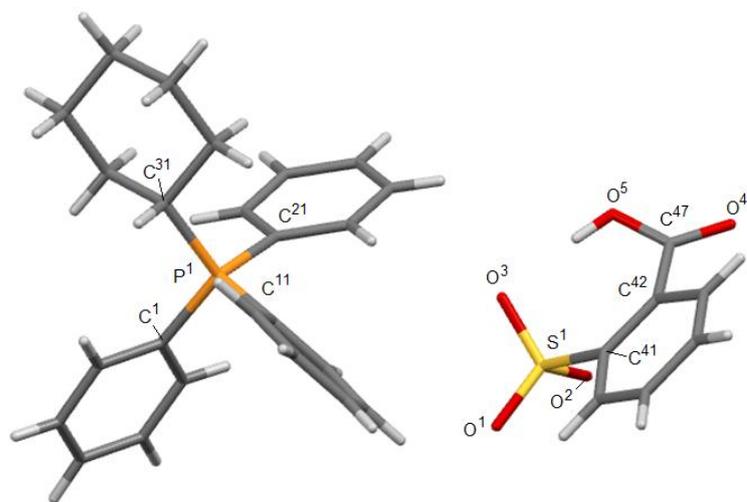


Рис. 3. Общий вид комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло})][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (4)

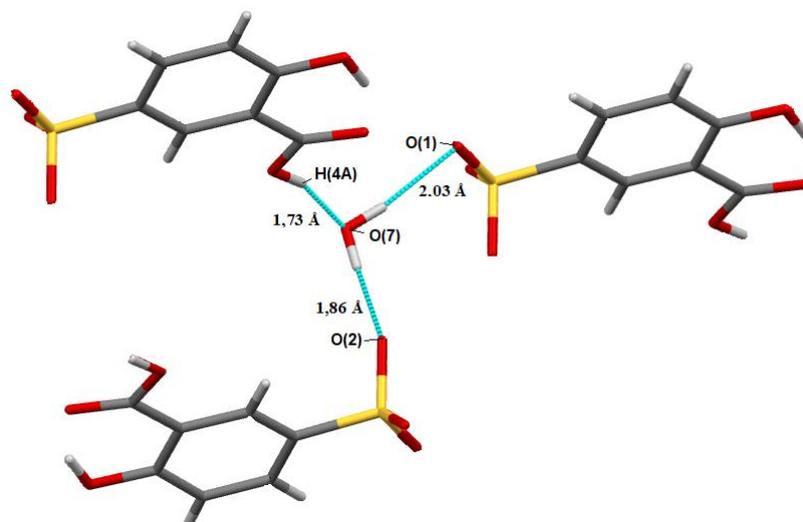


Рис. 4. Связывание аренсульфонатных анионов и молекулы воды в кристалле 2

Катионы и анионы в кристаллах 2–4 связаны слабыми водородными связями типа $S=O \cdots H(Ph)$ (2,03–2,69 Å).

Заключение

Таким образом, взаимодействие пентафенилфосфора с дихлоридом трифенилфосфора приводит к образованию с выходом 92 % хлорида тетрафенилфосфония, реакция которого с аренсульфоновой кислотой в воде сопровождается синтезом аренсульфонатов тетрафенилфосфония с выходом до 93 %. Продуктом аналогичной реакции хлорида циклогексилтрифенилфосфония с 2-сульфобензойной кислотой является 2-сульфобензоат циклогексилтрифенилфосфония. По данным РСА, полученные аренсульфонаты тетраорганилфосфония, представляющие собой бесцветные кристаллы, растворимые в большинстве органических растворителей и горячей воде, состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов.

Список источников

1. *Hartley F.R.* The Chemistry of Organophosphorus Compounds. V. 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. *Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5869. DOI: 10.1002/anie.201100283.
7. *Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49, No. 69. P. 7590. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
8. *Canac Y., Duhayon C., Chauvin R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 6313. DOI: 10.1002/anie.200701490.
9. *Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al.* // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
10. *Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules26216350.
11. *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.

12. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130.
13. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
14. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: (WI, USA), 1998.
15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
16. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79, No. 1. P. 78. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
17. Godfrey S.M., McAuliffe C.A., Pritchard R.G., Sheffield J.M. // Chem. Commun. 1998. P. 921. DOI: 10.1039/C4SC02357A
18. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 276 с.
19. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
20. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакузина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536.
23. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636.
24. 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.
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.1134/S0036023613110181.
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532
29. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
30. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204.
31. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
32. Cordero V., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
33. Гиллести Р., Харгиттаи И. Модель отгалкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 75 с.

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@mail.ru

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

*Статья поступила в редакцию 30 января 2024 г.
The article was submitted 30 January 2024.*

МЕХАНОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ α -АМИНОФOSFONATOB

В.К.А. Аль-Итхави^{1,2}, И.Ш.А. Аль-Саммаррайи^{1,2}, Д.С. Копчук^{1,3}✉,
И.С. Ковалев¹, А.П. Криночкин^{1,3}, С.С. Рыбакова¹, И.Л. Никонов^{1,3,4},
Г.В. Зырянов^{1,3}, Т.А. Поспелова¹, А.И. Матерн¹

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Технологический университет Ирака, Багдад, Ирак

³ Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

✉ dкорchuk@mail.ru

Аннотация. Реакция Кабачника – Филдса широко используется для получения α -аминофосфонатов, в том числе полимерных. Кроме того, развитие получают методы механосинтеза α -аминофосфонатов. В рамках статьи были изучены методы получения арилзамещенных полимерных α -аминофосфонатов путем взаимодействия изомерных диаминобифенилов, терефталевого альдегида и диэтилфосфоната в шаровой мельнице. В результате были получены целевые поли(α -аминофосфонаты) **4**. Строение продуктов было установлено на основе данных спектров ЯМР ¹H, ³¹P и ИК-. В спектре ЯМР ¹H следует отметить наличие характеристических сигналов протонов ароматических фрагментов в виде мультиплетов при 8,62; 8,07 и 7,54 м.д., сигнала протонов при sp³-гибридизованном атоме углерода в виде уширенного синглета при 3,75 м.д., а также сигнала протонов группы OCH₂CH₃ в виде мультиплетов при 4,14 м.д. и 1,20 м.д. В спектре ³¹P имело место присутствие сигнала фосфора при 22,96 м.д. В ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения при 1161 см⁻¹ (P=O), 1051 см⁻¹ (P-C-O), 2957 см⁻¹ (OCH₃) и 3445 см⁻¹ (NH амидного фрагмента). Дополнительно была исследована возможность пост-модификации поливинилхлорида (ПВХ) фрагментами α -аминофосфонатов путем реакции первого с 2-аминотиофенолом, бензойным альдегидом и диэтилфосфонатом в шаровой мельнице, а также посредством реакции с 2-аминотиофенолом, терефталевым альдегидом и диэтилфосфонатом в аналогичных условиях. В результате были получены соответствующие α -аминофосфонат-содержащие поливинилхлориды **8–9**. Таким образом, была продемонстрирована принципиальная возможность механосинтеза α -аминофосфонатов, а также возможность постмодификации ПВХ фрагментами α -аминофосфонатов.

Ключевые слова: реакция Кабачника – Филдса, диаминобифенилы, диэтилфосфонат, механосинтез, поливинилхлорид, полимерные α -аминофосфонаты

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

Для цитирования: Механосинтез полимерных α -аминофосфонатов / В.К.А. Аль-Итхави, И.Ш.А. Аль-Саммаррайи, Д.С. Копчук и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 115–120. DOI: 10.14529/chem240213

MECHANOSYNTHESIS OF POLYMER α -AMINOPHOSPHONATES

W.K.A. Al-Ithawi^{1,2}, I.Sh.A. Al-Sammarraie^{1,2}, D.S. Kopchuk^{1,3✉},
I.S. Kovalev¹, A.P. Krinochkin^{1,3}, S.S. Rybakova¹, I.L. Nikonov^{1,3,4},
G.V. Zyryanov^{1,3}, T.A. Pospelova¹, A.I. Matern¹

¹ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

² Technological University of Iraq, Baghdad, Iraq

³ I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

⁴ Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia

✉ dkopchuk@mail.ru

Abstract. Kabachnik–Fields reaction is widely used to obtain α -aminophosphonates, including polymeric ones. In addition, methods for the mechanosynthesis of α -aminophosphonates under mechanosynthesis conditions are being developed. The article examined methods for the preparation of aryl-substituted polymeric α -aminophosphonates by reacting isomeric diaminobiphenyls, terephthalic aldehyde and diethylphosphonate in the absence of a solvent in a ball mill. As a result, polymeric α -aminophosphonates 4 were obtained. The structure of the products was established on the basis of ¹H, ³¹P and IR NMR spectra. In the ¹H NMR spectrum, it should be noted the presence of characteristic signals of the protons of aromatic fragments in the form of multiplets at 8.62, 8.07 and 7.54 ppm, signals of the proton at the *sp*³-hybridized carbon atom in the form of a broadened singlet at 3.75 ppm, as well as a signal of the protons of the group OCH₂CH₃ as a multiplet at 4.14 ppm. and a multiplet at 1.20 ppm. In the ³¹P spectrum there was the presence of a phosphorus signal at 22.96 ppm. Absorption bands at 1161 cm⁻¹ (P=O), 1051 cm⁻¹ (P-C-O), 2957 cm⁻¹ (OCH₃) and 3445 cm⁻¹ (NH amide fragment) were observed in the IR spectra. Additionally, the possibility of post-modification of polyvinyl chloride (PVC) with fragments of α -aminophosphonates was investigated by reacting the former with 2-aminothiophenol, benzaldehyde and diethylphosphonate in the absence of a solvent in a ball mill, as well as by reacting with 2-aminothiophenol, terephthalic aldehyde and diethylphosphonate under similar conditions. Thus, a possibility of mechanosynthesis of α -aminophosphonates was demonstrated, as well as the possibility for the post-modification of PVC with fragments of α -aminophosphonates.

Keywords: Kabachnik–Fields reaction, diaminobiphenyls, diethylphosphonate, mechanosynthesis, polyvinyl chloride, polymeric α -aminophosphonates.

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant No. 075-15-2022-1118 dated June 29, 2022).

For citation: Al-Ithawi W.K.A., Al-Sammarraie I.Sh.A., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Krinochkin A.P., Rybakova S.S., Nikonov I.L., Zyryanov G.V., Pospelova T.A., Matern A.I. Mechanosynthesis of polymer α -aminophosphonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):115–120. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240213

Введение

α -Аминофосфонаты представляют собой структурные аналоги (антагонисты) аминокислот. Основная их роль связана с ингибированием ферментов, участвующих в обмене аминокислот, что влияет на физиологическую активность клеток, в связи с чем α -аминофосфонаты могут проявлять широкий спектр биологической активности [1], в том числе антибактериальную [2–4] и противогрибковую активность [5]. Имеются данные о применении α -аминофосфонатов в качестве регуляторов роста растений [6] и в качестве нейромодулирующих средств [7, 8]. Наконец, α -аминофосфонаты могут быть использованы в качестве лигандов для катионов металлов [9], а их металлокомплексы могут быть использованы в медицинских целях [10].

Наиболее распространенным методом синтеза α -аминофосфонатов является реакция Кабачника – Филдса между аминами, альдегидами или кетонами и P(O)H-компонентами в растворителях или в их отсутствие [11, 12]. Также α -аминофосфонаты могут быть получены в условиях реактора непрерывного действия [13], а также в условиях механосинтеза [14]. Следует также отметить примеры получения полимерных α -аминофосфонатов [15].

В данной работе нами продолжено изучение возможностей механосинтеза полимерных α -аминофосфонатов путем мультикомпонентной реакции между диаминобифенилами, терефталевым альдегидом и диэтилфосфонатом в условиях шарового измельчения, а также путем постмодификации коммерчески доступного полимера – поливинилхлорида

Экспериментальная часть

3,3'-Диаминобифенил получен по ранее описанной процедуре [16]. Все остальные реагенты коммерчески доступны.

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц, внутренний стандарт – SiMe_4).

Спектры ЯМР ^{31}P записаны на спектрометре Bruker Avance-600 (243 МГц, внутренний стандарт – H_3PO_4).

Механосинтез был осуществлен на планитарной мельнице Retsch PM-100 с использованием стального помольного стакана на 25 мл и 4 стальных мелющих шаров (диаметр 10 мм).

Механосинтез полимеров α -аминофосфонатов (4а–б). Смесь изомерных диаминодифенилов **1а** или **1б** (130 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.), терефталевого альдегида **2** (95 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.) в присутствии 200 мкл сухого 1,4-доксана перемешивали при 500 об/мин в течение 2 ч. Добавляли диалкилфосфонат **3** (6 экв.) в 100 мкл сухого ДМСО и смесь снова перемешивали в течение 2 ч. Полученные осадки суспендировали в ТГФ, осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром. Процедуру повторили 3 раза. После этого осадок сушили в течение 24 ч.

Полимер 4а. Желтый осадок. Выход 70 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1171 (P=O), 1011 (P-C-O), 3411, 3362 (NH), 2978, 2873 (OCH₃).

Полимер 4б. Желтый осадок. Выход 62 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 + ДМСО- d_6 , δ): 8,60 (уш. с., 2H); 8,06 (уш. с., 4H); 7,51 (м., 6H); 4,17(с., 2H); 3,75 (с., 3H); 1,38 (с., 3H). ЯМР ^{31}P (400 МГц, ДМСО- d_6 , δ): 22,99. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1161 (P=O), 1051 (P-C-O), 3445, (NH), 3024–2874 (OCH₃).

Синтез полимеров (8–9). Смесь *o*-аминотиофенола **6** (88 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.), бензойного альдегида **7** (для полимера **8**) (72 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.) или терефталевого альдегида **2** (для полимера **9**) (95 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.) в присутствии 200 мкл сухого 1,4-доксана перемешивали при 500 об/мин в течение 2 ч. Добавляли диалкилфосфонат **3** (6 экв.) в 100 мкл сухого ДМСО и смесь снова перемешивали при 500 об/мин в течение 2 ч. Добавляли поливинилхлорид (1 г), K_2CO_3 (0,966 мг, 7 ммоль), 200 мкл сухого 1,4-доксана и смесь перемешивали при 500 об/мин в течение 2 ч. Полученные осадки суспендировали в воде, осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Процедуру повторили 3 раза. После этого осадок сушили в течение 24 ч.

Обсуждение результатов

В качестве исходных соединений в данной работе были использованы коммерчески доступные бензидин (**1а**), 4,4'-диаминобифенил, а также 3,3'-диаминобифенил (**1б**). Взаимодействие осуществлялось путем трехкомпонентной реакции между диаминобифенилами (**1**), терефталевым альдегидом (**2**) и диэтилфосфонатом (**3**) в присутствии небольших количеств со-растворителя (1,4-диоксан или ДМСО) в условиях шарового измельчения при 500 об/мин в течение 4 ч (схема 1).

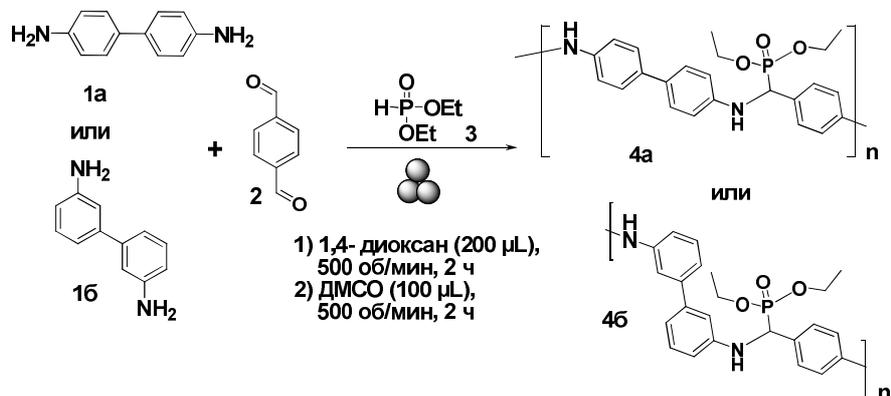


Схема 1. Трехкомпонентный синтез полимеров 4а, б

Полученные полимеры (4) были выделены в виде желтых осадков, более растворимый полимер (46) был охарактеризован ЯМР ^1H анализом. Так, в спектре ЯМР ^1H (рис. 1) присутствуют сигналы ароматических фрагментов в виде мультиплетов при 8,62; 8,07 и 7,54 м. д., сигнал протона при sp^3 -гибридизованном атоме углерода (уширенный синглет при 3,75 м. д.) и сигналы группы OCH_2CH_3 (мультиплеты при 4,14 м. д. и 1,20 м. д.) фрагмента α -аминофосфоната. К сожалению, определение молекулярного веса полимеров (4) методом гель-проникающей хроматографии оказалось невозможным из-за низкой растворимости в ТГФ.

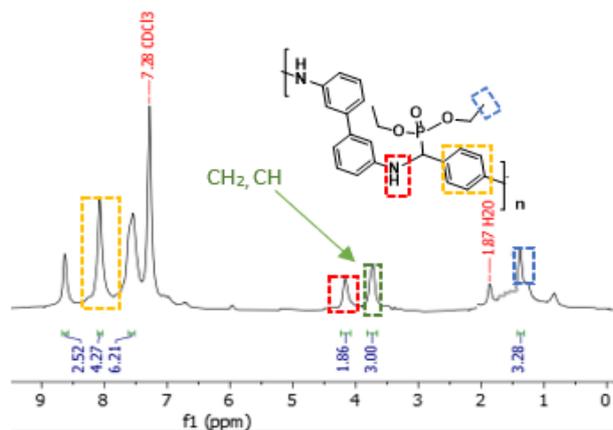


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр полимера 46

Данными спектров ЯМР ^{31}P было подтверждено присутствие фосфорсодержащего фрагмента в составе полимера (46) (а именно имел место сигнал атома фосфора при 22,96 м. д., рис. 2). В большинстве литературных источников для α -аминометилфосфонатов наблюдался пик в спектрах ^{31}P в диапазоне 20–30 м. д. [17, 18].

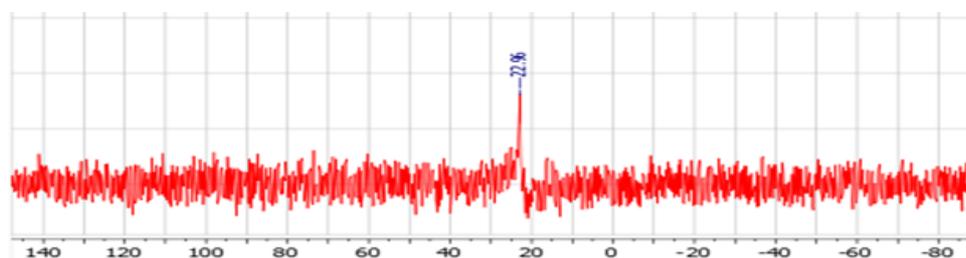


Рис. 2. ЯМР ^{31}P спектр полимера 46

В ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения группы $\text{P}=\text{O}$ при 1161 см^{-1} , а также фрагментов $\text{P}-\text{C}-\text{O}$ при 1051 см^{-1} , OCH_3 при 2957 см^{-1} и NH фрагмента амида при 3445 см^{-1} .

Дополнительно была исследована возможность модификации коммерчески доступного ПВХ (5) фрагментами α -аминометилфосфонатов. Для этого была осуществлена четырехкомпонентная реакция между ПВХ (5), 2-аминозамещенным тиофенолом (6), диэтилфосфонатом (3) и бензойным альдегидом (7) в присутствии K_2CO_3 в условиях шарового измельчения при 500 об/мин в течение 4 ч (схема 2).

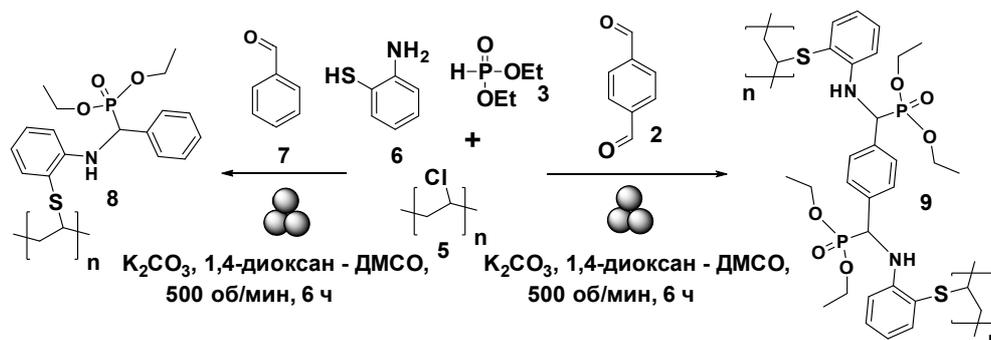


Схема 2. Четырехкомпонентный синтез полимеров 8, 9

Полученный ПВХ-модифицированный полимер (**8**) был выделен в виде бесцветного осадка и охарактеризован методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в виде мультиплета при 7,25–7,55 м. д., протона при sp^3 -гибризованном атоме углерода (уширенный синглет при 3,75 м. д.) и протонов группы OCH_2CH_3 (мультиплет при 4,14 м. д. и мультиплет при 1,20 м. д.) фрагмента α -аминофосфоната.

В ИК-спектрах соединений **4а–б** и **8** наблюдались полосы поглощения группы $\text{P}=\text{O}$ при 1165 см^{-1} , а также фрагментов $\text{P}-\text{C}-\text{O}$ при 1055 см^{-1} , OCH_3 при 2960 см^{-1} и NH фрагмента амида при 3460 см^{-1} .

Наконец, в рамках работы была осуществлена попытка получения кросс-связанного полимерного α -аминометилфосфоната, а именно полимера (**9**), путем четырехкомпонентной реакции между ПВХ (**5**), 2-аминозамещенным тиофенолом (**6**), диэтилфосфонатом (**3**) и терефталевым альдегидом (**2**) в присутствии K_2CO_3 в условиях шарового измельчения при 500 об/мин в течение 6 ч (см. схему 2). В итоге был выделен бесцветный осадок, нерастворимый в органических растворителях.

Выводы

Таким образом, продемонстрирована возможность механосинтеза полимерных α -аминометилфосфонатов путем мультикомпонентной реакции Кабачника – Филдса между изомерными амино(би)фенилами, ароматическими (ди)альдегидами и диэтилфосфонатом в отсутствие растворителя в шаровой мельнице. При этом наряду с непосредственным конструированием полимерного каркаса из мономерных фрагментов было осуществлено построение фрагментов α -аминометилфосфонатов на каркасе поливинилхлорида. Полученные полимеры были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Предложенный метод может рассматриваться как альтернатива для проведения реакции Кабачника – Филдса в условиях механосинтеза, а также как возможность для утилизации/постмодификации коммерчески доступного поливинилхлорида, в том числе в составе бытовых отходов, с использованием ресурсосберегающих методов.

Список источников

1. Orsini F., Sello G., Sisti M. // *Curr. Med. Chem.* 2010. Vol. 17, Iss. 3. P. 264. DOI: 10.2174/092986710790149729.
2. Litim B., Djahoudi A., Meliani S. et al. // *Med. Chem Res.* 2022. Vol. 31, Iss. 1. P. 60. DOI: 10.1007/s00044-021-02815-5.
3. Koszelewski D., Kowalczyk P., Śmigielski P. et al. // *Materials* 2022. Vol. 15, Iss. 11. 3846. DOI: 10.3390/ma15113846.
4. Bahadi R., Berredjem M., Benzaid C. et al. // *J. Mol. Struct.* 2023. Vol. 1289. 135849. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135849.
5. Rezaei Z., Khabnadideh S., Zomorodian K. et al. // *Int. J. Med. Chem.* 2011. Vol. 2011. 678101. DOI: 10.1155/2011/678101.
6. Nadiveedhi M.R., Nuthalapati P., Gundluru M. et al. // *ACS Omega.* 2021. Vol. 6, Iss. 4. P. 2934. DOI: 10.1021/acsomega.0c05302.
7. Uparkar J.J., Dhavan P.P., Jadhav B.L. et al. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2022. Vol. 19. P. 3103. DOI: 10.1007/s13738-022-02515-w.
8. Yelamanda Rao K., Shaik Jeelan B., Kallubai M. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2023. Vol. 253. 115288. DOI: 10.1016/j.ejmech.2023.115288.
9. Bálint E., Tajti A., Tripolszky A. et al. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 4755. DOI: 10.1039/C8DT00178B.
10. Tušek-Božić L.J. // *Curr. Med. Chem.* 2013. Vol. 20, Iss. 16. P. 2096. DOI: 10.2174/0929867311320160004.
11. Sravya G., Balakrishna A., Zyryanov G.V. et al. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. Vol. 196, Iss. 4. P. 353/ DOI: 10.1080/10426507.2020.1854258.
12. Varga P.R., Keglevich G. // *Molecules.* 2021. Vol. 26, Iss. 9. 2511. DOI: 10.3390/molecules26092511.
13. Bálint E., Tajti Á., Ladányi-Pára K. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2019. Vol. 91, Iss. 1. P. 67. DOI: 10.1515/pac-2018-0923.

14. Fiore C., Sovic I., Lukin S. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. Vol. 8, Iss. 51. P. 18889. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05744.
15. Zhang Y., Zhao Y., Yang B. et al. // Polym. Chem. 2013. Vol. 5. P. 1857. DOI: 10.1039/C3PY01486J.
16. Al-Ithawi W. K. A., Khasanov A. F., Kovalev I. S. et al. // Chem. 2023. Vol. 5, Iss. 2. P. 978. DOI: 10.3390/chemistry5020066.
17. Hirschmann R., Yager K.M., Taylor C.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 199, Iss. 35. P. 8177. DOI: 10.1021/ja962465o.
18. Kakuchi R., Theato P. // ACS Macro Lett. 2014. Vol. 3, Iss. 4. P. 329. DOI: 10.1021/mz500139c.

Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмед – кандидат технических наук, инженер-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; научный сотрудник, Технологический университет Ирака, Багдад, Ирак. E-mail: Wahb.K.Ahmed@uotechnology.edu.iq.

Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад – инженер-исследователь кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; научный сотрудник, Технологический университет Ирака, Багдад, Ирак. E-mail: eman.erc@gmail.com.

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия; ведущий научный сотрудник Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkorchuk@mail.ru.

Ковалев Игорь Сергеевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: i.s.kovalev@urfu.ru.

Криночкин Алексей Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник Лаборатории органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru.

Рыбакова Светлана Сергеевна – инженер-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: svetlana.rybakova@urfu.ru.

Никонов Игорь Леонидович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник Технологической лаборатории, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия; научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: igor.nikonov@urfu.ru.

Зырянов Григорий Васильевич – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия; профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru.

Поспелова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, ведущий специалист кафедры технологии органического синтеза ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: t.a.pospelova@urfu.ru.

Матерн Анатолий Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: a.i.matern@urfu.ru.

*Статья поступила в редакцию 1 февраля 2024 г.
The article was submitted 1 February 2024.*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИЭТИЛАМИНИЕВОЙ СОЛИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Семенов[✉], Н.В. Золотарева, М.А. Лопатин

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

[✉] vvsemenov@iomc.ras.ru

Аннотация. Триэтиламиний трифторацетат $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+ \text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CF}_3$, полученный взаимодействием трифторуксусной кислоты с триэтиламином, представляет собой бесцветную ионную жидкость, переходящую в паровую фазу при нагревании до 200–220 °С. Соединение охарактеризовано методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектропии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рефрактометрии, электронной спектроскопии поглощения и испускания. В УФ-спектре наблюдается слабая полоса поглощения в диапазоне 260–340 нм. При возбуждении в область 320 нм соединение показывает две полосы фотолюминесценции 375 и 425 нм. Ионная жидкость хорошо растворяет координационные соединения лантаноидов: фенантролин теноилтрифторметилацетонат эрбия(III) $\text{Er}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen}$, тригидрат трис(3-трифторацетамидо-бензоилтрифторацетонат) европия(III) и ацетилацетонат гольмия(III) $\text{Ho}(\text{acac})_3$. Представлены спектры поглощения β -дикетонатов эрбия(III), европия(III), гольмия(III) и спектры испускания β -дикетонатов эрбия(III) и европия(III).

Ключевые слова: ионная жидкость, β -дикетонаты лантанидов, растворимость, ТГА, ДСК, электронные спектры поглощения и испускания, ИК, ЯМР, масс-спектры

Благодарности. Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 «Органические, элементоорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных наукоемких технологий», рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

Для цитирования: Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лопатин М.А. Оптические свойства триэтиламиниевой соли трифторуксусной кислоты // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 121–126. DOI: 10.14529/chem240214

Original article

DOI: 10.14529/chem240214

OPTICAL PROPERTIES OF TRIETHYLAMINIUM SALT OF TRIFLUOROACETIC ACID

V.V. Semenov[✉], N.V. Zolotareva, M.A. Lopatin

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

[✉] vvsemenov@iomc.ras.ru

Abstract. Triethylaminiium trifluoroacetate $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+ \text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CF}_3$, obtained by reacting trifluoroacetic acid with triethylamine, is a colorless ionic liquid that passes into the vapor phase when heated to 200–220 °C. The compound has been characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, mass spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, refractometry, electron absorption and emission spectroscopy. In the UV spectrum

there is a weak absorption band in the range of 260–340 nm. When excited at 320 nm, the compound shows two photoluminescence bands at 375 and 425 nm. The ionic liquid readily dissolves lanthanide coordination compounds: erbium(III) phenanthroline thenoyltrifluoromethyl acetate $\text{Er}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen}$, europium(III) tris(3-trifluoroacetamidobenzoyltrifluoroacetate) and holmium(III) acetylacetonate $\text{Ho}(\text{acac})_3$. The absorption spectra of erbium(III), europium(III), holmium(III) β -diketonates and emission spectra of erbium(III) and europium(III) β -diketonates are presented.

Keywords: ionic liquid, lanthanide β -diketonates, solubility, TGA, DSC, electronic absorption and emission spectra, IR, NMR, mass spectra

Acknowledgments. The research was carried out within the framework of the state task (Topic no. FFSE-2023-0005 “Organic, organoelement and coordination compounds – components of materials for modern high-tech technologies”, reg. No. 123031000051-4) using the equipment of the Center for collective use “Analytical Center of the Russian Academy of Sciences” at the Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences with the support of the grant “Ensuring the development of the material and technical infrastructure of centers for collective use of scientific equipment” (Unique RF identifier---2296 .61321X0017, Agreement Number 075-15-2021-670).

For citation: Semenov V.V., Zolotareva N.V., Lopatin M.A. Optical properties of triethylammonium salt of trifluoroacetic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):121–126. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240214

Введение

Аминиевые соли органических кислот используются в качестве фармацевтических препаратов [1–4] и ионных жидкостей [5–8]. Для лекарственных средств необходимым качеством является хорошая растворимость в водной среде, для ионных жидкостей – низкая температура плавления. Соединения данного типа представляют собой органические соли с разделённой ионной парой, в которых существуют внутримолекулярные взаимодействия между катионной и анионной частицами. В работе [9] на примере комплекса триэтиламина с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой было показано, что энергия водородной связи может достигать 24 ккал/моль. Столь большая величина должна предотвращать диссоциацию на амин и кислоту при попытках возгонки, как это происходит, например, в случае хлористого аммония. Представленные в работах [9–12] аминиевые соли органических и фосфорорганических кислот выделяли в чистом виде перекристаллизацией из органических растворителей или из водных растворов. Синтезированные соединения разлагались, но не подвергались сублимации при нагревании в вакууме. В настоящем сообщении представлены сведения о синтезе и исследовании оптических свойств аминиевой соли летучей трифторуксусной кислоты с триэтиламином. При комнатной температуре она представляет собой прозрачную подвижную жидкость. Ранее такое соединение было получено в [13], однако метод очистки перегонкой в вакууме не использовался, растворяющая способность и оптические свойства не исследовались.

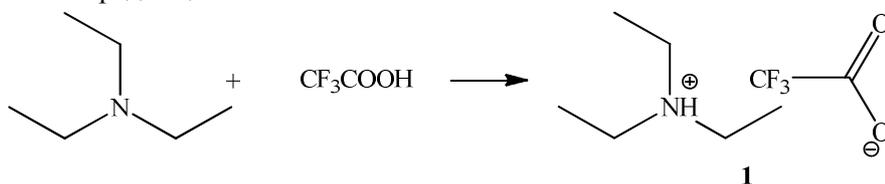
Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на ЯМР-спектрометре Avance NEO 300 (Bruker Avance III 400) в D_2O . Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25 в диапазоне 250–950 нм в однолучевом режиме в 1 мм кварцевой кювете в растворе триэтиламиний трифторацетата. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуориметре Perkin-Elmer LS 55 в режиме регистрации свечения при направлении возбуждающего луча под углом 45° . Для компенсации отраженного обертон в регистрирующем монохроматоре применялся фильтр до 390 нм. Образец помещался в 1 мм кювету из оптического кварца. Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре Polaris Q с хроматографом Trace GC Ultra. Термический анализ выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град/мин, скорость подачи азота – 50 мл/мин. Измерения проводились в температурном интервале от +25 до +500 °C. В работе использовали трифторуксусную кислоту производства Acros Organics, фенантролин теноилтрифторметилацетонат эрбия(III) и ацетилацетонат гольмия(III) производства ООО «ДАЛХИМ» (Н. Новгород).

Триэтиламиний трифторацетат (1). К раствору 3,93 г ($3,45 \cdot 10^{-2}$ моль) трифторуксусной кислоты в 20 мл ацетона прибавляли по каплям при перемешивании 3,49 г ($3,45 \cdot 10^{-2}$ моль) триэтиламина в 15 мл ацетона. Смесь слабо нагревалась, в колбе в газовой фазе образовался густой туман. Смесь перемешивали 1 ч, ацетон отгоняли, жидкий остаток перегоняли в вакууме. Получили 6,09 г ($2,83 \cdot 10^{-2}$ моль, 82 %) триэтиламиний трифторацетата ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+ \text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CF}_3$) (III) в виде бесцветной прозрачной жидкости, т. кип. 98–103 °С (2 мм. рт. ст.) n_D^{20} 1,3961, d_4^{20} 1,1878, M_{rD} 43,54. Найдено, %: С 44,15; Н 7,68; N 6,30. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{F}_3$. Вычислено, %: С 44,55; Н 7,49; N 6,51. ИК-спектр, cm^{-1} : 3443, 2993, 2952, 2892, 2675, 2642, 2490, 1787, 1685, 1471, 1405, 1361, 1316, 1200, 1176, 1128, 1072, 1036, 827, 798, 717, 595, 535, 518, 464. Масс-спектр, m/e : 213, 199, 185, 161, 149, 147, 135, 121, 111, 101, 97, 95, 81, 69, 67, 58. ЯМР ^1H (D_2O): 0,96–1,17 (м., CH_3 , 9H); 2,9–3,11 (м., CH_2 , 6H). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (D_2O): 8,13 (с., CH_3); 46,53 (с., CH_2); 110,73–122,4 (м., CF_3); 168,87–173,03 (м., $\text{C}(\text{O})$). Соединение смешивается с водой, ацетоном, диоксаном, ацетонитрилом, этилацетатом, диметоксиэтаном, толуолом.

Обсуждение результатов

Триэтиламиний трифторацетат (I) получали взаимодействием трифторуксусной кислоты с триэтиламином в среде ацетона:



Соединение представляло собой прозрачную бесцветную жидкость, перегоняющуюся в вакууме без разложения. В масс-спектре наблюдались пики молекулярных ионов аминиевой соли 213 ($[\text{M}-2]^+$, 32 %) и триэтиламина 101 (34 %), а также осколочные ионы CF_3CO (97, 64 %), CF_3C (81, 100 %) и CF_3 (69, 40 %). Присоединение триэтиламина кардинальным образом изменило ИК-спектр трифторуксусной кислоты. На месте интенсивной широкой полосы гидроксильной группы $3500\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$ появилась серия менее интенсивных полос поглощения валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ 2993, 2952, 2892 cm^{-1} этильных групп и связей $\text{N}-\text{H}$ 2675, 2642, 2490 cm^{-1} в положительно заряженном фрагменте $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$. Самая интенсивная полоса поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ 1781 cm^{-1} сместилась в высокочастотную область до 1685 cm^{-1} и слилась с полосой деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$.

Термограммы триэтиламиний трифторацетата 1 имели самый простой вид (рис. 1) и состояли из одного эндотерма в области $180\text{--}215 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствовало испарению соединения.

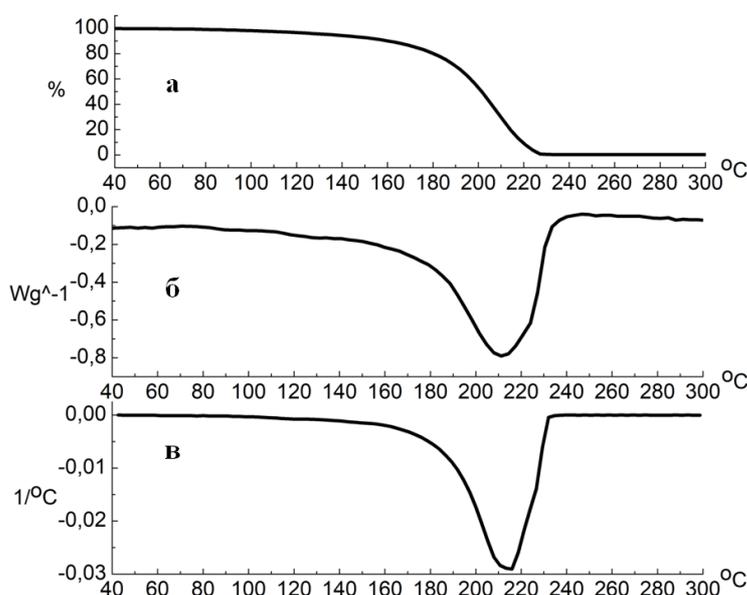
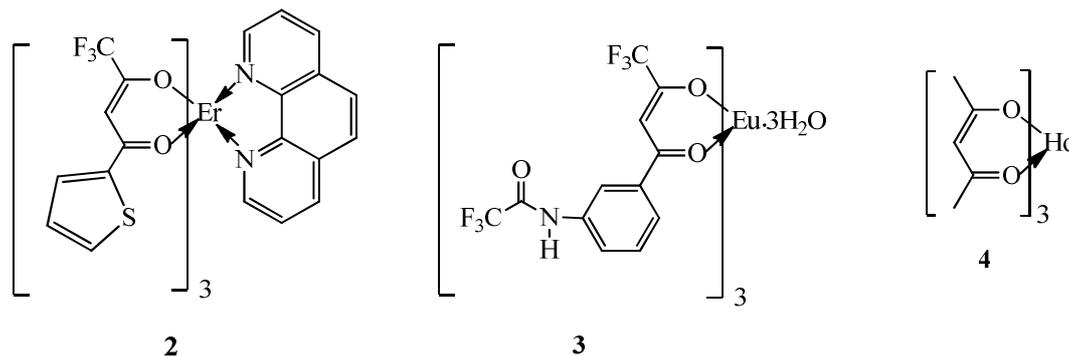


Рис. 1. Термический анализ триэтиламиний трифторацетата 1: а – ТГА, б – ДСК, в – ДТГ

В электронном спектре поглощения жидкого соединения **1**, не разбавленного растворителем, наблюдалась (рис. 2а) малоинтенсивная полоса в диапазоне 265–340 нм. При возбуждении в полосе 300 нм триэтиламинная соль показала (рис. 2б) спектр фотолюминесценции (СФЛ) в области 350–500 нм. Одно из необходимых качеств ионных жидкостей заключается в способности к растворению неорганических и координационных соединений. Удобными кандидатами для такого рода проверки являются соединения лантаноидов, служащие распространенными люминесцентными зондами [14] в химии и биологии. С целью проверки на растворимость и на интенсивность сольватации (влияние на координационную сферу лантаноида) были измерены ЭСП и СФЛ растворов трех β-дикетонатов. В качестве таковых были выбраны фенантролин теноилтрифторметилацетонат эрбия(III) Er(tta)₃·phen (**2**), тригидрат трис(3-трифторацетамидобензоилтрифторацетонат) европия(III) (**3**) [15] и ацетилацетонат гольмия(III) Ho(acac)₃ (**4**):



Выбор был обусловлен следующими обстоятельствами. Известно [16–20], что арильные группировки в составе координационных соединений лантаноидов (соединение **2**) усиливают интенсивность фотолюминесценции, а фторорганические заместители в лиганде (соединение **3**) могут повышать растворимость. Соединение **4** не имеет арильной группы и атомов фтора. Известно [21], что ацетилацетонаты европия проявляют яркую фотолюминесценцию в красной области спектра, в то время как аналогичные комплексы эрбия имеют серию малоинтенсивных полос испускания в диапазоне 230–660 нм. При возбуждении в полосе 360 нм удалось (рис. 3) зафиксировать переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ в катионе Er³⁺ при 530 нм. Как и ожидалось, фотолюминесценция комплекса европия (рис. 4) оказалась [22, 23] намного более интенсивной.

Положение и интенсивности полос в спектрах фотолюминесценции мало отличаются от спектров данных комплексов, измеренных в ацетонитриле. Это свидетельствует о том, что ионная жидкость выступает в качестве простого растворителя, молекулы которого не входят в первую координационную сферу лантаноида и не влияют на интенсивность сверхчувствительных переходов.

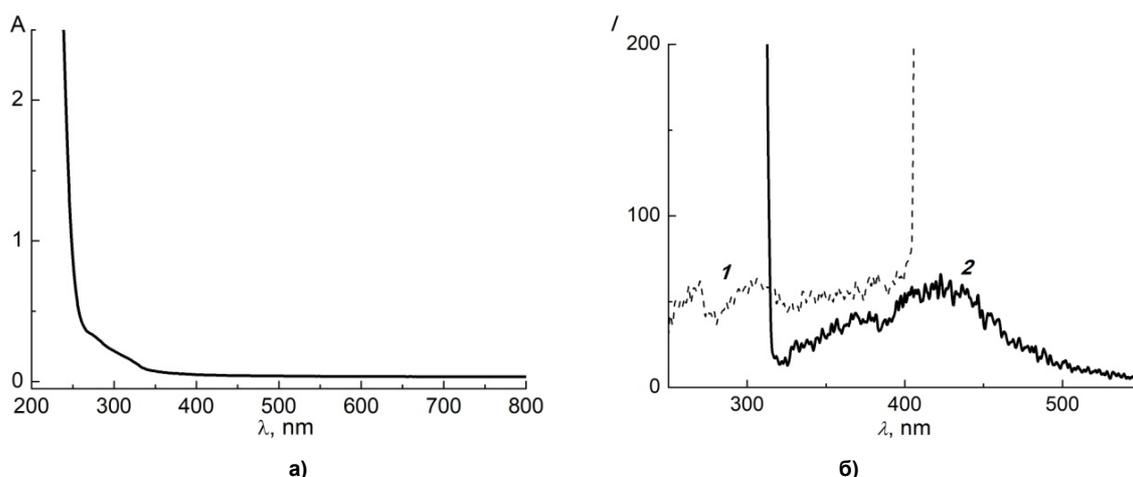


Рис. 2. ЭСП (а) и СФЛ (б) триэтиламинийтрифторацетата **1**:
1 – спектр возбуждения, 2 – спектр испускания

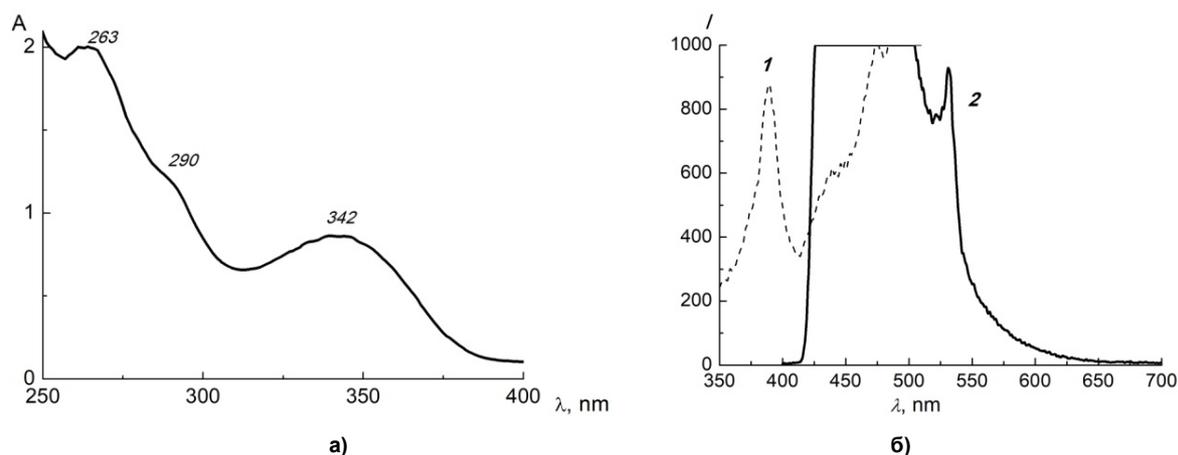


Рис. 3. ЭСП (а) и СФЛ (б) раствора $\text{Er}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen } 2$ в триэтиламинийтрифторацетате: 1 – спектр возбуждения ФЛ, 2 – спектр испускания, $C 1,73 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$

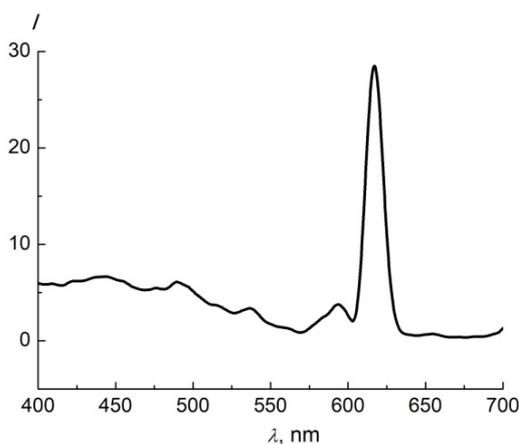


Рис. 4. Спектр ФЛ раствора комплекса европия 3 в триэтиламинийтрифторацетате, возбуждение 360 нм, $C 1,13 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$

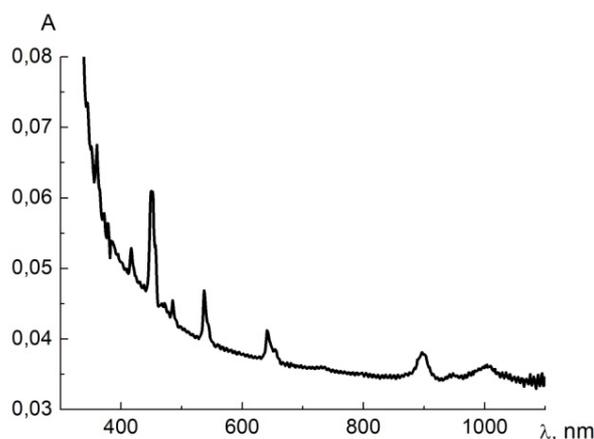


Рис. 5. ЭСП раствора $\text{Nd}(\text{асас})_3 4$ в триэтиламинийтрифторацетате, $C 1,87 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$

Ацетилацетонат гольмия(III) **4** быстро растворился в ионной жидкости, но раствор не проявил фотолуминесценцию при возбуждении в наиболее интенсивные полосы поглощения 450 и 537 нм. ЭСП содержал все ожидаемые для катиона Nd^{3+} переходы: $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 360 нм; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, 417 нм; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$, 450 нм; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$, 485 нм; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4$, 537 нм; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$, 642 нм, а также полосу 897 нм, отнесенную к обертону карбоксильной группы ионной жидкости (рис. 5).

Способность к быстрому растворению β-дикетонатов лантаноидов различается. Наличие в молекуле соединения эрбия фенантролина существенно понижает и замедляет растворение, в то время как растворимость фторсодержащего комплекса европия **3** и не содержащего атомов фтора соединения гольмия **4** практически не различается.

Заключение

Разработан способ получения аминиевой соли трифторуксусной кислоты, обладающей свойствами ионной жидкости. Показано, что прозрачная бесцветная ионная жидкость может быть легко очищена перегонкой в вакууме, прозрачна в широком диапазоне УФ-видимого спектра, имеет только очень слабое поглощение при 265–340 нм, хорошо растворяет координационные соединения лантаноидов, растворы β-дикетонатов европия(III) и эрбия(III) показывают ожидаемую фотолуминесценцию, обусловленную f-f-переходами в соответствующих катионах, мало влияет на интенсивность сверхчувствительных переходов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Граник В.Г. Основы медицинской химии. М.: Вузовская книга, 2006. 383 с.
2. Silva M.R., Paixao J.A., Beja A.M., da Veiga L.A. // Acta Cryst., Sect. C. 2001. V. 57. P. 421. DOI: 10.1107/S0108270100020266/bj1011sup1.cif.
3. Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A., Mirskova A.N. // Rus. J. Gen. Chem. 2018. V. 88, No. 10. P. 2227. DOI: 10.1134/S1070363218100353].
4. Voronkov M.G., Rasulov M.M. // Pharm. Chem. J. 2007. V. 41, No. 1. P. 1. DOI: 10.1007/s11094-007-0001-x.
5. Адамович С.Н., Мирсков П.Г., Воронков М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1993.
6. Kondratenko Yu.A., Kochina T.A., Fundamenskii V.S. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42, No. 6. P. 621. DOI: 10.1134/S1087659616060092.
7. Kondratenko Yu.A., Nyunikova G.G., Molchanova K.V., Kochina T.A. // Glass Phys. Chem. 2017. V. 43, No. 5. P. 445. DOI: 10.1134/S108765961705008X.
8. Zakharov M.A., Filatova Yu.V., Bykov M.A., Avramenko N.V., Aslanov L.A. // Rus. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. P. 268. DOI: 10.1134/S1070328420040077.
9. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Novikova O.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Razov E.N. // Rus. Chem. Bul. 2022. No. 5. P. 980. DOI: 10.1007/s11172-022-3500-8.
10. Семенов В.В., Новикова О.В., Румянцев П.В., Петров Б.И., Разов Е.Н. // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 2. С. 239. DOI: 10.31857/0023476122020175.
11. Румянцев П.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В., Петров Б.И., Лазарев Н.М., Семенов В.В. // Кристаллография. 2021. Т. 66, № 3. С. 448. DOI: 10.31857/S002347612103022X.
12. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I. et al. // Rus. Chem. Bul. 2020. No. 9. P. 1778. DOI: 10.1007/s11172-020-2962-9.
13. Schtukler L.E., Gruzdev M.S., Kudryakova N.O. et al. // RSC Adv. 2016. No. 6. P.109664. DOI: 10.1039/c6ra21360.
14. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
15. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Cherkasov A.V. // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No. 5. P. 874. DOI: 10.1134/S107036321205012X.
16. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109, No. 9. P. 4283. DOI: 10.1021/cr8003983.
17. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2003. Vol. 102, No. 6. P. 2357. DOI: 10.1021/cr010448y.
18. Bünzli J.C.G., Chauvina A.S., Kimb H. K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2623. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.002.
19. Escribano P., Julian-Lopez B., Planelles-Arago J. Et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18, No. 1. P. 23. DOI: 10.1039/b710800a.
20. Bunzli J.C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34, No. 9. P. 1048. DOI: 10.1039/b406082m.
21. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П. и др. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
22. Liang F., Zhou Q., Cheng Y. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15, No. 10. P. 1935. DOI: 10.1021/cm0257724.
23. Zhanga R.J., Yanga K.Z., Yub A.C. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 363, No. 1-2. P. 275. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)01004-4.

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.

Золотарева Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: natkamel@yandex.ru.

Лопатин Михаил Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: lopatin@iomc.ras.ru.

Статья поступила в редакцию 12 января 2024 г.

The article was submitted 12 January 2024.

ОТКЛИК ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ НИКЕЛЯ НА РАСТЯГИВАЮЩИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛА Ni-ПИРИДИНДИКАРБОКСАМИДА

А.С. Юрченко, Ю.В. Матвейчук, Е.В. Барташевич[✉]
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] bartashevichev@susu.ru

Аннотация. Выполнено теоретическое исследование податливости координационных и нековалентных связей при моделировании одноосных механических деформаций кристаллической структуры дихлорида бис(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II). Для этого методом Хартри – Фока с тремя полуэмпирическими поправками для описания слабых взаимодействий атомов (поправка на дисперсионные взаимодействия Гримме D3, поправка ошибки суперпозиции базисного набора по схеме противовеса для пар атомов gCP и поправка эффектов неполноты ближнего действия базисного набора SRB) при использовании квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями были смоделированы растягивающие деформации кристаллической структуры вдоль кристаллографических осей. Сделан вывод о высокой устойчивости геометрических характеристик координационного комплекса к нарастающим деформациям. Анализ длин связей и двугранных углов внутри металлокомплекса показал их незначительные изменения во всем диапазоне растягивающих деформаций, в частности, изменение длины связи составило 4,3 % для N...Ni...N и 5,4 % для Ni...O. С помощью анализа характеристик конформационного состояния 2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамидного фрагмента, а именно двугранных углов и межатомных расстояний, обнаружен эффект распрямления одного из N-бутильных фрагментов при большом (7–8 Å) растяжении элементарной ячейки, что подтверждает гипотезу об их напряженном скрученном конформационном состоянии, реализующимся под влиянием кристаллического окружения. При этом зафиксировано появление полости и трещины на последних шагах растяжения (8–10 Å), что вызывается сдвигами соседних металлокомплексов друг относительно друга и влияет на позиции хлорид-анионов. Примечательно, что полости и трещины образуются безотносительно оси, вдоль которой моделируется растяжение кристалла. Это указывает на то, что кристалл должен проявлять не эластичные свойства, а скорее хрупкость.

Ключевые слова: Ni-пиридинкарбоксамид, тест виртуального растяжения, растягивающие деформации, координационные связи Ni, нековалентные взаимодействия

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания FENU 2024-0003.

Для цитирования: Юрченко А.С., Матвейчук Ю.В., Барташевич Е.В. Отклик химических связей никеля на растягивающие деформации кристалла Ni-пиридиндикарбоксамид // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 127–135. DOI: 10.14529/chem240215

THE RESPONSE OF NICKEL CHEMICAL BONDS TO THE TENSILE DEFORMATION IN THE NICKEL PYRIDINDICARBOXAMIDE CRYSTAL

A.S. Yurchenko, yourchenko10@mail.ru
Y.V. Matveichuk, matveichukyv@susu.ru
E.V. Bartashevich[✉], bartashevichev@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] bartashevichev@susu.ru

Abstract. We have carried out a theoretic research of plasticity for the coordination and noncovalent bonds modelling uniaxial mechanical deformation of the crystal cell of *bis*(2-N,6-N-dibutylpyridin-2,6-dicarboxamide)-nickel (II) dichloride. For this purpose, we have modeled stretching deformation of the crystal structure along its crystallographic axes using the 3-corrected Hartree-Fock method with the following semi-empirical corrections for the weak interactions (the Grimme correction of dispersion interactions, D3, basis set superposition error removal by the atom-pair wise geometrical counterpoise correction, gCP, and correction of short-ranged basis set incompleteness effects, SRB) with the use of periodic boundary conditions. We have concluded that the geometry of *bis*(2-N,6-N-dibutylpyridin-2,6-dicarboxamide) complex has high stability to the increased deformations. We have carried out the analysis of the bond lengths and dihedral angles within the metal complex, which has shown insignificant changes of bond lengths, in particular, the bond length change is equal to 4.3 % for N...Ni...N and 5.4 % for Ni...O. The conformation straightening effects of one of the N-butylamine chain has been found under the high stretching deformation of the crystal cell (7–8 Å) due to analysis of dihedral angles and the distance between specific atoms of N-butylamine chain that proves the hypothesis about a forced and twisted conformation state of *bis*(2-N,6-N-dibutylpyridin-2,6-dicarboxamide). In addition, we have found the appearance of a cavity and a crack at the last deformation steps (8–10 Å), which is caused by shifts of neighbouring metal complexes in relation to each other; it influences the location of chloride ions. It is noteworthy that cavities and cracks are formed regardless of the axis choice along which the tensile deformation is modeled. This fact indicates that the crystal should not exhibit elasticity, but rather brittleness.

Keywords: Ni-pyridindicarboxamide, virtual tensile test, coordination bonds, noncovalent bonds, ab initio calculations

Acknowledgments. The work was carried out within the state assignment framework FENU 2024-0003.

For citation: Yurchenko A.S., Matveychuk Y.V., Bartashevich E.V. The Response of the Nickel Chemical Bonds to the Tensile Deformation in the Nickel Pyridindicarboxamide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):127–135. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240215

Введение

Использование многомасштабного моделирования в материаловедении позволяет приблизиться к пониманию природы как физико-химических, так и функциональных свойств материалов, заполняя пробелы на стыке этих самостоятельных областей знаний. Важно отметить, что необходимый функционал материалам с дефектами придают физико-химические процессы, происходящие в многокомпонентных материалах, таких как бетоны, волокнистые композиты и высокомолекулярные системы сложного состава. Понимание природы явлений, происходящих на границе раздела фаз и приводящих к появлению повреждённых зон, а также выявление ключевых причин, ответственных за феномен самовосстановления материалов в области повреждения, имеют важное фундаментальное значение и высокую актуальность. Большим вызовом является стыковка методов и подходов в физической химии, материаловедении и механике, позволяющих решать данные проблемы на разных уровнях, что само по себе является актуальной методологической задачей. Понимание структурных изменений, происходящих на атомно-молекулярном уровне, может обеспечить компьютерное моделирование, позволяющее сформировать объективные гипотезы и уточнить важную химическую информацию.

В последние годы в материаловедении началась эпоха разработок и использования синтетических материалов, одними из которых являются самовосстанавливающиеся материалы. Особен-

ностью таких систем является возвращение их структурной основы в исходное состояние после воздействия на них различных внешних нагрузок и напряжений [1]. Преимущество таких систем заключается в возможности их применения в качестве электроизоляционных и теплоизоляционных материалов с улучшенными механическими свойствами [2]. В настоящее время известно несколько подходов к созданию самовосстанавливающихся материалов, обладающих диэлектрическими и эластомерными свойствами. Например, полимер на основе полиметилвинилсилоксана с хорошей диэлектрической проницаемостью и самостоятельным восстановлением после деформации [3] был синтезирован в одну стадию. Другой исследовательской группой был описан [4] способ получения самовосстанавливающихся материалов на основе силиконовой губки, имеющей поры и пропитанной силиконовым маслом. При электрическом пробое или механическом повреждении материала масло заполняет пустоты в губке, восстанавливая структуру. Губка удерживает масло и обеспечивает стабильность системы. Также известны самовосстанавливающиеся полимеры, содержащие небольшое количество групп с ковалентно связанными фрагментами, несущими заряд. В работе [5] был представлен такой иономер, который в самых различных случаях проявлял свойства «самозалечивания». Кроме иономеров, хорошую восстанавливающую способность показывают и материалы, молекулы которых связаны друг с другом водородными связями [6, 7]. Так, каучуки, цепочки которых связаны водородными связями [8], показали хорошие результаты самовосстановления после растяжения до нескольких сотен процентов. При этом способность к самовосстановлению может сохраняться большое количество раз. Другим примером может служить супрамолекулярный полимерный композит [9], в который вводили оксид графена; эффект самовосстановления авторы также связывают с формированием нековалентных связей. Кроме вышперечисленного, существует объяснение этого эффекта за счет формирования π -стэкинга [10].

В целом можно сказать, что одним из способов применения технологии самовосстанавливающихся материалов является использование полимеров. Существуют полимеры на основе силиконов [11], которые сшиваются координационными комплексами. Такие материалы сочетают в себе высокую растяжимость, высокую диэлектрическую прочность и автономное самовосстановление. Одним из перспективных полимеров для создания самовосстанавливающихся материалов является полидиметилсилоксан (PDMS) [12, 13]. Было обнаружено [14], что материалы на основе ПДМС проявляют подходящие механические свойства, высокую подвижность цепей, которые и обеспечивают свойства самовосстановления. Одним из интересных типов этого полимера являются полидиметилсилоксаны с координационными сшивками различными металлами. Ранее исследовательской группой Бао [15] был получен первый металлполимерный комплекс на основе полидиметилсилоксана и солей железа (II) и цинка. Другая исследовательская группа разработала самовосстанавливающиеся материалы на основе полисилоксанов и солей никеля (II) [16], а позже [17] синтезировала металлполимерный комплекс с кобальтом (II). Теоретическое исследование электронных свойств комплекса *bis*(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II) ранее было проведено в газофазном молекулярном приближении [16].

Ранее было показано [18–20], что использование квантово-химических и молекулярно-динамических методов моделирования при сочетании с методами глобальной минимизации энергии кристаллической решетки служит низко затратным и мощным инструментом в предсказании свойств кристаллической структуры. Эффективным методом изучения механических откликов кристаллов на одноосные деформации показал себя виртуальный тест растяжения кристаллов, предложенный в работе [21], опирающийся на расчёты геометрии деформированной кристаллической ячейки с использованием программы CRYSTAL [22]. С его помощью были идентифицированы как хрупкие, эластичные или пластичные полиморфные модификации 4-бромфенил-4-бромбензоата, показано соответствие их свойств экспериментально наблюдаемым [23], а также объяснены различающиеся механические свойства трёх полиморфных модификаций 6-хлор-2,4-динитроанилина [24]. Также с помощью этого метода была проверена возможность восстановления исходной структуры кристалла при моделировании снятия фиксированной деформации [24]. Кроме того, тест растяжения позволяет различить эластическое и пластическое поведение кристаллов, что невозможно при расчёте статического тензора жёсткости.

В нашей работе были поставлены следующие задачи.

- Применить виртуальный тест растяжения для исследования механического поведения кристаллов дихлорида *bis*(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II).
- Проверить наличие признаков эластичности (способности восстановления структуры после нагрузки), пластичности и хрупкости при моделировании деформаций этого кристалла вдоль кристаллографических осей.
- Выявить особенности отклика координационных связей N...Ni...N и других нековалентных взаимодействий на внешние деформации, определяющие механическое поведение кристалла.

Экспериментальная часть

Для моделирования деформаций кристаллов дихлорида *bis*(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II) была использована кристаллическая структура с рефкодом KABRUE [16] из базы CSD, имеющая пространственную группу $P21/n$. Виртуальный тест растяжения кристаллической структуры проводился по следующему алгоритму. Для моделирования деформации растяжения мы взяли предварительно полностью оптимизированную (опция FULLOPT), равновесную структуру, увеличили один кристаллографический параметр на 1 Å и зафиксировали его при следующей оптимизации. После оптимизации величина этого параметра еще раз увеличивалась на 1 Å, и проводилась новая оптимизация структуры. Такую пошаговую операцию повторили десять раз, до удлинения кристалла по одной из осей на 10 Å. Применялся уровень расчёта HF3c/MINIX, то есть композитный метод Хартри – Фока с тремя полуэмпирическими поправками для слабых нековалентных взаимодействий атомов. Этот метод включает в себя расчёт полной энергии системы по Хартри – Фоку с оптимизированным под этот метод базисным набором MINIX, в программе CRYSTAL17 [22], со следующими поправками [25]. Во-первых, применяется поправка на дисперсионные взаимодействия Гримме по схеме коррекции D3, что позволяет более точно оценить энергию слабых взаимодействий. Во-вторых, это поправка ошибки суперпозиции базисного набора по схеме противовеса для пар атомов gCP, которая особенно хорошо уменьшает эту ошибку для небольших базисных наборов, таких как MINIX. В-третьих, это поправка SRB для устранения ошибки ближнего действия базисного набора, которая возникает при использовании небольших базисных наборов и завышает значения длины ковалентных связей. Для выявления нековалентных взаимодействий в исследуемой кристаллической структуре проводился квантово-топологический анализ электронной плотности с помощью модуля TOPOND [26] программы CRYSTAL17. Критерием наличия водородной или координационной связи между атомами здесь было наличие критической точки электронной плотности (3,-1) согласно [27], для которой определялась величина электронной плотности $\rho(r_{\text{бcp}})$. При поиске равновесной геометрии использовались опции CRYDEF и FIXDEF для фиксации определенной деформации кристалла по трём осям a, b, c, по-отдельности для каждой, при сохранении пространственной группы и операторов симметрии. Данные опции позволяют проводить оптимизацию координат атомов и параметров кристаллической ячейки, когда один из параметров сохраняется постоянным при оптимизации. После проведения теста растяжения строились зависимости изменения объёма и полной энергии кристаллографической ячейки от величины роста каждого параметра, с анализом изменения структурных особенностей полученных кристаллических форм.

Обсуждение результатов

В кристалле дихлорида *bis*(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II) (рефкод KABRUE [16] в базе CSD) 6 координационных связей Ni...N и Ni...O, которые образуют основание квадратной бипирамиды, атомы N находятся в её вершинах (рис. 1). Согласно квантово-топологическому анализу электронной плотности с помощью TOPOND [26], в кристаллической ячейке обнаружены 8 нековалентных связей, среди которых 6 водородных связей H...Cl и 2 водородные связи H...O. Данные о значениях $\rho(r_{\text{бcp}})$ для исследованных связей приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что самыми прочными являются координационные связи N...Ni...N и Ni...O, самыми слабыми являются водородные связи H...O.

Связи атома Ni в кристалле, согласно их поведению при растяжении, можно разделить на две подгруппы. К первой подгруппе относятся связи никеля с азотом, $N_1...Ni...N_2$, ориентация которых относительно близка к направлению оси **a**; ко второй – связи никеля с кислородом,

в частности связь Ni...O₁, направление которой наиболее близко к ориентации оси **b**, Ni...O₂, образующая наименьший угол с направлением оси **a**, Ni...O₃ и Ni...O₄, ориентация которых относительно близка к направлению оси **c**.

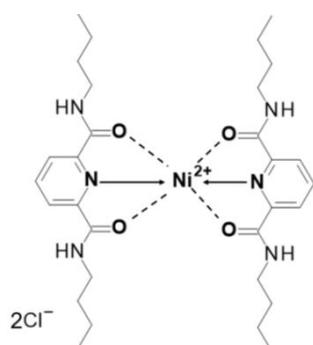


Рис. 1. Структурная формула дихлорида бис(2-N, 6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II)

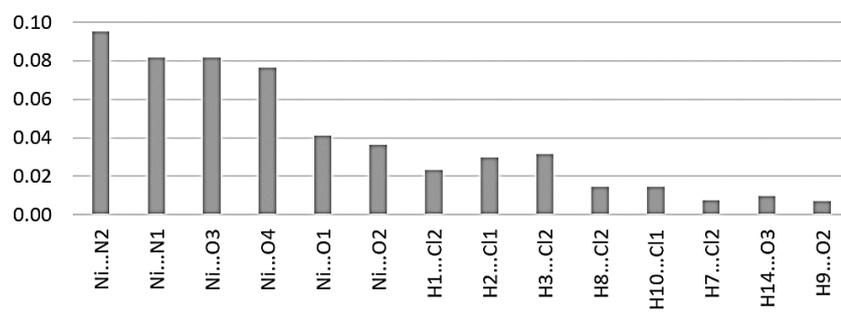


Рис. 2. Величина электронной плотности (ат. ед.) в критических точках (3,-1) для координационных и нековалентных связей

Виртуальный тест растяжения кристаллической формы вдоль кристаллографической оси **a** показал (рис. 3а) резкий рост изменения полной энергии структуры в расчёте на ячейку ΔE относительно энергии равновесной структуры, при растяжении на 3 Å. Затем в диапазоне растяжения 4...8 Å наблюдаются минимальные изменения энергии, что можно объяснить образованием трещины вдоль оси **b** вокруг позиции хлорид-аниона. Кроме того, при растяжении структуры на 5 Å образуется вторая трещина, вдоль оси **a**, которая зарастает при растяжении на 9 Å, и это отражается в резком понижении величины ΔE .

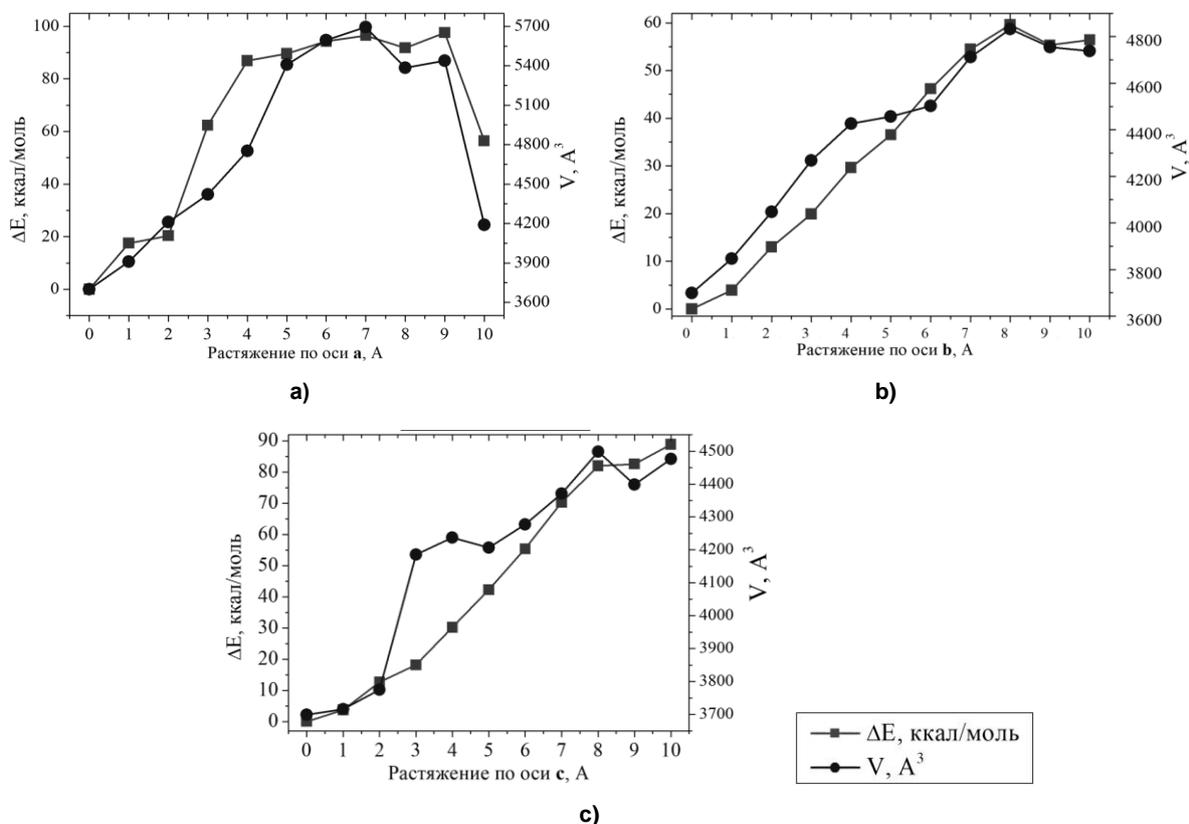


Рис. 3. Изменение энергии элементарной ячейки относительно равновесной структуры ΔE (ккал/моль) и объема элементарной ячейки V (Å³) при виртуальном тесте растяжения вдоль кристаллографических осей **a**, **b** и **c**

При растяжении вдоль оси **a** на первых шагах наблюдаются осцилляции длины среди обеих выделенных групп связей Ni...N и Ni...O (рис. 4а, б). Поскольку направление связей в фрагменте N₁...Ni...N₂ наиболее близко к направлению деформации, то для них характерны изменения длины с появлением локального максимума при растяжении структуры на 3 Å. Можно заметить, что поведение этих двух связей симбатно, но при растяжении на 1 Å длина Ni...N₂ изменяется больше (на 2,4 %), а при растяжении на 3 Å, наоборот, Ni...N₁ имеет большую амплитуду относительного изменения длины (на 4,3 %). Такое же поведение можно заметить и для изменения связей Ni...O₃ и Ni...O₄. Сначала атом Ni смещается в сторону O₃, затем наоборот, в сторону O₄. Заметим, что данные связи ориентированы ближе к направлению оси **c**, но несмотря на это, мы наблюдаем значительные осцилляции их длин при растяжении вдоль оси **a**. Более длинные связи Ni...O₁ и Ni...O₂, относящиеся ко второй подгруппе, имеют идентичное друг другу поведение при растяжении вдоль оси **a**. Поскольку направление связи Ni...O₂ близко к направлению деформации, то можно наблюдать немного большую амплитуду осцилляций, чем у связи Ni...O₁, направление которой близко к ориентации оси **b**. Что касается нековалентных связей, водородные связи H₃...Cl₂ (атом водорода принадлежит аминогруппе), H₈...Cl₂, H₉...O₂ (атомы водорода принадлежат пиридиновому циклу) увеличивают свою длину при растяжении структуры, несмотря на различную ориентацию по отношению к направлению оси деформации. По причине уменьшения трещины на последних шагах растяжения, нековалентные связи H₂...Cl₁, H₃...Cl₂ имеют длину меньшую, чем в равновесной структуре.

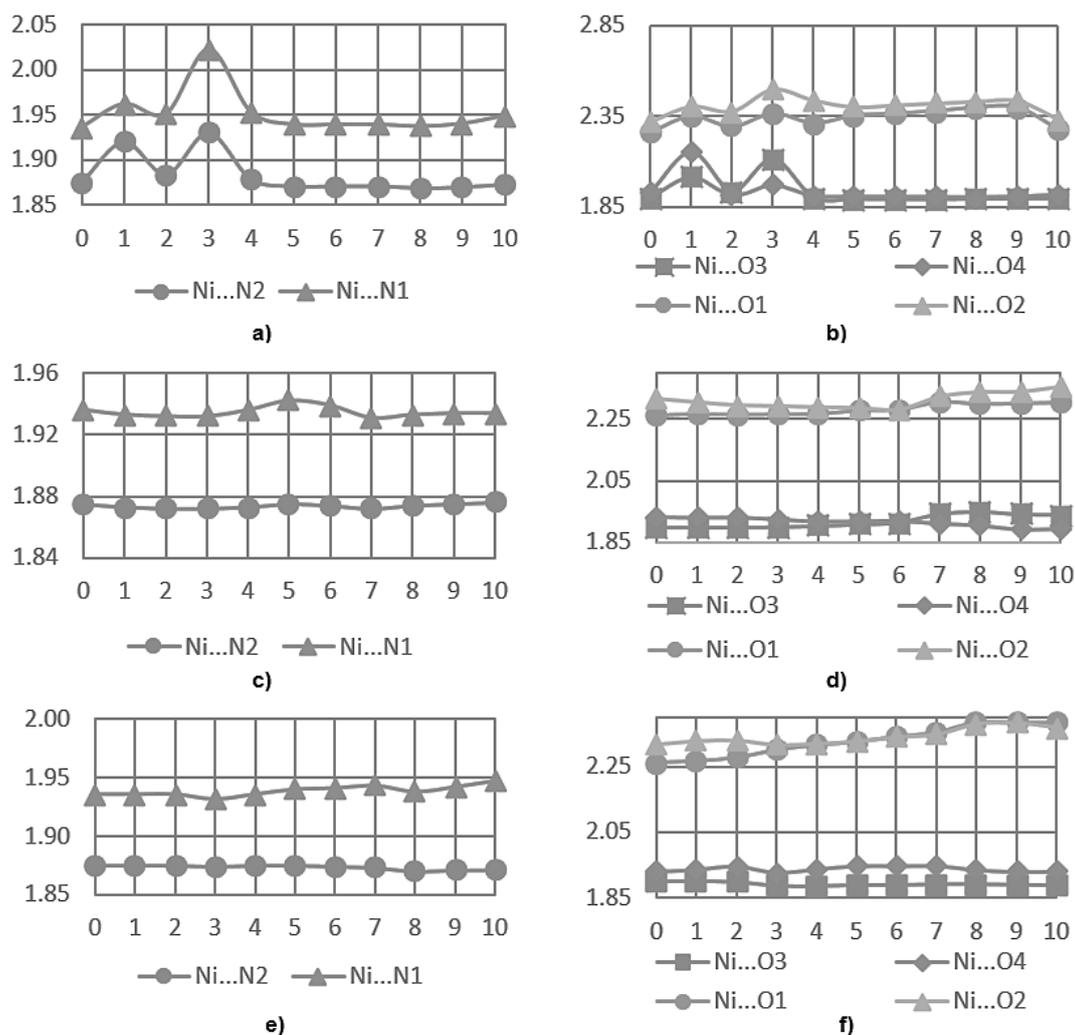


Рис. 4. Изменение длины связей (Å) при моделировании растягивающих деформаций кристалла: а) Ni...N вдоль оси а; б) Ni...O вдоль оси а; с) Ni...N вдоль оси б; д) Ni...O вдоль оси б; е) Ni...N вдоль оси с; ф) Ni...O вдоль оси с. По оси абсцисс – шаги растягивающих деформаций

При растяжении кристалла вдоль оси **b** можно заметить симбатное поведение как объема ячейки, V , так и изменения энергии, ΔE : обе величины растут (см. рис. 3b). При данном типе растяжения также происходит постепенное образование трещины вдоль оси **a**, что становится заметным при растяжении на 7 Å; при растяжении структуры на 7 Å вдоль оси **b** также образуется трещина. В данном случае при дальнейших шагах растяжения не происходит зарастания трещин, они не уменьшаются, а, наоборот, увеличиваются в своих размерах. При растяжении элементарной ячейки конформационное состояние большинства N-бутиламиновых фрагментов изменяется не сильно. Однако один из таких фрагментов существенно распрямляется за счет своего расположения рядом с формирующейся полостью, которая расширяется при растяжении вдоль осей **a** и **b** (рис. 5a). Это следует из анализа изменения двугранных углов N-бутильного фрагмента: в случае растяжения по осям **a** и **b** двугранный угол C(O)–N–C–C увеличился максимум на ~40 градусов, что говорит о распрямлении фрагмента. При растяжении вдоль оси **c** выпрямление N-бутильных фрагментов не обнаруживается, поскольку изменения двугранных углов малы и величины изменений менее 10 градусов. Эти наблюдения подтверждаются анализом двугранных углов между метиленовыми звеньями бутильных групп. Анализ изменения при растяжении ячейки расстояний от атома азота до атома углерода концевой метильной группы N-бутиламиновых фрагментов подтвердил, что это расстояние заметно изменяется также только для одного из них, расстояние при растяжении вдоль оси **b** увеличилось максимум на 26 %, что говорит о возможном распрямлении фрагмента. При растяжении вдоль оси **c** такого распрямления не наблюдается, поскольку расстояние увеличивается менее чем на 1 %.

При растяжении вдоль оси **b** для связей Ni...N₁ и Ni...N₂ наблюдаются минимальные изменения длины (см. рис. 4с), поскольку их направление максимально отклонено от направления оси деформации. Аналогичное поведение можно заметить и для связей Ni...O₃ и Ni...O₄ по этой же причине. По-другому ведут себя связи Ni...O₁ и Ni...O₂. Мы наблюдаем минимальные изменения длины на шагах растяжения до 6 Å. Затем эти связи проявляют различное поведение: связь Ni...O₃ удлиняется и ослабевает, а связь Ni...O₄, наоборот, укорачивается, усиливаясь. Однако при этом октаэдр по грани O₃...Ni...O₄ не изменяется, что можно связать со смещением атома никеля (рис. 5b). Водородные связи при растяжении удлиняются, а связь H₁₄...O₃ перестает существовать при очень большом растяжении на 8 Å, что вызывает образование трещины.

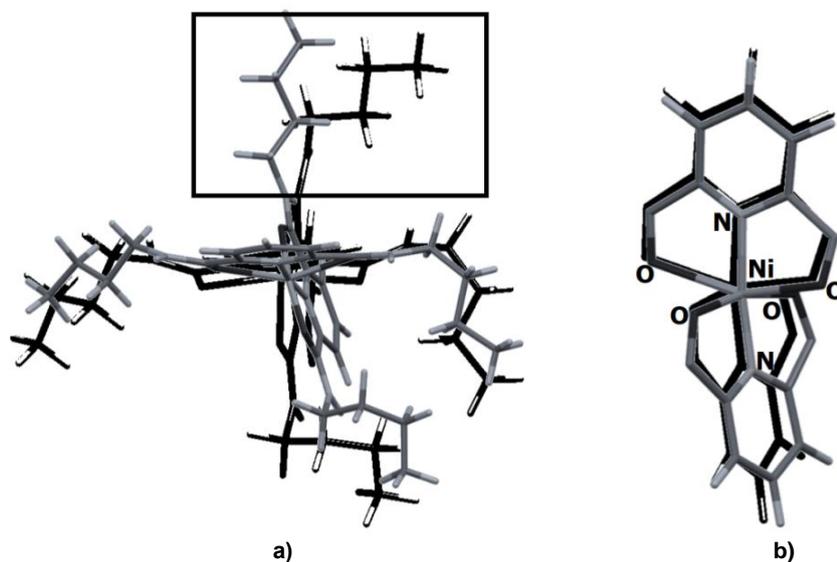


Рис. 5. Смещение молекул в кристалле относительно равновесной структуры (чёрный) при растяжении на 7 Å (серый): а) распрямление N-бутильного фрагмента при растяжении вдоль оси **b** (на рисунке выделен); б) изменение комплекса Ni при растяжении вдоль оси **b**

При растяжении кристалла вдоль оси **c** наблюдаются различные тренды изменения объема и энергии ячейки (см. рис. 3с). В то время как изменение энергии ΔE монотонно возрастает, тренд объема проявляет различные осцилляции. Такое поведение можно связать с постепенным образованием пустоты, переходящей в трещину, в месте нахождения ионов хлорида в кристалле. При

растяжении структуры на 3 Å эта полость резко увеличивается в размерах, а затем рост происходит более монотонно. При растяжении на 8 Å хлорид-анионы достаточно далеко отходят друг от друга, увеличивая объём трещины.

При растяжении вдоль оси *c* связи Ni...N₁ и Ni...N₂ так же, как и при растяжении вдоль оси *b*, изменяются незначительно (см. рис. 4е), что можно связать с большим углом между этими связями и осью деформации. Стоит отметить, что поведение связей Ni...O₃ и Ni...O₄: несмотря на их ориентацию, близкую к направлению оси *c*, длина Ni...O₃ и Ni...O₄ практически не изменяется.

Отличное поведение при таком же растяжении проявляет вторая подгруппа связей: связи Ni...O₁ и Ni...O₂ удлиняются, при этом и грань октаэдра вдоль данных связей увеличивается. При растяжении на 8 Å хлорид-анионы достаточно далеко отходят друг от друга, расширяя место для трещины. Поэтому такие связи, как H₂...Cl₁ и H₉...O₂, перестают наблюдаться при увеличении деформации, поскольку ориентация данных связей наиболее близка к оси деформации. Кроме того, связевые пути H₇...Cl₂ и H₁₄...O₃ также перестают наблюдаться, несмотря на то, что эти взаимодействия не ориентированы вдоль направления растяжения. Такое поведение, возможно, связано с тем, что образуется полость, которая впоследствии переходит в трещину.

Выводы

По результатам анализа геометрических параметров и квантово-топологических характеристик электронной плотности, можно сделать следующие выводы о влиянии растягивающих деформаций на координационные связи атома Ni в кристалле дихлорида бис(2-N,6-N-дибутилпиридин-2,6-дикарбоксамид)-никеля (II).

Во-первых, координационные связи N...Ni...N и Ni...O претерпевают незначительные изменения в диапазоне приложенных деформаций вплоть до невероятно высоких растяжений ячейки на 10 Å вдоль каждой оси, специально смоделированных с большим запасом. На конечных шагах растяжения наблюдается образование полостей или трещин, при этом N-бутильные фрагменты остаются без изменений, кроме одного, расположенного рядом с формирующейся трещиной. На последних шагах координационное ядро пиридиндикарбоксамидного комплекса Ni(II) также остается в малоизмененном состоянии относительно равновесной структуры. Связи N...Ni...N наибольшим образом претерпевают изменения при растяжении вдоль оси *a*, что согласуется с тем, что направление данных связей близко к направлению оси деформации. Однако такие деформации ячейки не вызывают значимых изменений координационного ядра в целом, а максимальное относительное изменение длины связей составляет всего 4,3 %. Поэтому данные изменения можно отнести к незначительным для возможности разрушения комплекса.

Во-вторых, небольшие изменения связей Ni...O внутри комплекса происходят на первых шагах растяжения, до 3–5 Å. При этом, несмотря на разную ориентацию этих связей, они изменяются при деформации по всем осям, в особенности при растяжении вдоль оси *a*, которая ориентирована скорее ортогонально к ним. При этом изменение длины связей Ni...O часто происходит за счет смещения позиции атома Ni, основание бипирамиды и суммарные расстояния O₁...Ni...O₂ и O₃...Ni...O₄ изменяются мало, максимальное относительное изменение составило 5,4 %.

В-третьих, можно отметить, что растяжение кристалла вдоль осей элементарной ячейки приводит к образованию полостей и трещин безотносительно выбора оси растяжения, в основном в областях расположения хлорид-анионов, что указывает на проявление скорее хрупких, чем эластичных свойств кристалла пиридиндикарбоксамидного комплекса никеля.

Список источников

1. Utrera-Barrios S., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A. et al. // Mater. Horiz. 2020. V. 7. P. 2882. DOI: 10.1039/D0MH00535E.
2. Song T., Jiang B., Li Y. et al. // ES Mater. Manuf. 2021. V. 14. P. 1. DOI: 10.30919/esmm5f465.
3. Dünki S.J., Ko Y.S., Nüesch F.A. et al. // Adv. Funct. Materials. 2015. V. 15, No. 16. P. 2467. DOI: 10.1002/adfm.201500077.
4. Hunt S., McKay T.G., Anderson I.A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104, No. 11. P. 113701. DOI: 10.1063/1.4869294.
5. Varley R.J., van der Zwaag S. // Acta Mater. 2008. V. 56, No. 19. P. 5737. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.08.008.

6. Zhang A., Yang L., Lin L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129, No. 5. P. 2435. DOI: 10.1002/app.38832.
7. Tazawa S., Shimojima A., Maeda T. et al // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135, No. 24. P. 45419. DOI: 10.1002/app.45419.
8. Cordier P., Tournilhac F., Soulie-Ziakovic C. et al. // *Nature*. 2008. V. 451, No. 19. P. 977. DOI: 10.1038/nature06669.
9. Gadwai I. // *Macromol.* 2020. V. 1, No. 1. P. 18. DOI: 10.3390/macromol1010003.
10. Burattini S., Greenland B.M., Merino D.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132, No. 34. P. 12051. DOI: 10.1021/ja104446r.
11. Li C.-H., Wang Ch., Keplinger C. et al. // *Nat. Chem.* 2016. V. 8, No. 6. P. 618. DOI: 10.1038/nchem.2492.
12. Cazacu M., Dascalu M., Stiubiani G.-T. et al. // *Rev. Chem. Eng.* 2022. V. 39, No. 6. P. 941. DOI: 10.1515/revce-2021-0089.
13. Miroshnichenko A.S. Neplockh V., Mukhin I.S. et al. // *Materials*. 2022. V. 15, No. 24. P. 8731. DOI: 10.3390/ma15248731.
14. Deriabin K.V., Filippova S.S., Islamova R.M. // *Boimimetics*. 2023. V. 8, No. 3. P. 286. DOI: 10.3390/biomimetics8030286.
15. Rao Y.-L., Chortos A., Pfattner R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138, No. 18. P. 6020. DOI: 10.1021/jacs.6b02428.
16. Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O. et al. // *Polymer*. 2020. V. 212. P. 123119. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123119.
17. Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40, No. 15. P. 2750. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00392.
18. Reilly A.M., Cooper R.I., Adjiman C.S. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 2016. V. 72, No. 4. P. 439. DOI: 10.1107/S2052520616007447.
19. Bardwell D.A., Adjiman C.S., Arnautova Y.A. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 2011. V. 67, No. 6. P. 535. DOI: 10.1107/S0108768111042868.
20. Pejov L., Panda M.L., Moriwaki T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139, No. 6. P. 2318. DOI: 10.1021/jacs.6b11212.
21. Masunov A.E., Wiratmo M., Dyakov A.A. et al // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20, No. 9. P. 6093. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00798.
22. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8, No. 4. P. 1360. DOI: 10.1002/wcms.1360.
23. Masunov A.E., Wiratmo M., Dyakov A.A. et al // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. P. 4546. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00449.
24. Matveichuk Y.V., Yurchenko A.S., Masunov A.E. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. P. 6472. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00692.
25. Sure R., Grimme S. // *J. Comput. Chem.* 2013. V. 34, No. 19. P. 1672. DOI: 10.1002/jcc.23317.
26. Gatti C., Casassa S. TOPOND14 User's Manual. Milano: CNR-ISTM of Milano, 2013. 53 p.
27. Bader R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford: Clarendon Press, 1994. 438 p.

Юрченко Артём Сергеевич – лаборант-исследователь НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: yourchenko10@mail.ru.

Матвейчук Юрий Васильевич – кандидат химических наук, научный сотрудник НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: matveichukyv@susu.ru

Барташевич Екатерина Владимировна – доктор химических наук, профессор, заведующий НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: bartashevichev@susu.ru

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2023 г.

The article was submitted 8 December 2023.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ

И.Н. Вихарева[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Благодаря своей универсальности, низкой стоимости и относительной безопасности для окружающей среды поливинилхлорид относится к наиболее широко используемой группе термопластов. Ключевым методом при производстве композитов на основе поливинилхлорида является введение добавок, улучшающих необходимые характеристики. Расширение сфер применения полимерных материалов приводит к разработке композитов повышенной термостабильности. Достижение данной цели с помощью фосфорсодержащих и галогенсодержащих добавок не всегда оправданно и возможно. Минеральные наполнители не теряют своей актуальности при производстве композитов повышенной термостабильности. Устойчивое развитие способствует необходимости принятия определенных разумных решений для обеспечения безопасности нашей планеты, одним из которых является привлечение отходов в круговорот производства. Основным фактором при использовании наполнителей является обеспечение равномерного распределения частиц, что достигается среди прочего уменьшением размера частиц наполнителя. В работе показана потенциальная возможность использования вермикулита и яичной скорлупы в качестве наполнителей для полимеров повышенной термостабильности. Составлены рецептуры ПВХ композиций с содержанием исследуемых наполнителей. Изучен синергизм действия данных добавок на термоаналитические характеристики ПВХ композиций. Определено совместное влияние на реологию композитов с их содержанием.

Ключевые слова: наполнитель, поливинилхлорид, полимер, термостабильность, реология

Для цитирования: Вихарева И.Н. Формирование полимерных материалов повышенной термостабильности // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 136–147. DOI: 10.14529/chem240216

Original article
DOI: 10.14529/chem240216

FORMATION OF POLYMER MATERIALS WITH INCREASED THERMAL STABILITY

I.N. Vikhareva[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Due to its versatility, low cost and relative environmental safety, polyvinyl chloride belongs to the most widely used group of thermoplastics. The key method in the production of composites based on polyvinyl chloride is the introduction of additives that improve the required characteristics. The expansion of the scope of polymeric materials leads to the development of composites with increased thermal stability. Achieving this goal with the help of phosphorus-containing and halogen-containing additives is not always justified and possible. Mineral fillers do not lose their relevance in the production of composites with increased thermal stability. Sustainable development contributes to the need for certain reasonable decisions to ensure the safety of our planet. One of these is the involvement of waste in the production cycle. The main factor in using fillers is to ensure a uniform distribution of particles, which is achieved by reducing the particle size of a filler, among other things. The paper shows the potential use of vermiculite and eggshell as fillers for polymers with increased thermal stability.

© Вихарева И.Н., 2024.

Formulations of PVC compositions containing the listed fillers have been compiled. The synergism of the effect of these additives on the thermoanalytical characteristics of PVC compositions has been studied. Their joint influence of compounds with their content on the rheology has been determined.

Keywords: filler, polyvinyl chloride, polymer, thermal stability, rheology

For citation: Vikhareva I.N. Formation of polymer materials with increased thermal stability. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):136–147. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240216

Введение

Современные технологические решения позволяют использовать различные полимерные композиционные материалы во многих областях промышленности и жизнедеятельности человека. Основная причина заключается в возможности адаптации требований каждого конкретного применения с помощью различных факторов, таких как тип полимера, наполнитель, состав и условия обработки. Известно, что свойства полимерного материала улучшаются при введении некоторого количества наполнителя. Основной целью, которая преследуется при наполнении полимеров, является снижение себестоимости изделий на их основе. В целом комплекс свойств наполненных полимеров определяется совместным действием ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются: природа полимера и наполнителя, концентрация наполнителя, форма и размер частиц наполнителя, взаимное расположение частиц наполнителя и изменение их локальной плотности по объему образца.

Поливинилхлорид относится к часто используемым полимерам при создании композитов из-за его ценных свойств, таких как сравнительно низкая стоимость, широкие возможности обработки и модификации характеристик. Производство и применение этого полимера во всем мире постоянно растет [1, 2].

Разработка новых полимерных композиций в крупносерийном производстве, характеризующихся пониженным воздействием на окружающую среду и снижением себестоимости материала, требует поиска решений, основанных на снижении содержания полимера в структуре композитов и использовании наполнителей из природных источников. В этом направлении в литературе описаны исследования и внедрение различных наполнителей как на основе неорганических материалов, так и наполнителей растительного происхождения [3–6]. Наполнитель в полимерной матрице обеспечивает основные конструктивные и функциональные свойства композиционного материала. Поэтому основным требованием при выборе наполнителя является соответствие его свойств целевому назначению композиционного материала. За счет наполнителей полимерные композиционные материалы могут конкурировать в большинстве сфер человеческой деятельности с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл [7, 8].

В настоящее время на рынке представлен широкий ассортимент наполнителей [9]. Для производства композиционного материала наполнителями могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. Тем не менее, наполнители на минеральной основе по-прежнему остаются наиболее востребованными добавками, поскольку они недороги и распространены в природе [10]. Среди наполнителей естественного происхождения наиболее используемые – мел, каолин, тальк [11, 12]. Известняковые минералы активно используют в качестве наполнителей полимерных материалов. Они обладают хорошим сцеплением с органическим вяжущим.

Яичная скорлупа в основном состоит из карбоната кальция. Ежегодно во всем мире производится несколько миллионов тонн отходов яичной скорлупы, а значительных применений им не найдено [13–15]. Утилизация отходов яичной скорлупы в основном представлена следующими методами: 26,6 % в качестве удобрения, 21,1 % в качестве ингредиентов корма для животных, 26,3% выбрасывается на муниципальные свалки и 15,8 % используется другими способами [16]. Отходы скорлупы в большом количестве негативно влияют на окружающую среду, потому что прикрепленная к ней мембрана привлекает паразитов. Яичная скорлупа вместе с богатой белком мембраной бесполезна. При разделении оба продукта находят множество применений [17–21]. Использование яичной скорлупы в качестве сырья встречается в пищевых добавках, косметике,

композитах биоматериалов и удобрении почвы [22]. В последнее время появился интерес к использованию отходов яичной скорлупы в строительных материалах.

В целях устойчивого развития и решения экологически важной проблемы разработка направлений использования яичной скорлупы крайне актуальна. Одним из таких применений можно выделить создание полимерных композиционных материалов.

С другой стороны, при использовании дисперсных наполнителей повышение механических свойств наполненных полимеров связано со структурированием системы. В области высоких концентраций дисперсных наполнителей происходит формирование сплошной коагуляционной структуры, причем частицы наполнителя оказываются окружены оболочкой из частично ориентированного полимера [23]. В связи со структурированием наполненных композитов важное значение имеет равномерное распределение наполнителя по всему объему материала. С этой целью часто прибегают к введению лубрикантов, например, солей сложных эфиров длинноцепочечных одноосновных карбоновых кислот [24]. Очевидно, что решающее значение имеет концентрация наполнителя. Как правило, с увеличением концентрации наполнителя возрастает теплостойкость, огнестойкость, жесткость, твердость получаемого композита. Увеличение концентрации дисперсного наполнителя приводит к снижению анизотропии механических свойств результирующего полимерного композита [25]. Введение обычных наполнителей сопровождается увеличением температуры хрупкости композита, снижением ударной прочности и ростом вязкости расплава. В связи с этим задача поиска новых типов наполнителей, улучшающих механические свойства и минимизирующих перечисленные недостатки, задает вектор исследований в этой области несколько последних десятилетий.

Минеральные слоистые алюмосиликаты относятся к категории одних из наиболее перспективных наполнителей для полимерных композитов. Полимеры, наполненные слоистыми алюмосиликатами, нашли применение в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении и космической отрасли, в производстве труб [26]. Введение слоистых алюмосиликатов в полимерные композиции позволяет в ряде случаев повысить механические свойства за счет увеличения ударной прочности. Кроме того, значительно возрастает химическая стойкость и огнестойкость получаемых материалов [27].

Вследствие своей структуры слоистые силикаты влияют на процесс горения полимеров следующим образом: при пиролизе молекулы полимера в межслоевом пространстве минерала образуют газообразные продукты с последующим вспучиванием и образованием твердой пены, которая играет роль изолятора от тепла и кислорода [28]. Кроме того, часть газообразных продуктов в слоях приводит к образованию кокса (эффект клетки Франка – Рабиновича). Сочетание этих факторов обуславливает синергетический эффект и снижает горючесть, что позволяет использовать меньше антипиренов и положительно влияет на сохранение свойств полимерных композиционных материалов [28]. Таким образом, под действием подобных наполнителей происходит одновременное вспенивание и карбонизация полимера в процессе горения, что способствует эффективной защите от пламени и снижению угрозы возникновения пожара [29]. Благодаря хорошей дисперсии и ориентации частиц слоистых силикатов существенно улучшается газонепроницаемость и огнестойкость полимерных композиционных материалов.

Среди слоистых наполнителей вермикулит в составе полимерных композиционных систем начал использоваться лишь в последние годы, однако привлек внимание исследователей своей своеобразной структурой и свойствами, которые удачно модифицируют композит, обеспечивая высокие механические и эксплуатационные показатели. Вермикулит представляет собой природную слоистую глину [30], отличающуюся высокой катионообменной способностью, химической и механической стабильностью, большой площадью поверхности, низкой стоимостью, а также безвредностью для окружающей среды [31]. Неорганический минерал является идеальным наполнителем для изготовления органо-неорганических композитов с превосходными механическими и газонепроницаемыми свойствами. Из вермикулита изготавливают теплоизоляционные материалы, звукопоглощающие изделия, в том числе для авиации и автомобилестроения, декоративные штукатурные растворы, лёгкие бетоны. Помимо этого, его применяют в качестве наполнителя при изготовлении обоев, резин, пластмасс, красок, в производстве антифрикционных материалов. Используют как адсорбент газообразных и жидких промышленных отходов.

К достоинствам вермикулита можно отнести эластичность его структуры в сравнении с аналогичными материалами. Так, используемый для теплоизоляции перлит крайне хрупок и разрушается даже при транспортировке. Эластичность вермикулита позволяет производить из него тепло- и огнезащитные материалы методом прессования. Вермикулит используется в составе огнезащитных покрытий, а также как термоизоляционный наполнитель огнестойких дверей, наполнитель тепло- и звукоизоляционных строительных смесей.

Вермикулит известен своими огнезащитными свойствами [32]. Благодаря своим термостойким характеристикам используется в огнестойких полипропиленовых композитах. Вермикулит также используется в качестве армирующего материала для изготовления полимерных нанокompозитов. При включении в полиуретаны данный наполнитель улучшает прочность на растяжение и изгиб. Авторы работы [33] использовали его для улучшения газобарьерных свойств бутилкаучуковых покрытий.

Высокая огнестойкость вермикулита позволяет разрабатывать вспучивающиеся огнезащитные покрытия. Наиболее перспективными являются вспучивающиеся покрытия, обладающие огнезащитными и температуростойкими свойствами при действии огня.

Недавние исследования показали, что эффективная модификация полимеров часто достигается за счет синергизма между несколькими вводимыми в них добавками и, в частности, наполнителями. Эта закономерность успешно используется для получения сложных систем. В опубликованных работах показано, что одновременное использование нескольких неорганических наполнителей разной химической природы может оказывать благотворное влияние на общую термостабильность полимерных композитов. В таких случаях повышение эффективности порошковых наполнителей в композиции основано не только на уменьшении количества полимера. Дополнительные преимущества могут быть связаны с барьерными эффектами по отношению к свободным радикалам благодаря наличию термостабильных наполнителей с пластинчатой структурой, таких как расслоенные алюмосиликаты [34]. В связи с этим исследование синергизма действия наполнителей различной химической природы, то есть карбонатсодержащей добавки и алюмосиликатного соединения, является перспективным подходом к созданию композитов повышенной термостабильности.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве матрицы использовали промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставляемый АО «Башкирская содовая компания Каустик» (Стерлитамак, Россия). Он характеризуется константой Фикентчера в интервале 58–70. Пластификатор диизонилфталат (ДИНФ), поставляемый АО «Камтэкс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основные характеристики: кислотное число (мгКОН/г) $\leq 0,05$, содержание эфира (%) $\geq 99,5$, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 195 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Baerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальция стеариновокислый (CaSt) был произведен компанией «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в пределах 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в пределах 9,0–10,5. Введенный наполнитель представляет собой вспученный вермикулит, полученный от ООО «ВТМ» (Кыштым, Россия). Фракция 0–1 мм, плотность – 200 кг/м³, влажность – не более 3 %. Яичная скорлупа получена от ЗАО РУЗОВО (Рузаевка, Россия), основные характеристики: фракция – 250 мкр, массовая доля сухого вещества (%) – не менее 99,5, содержания кальция (%) – не менее 35,0, содержание фосфора (мг/100) – не менее 200. В сухой яичной скорлупе содержится около 94 % углекислых солей кальция, 1,3 % магния, 1,7 % фосфатов, 3 % органических веществ.

Подготовка образцов

Перед компаундированием наполнители измельчали с помощью шаровой мельницы. Ситовой отбор выделял искомую фракцию. Отобранный размер частиц – менее 200 мкм. Затем наполнители прокачивали в течение 12 ч при 700 $^{\circ}\text{C}$. Полученный порошок сушили в течение 8 ч при 105 $^{\circ}\text{C}$. Составы смешивали обычным образом. Рецептúra исследуемых композиций приведена в следующих частях рукописи.

Методы

Определение термической стабильности образцов

Определение термостабильности полимерных композиций на основе поливинилхлорида проводили на приборе термического анализа TGA/DSC-1 (Mettler Toledo, Швейцария), который представляет совмещенный прибор термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Диапазон температур прибора составляет 25–1100 °С. Максимальный объем исследуемого образца не превышает 900 мкл. Максимальная скорость нагрева образца составляет 150 К/мин. Скорость охлаждения прибора – 20 К/мин. Погрешность измерения $\pm 0,3$ К.

Измерения термостабильности образцов осуществляли в интервале температур от 25 до 500 °С в среде воздуха. Измерения были проведены в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева, составляющей 5 град/мин. Масса образца, взятого для измерений, составляла 5–10 мг. Для исследования использовали тигли объемом 100 мкл из оксида алюминия.

Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластомере ИИРТ-АМ. Значение ПТР соответствует массе полимерной композиции в граммах, вытекающей из капилляра (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2,09 мм) прибора за 10 мин при определенной температуре и давлении. Измерения ПТР композиций проводили в интервале температур 170–200 °С при нагрузке 49 Н. В нагретый до заданной температуры прибор вносили 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции, выдерживали ее под давлением в течение 5 мин, затем открывали капилляр, осуществляя истечение расплава композиции.

Для измерения параметра ПТР применяли не менее пяти экструдированных отрезков композита, отсеченных через определенные равные интервалы времени. Масса полученных экструдированных отрезков с погрешностью не более 0,0001 г измерялась после их охлаждения. Значение параметра ПТР (г/10 мин) вычисляли по формуле (1):

$$\text{ПТР}_{\text{Т,Р}} = m \cdot 600 / t, \quad (1)$$

где Т – температура при испытании, °С; Р – прикладываемая нагрузка, Н (кгс); m – средняя масса экструдированных отрезков, г; t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с.

Обсуждение результатов

Основными свойствами для оценки наполнителей являются: форма частиц, гранулометрический состав (дисперсность и полидисперсность), удельная поверхность, пористость, насыпная и истинная плотности, максимальная объемная доля (g_{max}), рН поверхности.

Известно, что с уменьшением определяющего геометрического размера частиц дисперсной фазы прочность наполненных полимеров возрастает. Приросту механических свойств наполненных полимерных материалов способствует и высокий коэффициент формы частиц наполнителя. Хотя отмеченные закономерности типичны для полимеров, наполненных дисперсными наполнителями, они не исчерпывают всего многообразия влияния размера и формы наполнителя на механические свойства результирующего композита. Гранулометрический состав – это размеры частиц (дисперсность) и распределение по размерам (полидисперсность). Оптимальным считается наполнитель с размерами частиц от 70 до 400 мкм. По этой причине выбранные вещества для использования в качестве наполнителей были подготовлены путем измельчения по методике, описанной выше. Полученный размер частиц наполнителей составил $8 \cdot 10^{-5}$ м (рис. 1). Снимок сделан на оптическом микроскопе Nikon SMZ1500 (Токио, Япония), увеличение $\times 11$.

Далее был проведен термоанализ подготовленных наполнителей методом термогравиметрии (табл. 1).

Результаты эксперимента показали, что термическая стабильность вермикулита достаточно высока: масса исследуемого образца в результате экспериментального нагрева до 500 °С остается практически без изменений. Остаток при 500 °С составляет 97 %. Незначительная потеря массы при температуре около 100 °С характерна для этого минерала и соответствует потере физоорбированных молекул воды. Результаты свидетельствуют о том, что исследованный минерал устойчив к повышению температуры в исследованном интервале температур. Таким образом, можно предположить, что введение минерального наполнителя вермикулит в полимерный композици-

онный материал окажет положительное влияние на термические свойства получаемых композиций, защищая полимерную матрицу от воздействия высоких температур.

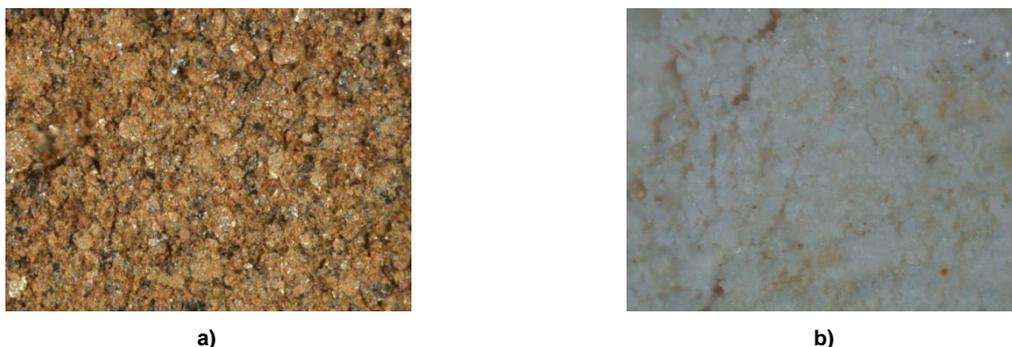


Рис. 1. Наполнители с размером частиц $8 \cdot 10^{-5}$ м: а – вермикулит, б – яичная скорлупа

Результаты ТГ-анализа наполнителей

Таблица 1

Образец	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Остаток при $500 ^\circ\text{C}$, %
Вермикулит	36,7	188	96,8
Яичная скорлупа	35,8	186	97,0

Анализ термограмм образца яичной скорлупы показал высокую термическую стабильность выбранного наполнителя: масса исследуемого образца в результате экспериментального нагрева до $500 ^\circ\text{C}$ остается практически без изменений. Первый пик на кривой ТГ в интервале $25\text{--}105 ^\circ\text{C}$ с минимальными потерями (0,5 %) связан с испарениями молекул воды. Второй пик в интервале $105\text{--}510 ^\circ\text{C}$, при котором наблюдаются максимальные потери (2,5 %), связан с превращением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaO . Остаток составляет 97 %.

Для оценки влияния наполнителей на термоаналитические характеристики ПВХ-композиций с их содержанием были получены композиции 1–3 (масс. ч.) (табл. 2). В качестве образца сравнения использовали ненаполненную композицию 1.

Композиции

Таблица 2

№ композиции	Состав композиции, масс. ч.
1	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, ТОСС – 1, CaSt – 0,5
2	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, вермикулит – 10, ТОСС – 1, CaSt – 0,5
3	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, яичная скорлупа – 10, ТОСС – 1, CaSt – 0,5

Полученные термогравиметрические кривые процесса термодеструкции ПВХ композиций приведены на рис. 2, 3.

Результаты анализа (табл. 3) показали, что исследованные добавки в составе ПВХ-композиции в указанном количестве не способствуют снижению термостабильности состава в сравнении с аналогичной ненаполненной композицией. Незначительное снижение температуры начала разложения пластификатов с наполнителями, вероятно, связано с процессами, протекающими в составе наполнителей: в данном случае с испарением молекул воды.

Представленные данные показывают, что ненаполненный поливинилхлорид полностью разлагается до $360 ^\circ\text{C}$. Причем полимер разлагается в одну стадию, чему соответствует пик на термограмме ТГА с максимумом при $t = 301 ^\circ\text{C}$. Композиты с содержанием наполнителей проявляют двухстадийную термодеструкцию: первый пик на термограммах ТГА соответствует разложению ПВХ, второй максимум на кривых ТГА соответствует разложению оставшейся органической части композиции.

Первичная потеря массы композита с вермикулитом (рис. 2) на 66 % происходит в температурном интервале $186\text{--}361 ^\circ\text{C}$. Дальнейшая потеря массы на 28 % – в температурном интервале $361\text{--}498 ^\circ\text{C}$. Неорганическая часть в тигле остается в количестве 6 %, что полностью соответствует количеству введенного наполнителя.

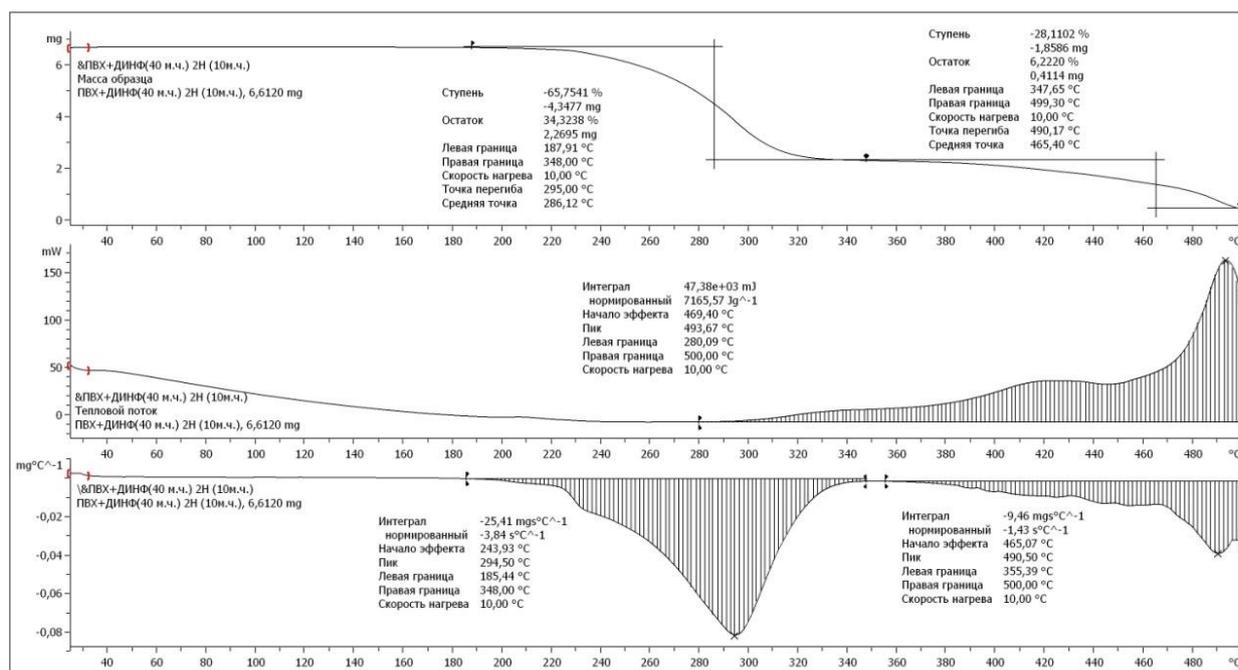


Рис. 2. ТГА-термограмма ПВХ-композиции с вермикулитом

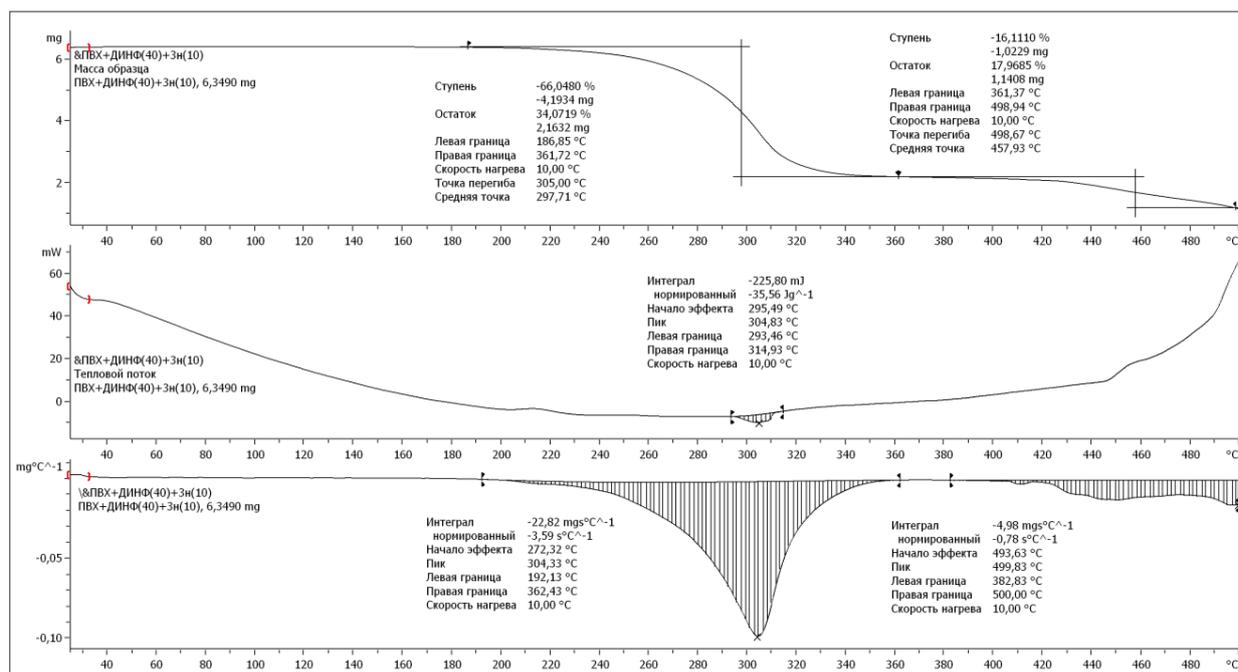


Рис. 3. ТГА-термограмма ПВХ-композиции с яичной скорлупой

Таблица 3

Результаты ТГ анализа ПВХ-композиций

Образец	T _н , °C	T _{max} на ДСК, °C	T _{max} на ДТГ, °C		Δm при 200 °C, %	Остаток при 500 °C, %
			1	2		
1	199	494,5	301,0	493,0	0	4,8
2	188	493,7	294,5	490,5	0,13	6,22
3	201	> 500	304,3	499,8	0,1	17,97

Первичная потеря массы композита с яичной скорлупой (см. рис. 3) на 66 % происходит в температурном интервале 187–362 °C. Дальнейшая потеря массы на 16 % – в температурном ин-

тервале 362–499 °С. В конце эксперимента в тигле остается кокс в количестве 18 %, что превышает количество введенного наполнителя (6,7 %).

Полученные результаты показывают, что термодеструктивные процессы в ПВХ-композиции с содержанием яичной скорлупы наблюдаются при более высоких температурах в сравнении с ненаполненным поливинилхлоридом и композицией с вермикулитом. Для композита с содержанием исследуемого наполнителя наблюдается увеличение величины коксового остатка и повышение термостойкости материала, что указывает на эффективность его использования.

Таким образом, использование данных наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении не приводит к снижению термостабильности разработанных ПВХ-композиций. Напротив, введение в рецептуру композита наполнителя яичной скорлупы способствует улучшению термоаналитических характеристик компаунда.

Одним из наиболее важных технологических свойств полимерных материалов, учитываемых при выборе метода переработки получаемых компаундов, является показатель текучести расплава. Обычно добавление армирующего материала в полимерную матрицу увеличивает вязкость расплава, что косвенно снижает показатель текучести расплава. Для оценки реологических характеристик разработанных ПВХ-композиций с содержанием исследуемых наполнителей использовали показатель текучести расплава (ПТР) полимера. Исследования проводили на приборе ИИРТ-АМ в интервале температур от 195 до 210 °С. Состав исследуемых композиций приведен в табл. 2. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 4).

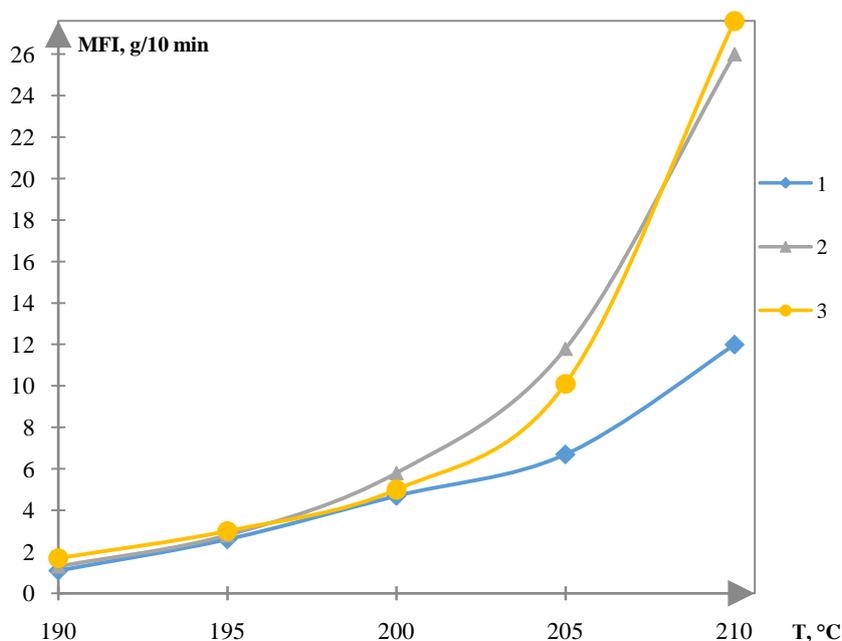


Рис. 4. Зависимость ПТР ПВХ-композиций от температуры

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры текучесть расплава ПВХ-композиции с содержанием исследуемых наполнителей возрастает, причем эта зависимость близка к экспоненциальной (см. рис. 4).

Использование наполнителей в составе ПВХ-композиций в указанном соотношении не приводит к снижению текучести полимерного расплава по сравнению с аналогичной композицией без наполнителя (см. рис. 4, кривая 1). Напротив, при введении в рецептуру наполнителей наблюдается даже некоторое увеличение значений ПТР поливинилхлоридных компаундов. Наибольшее увеличение текучести расплава ПВХ-композиции в указанном соотношении обеспечивает введение в качестве наполнителя яичной скорлупы.

Таким образом, использование данных наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении приводит к улучшению реологических характеристик компаундов.

Для исследования синергизма действия наполнителей различной химической природы, то есть карбонатсодержащей добавки и алюмосиликатного соединения, была получена композиция следующего состава (табл. 4).

Композиция

Таблица 4

№ композиции	Состав композиции, масс. ч.
4	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, яичная скорлупа – 5, вермикулит – 5, ТОСС – 1, CaSt – 0,5

Представленные результаты (рис. 5, табл. 5) показывают, что смесь наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном количестве способствует повышению термостабильности состава в сравнении с аналогичной базовой композицией (см. табл. 1).

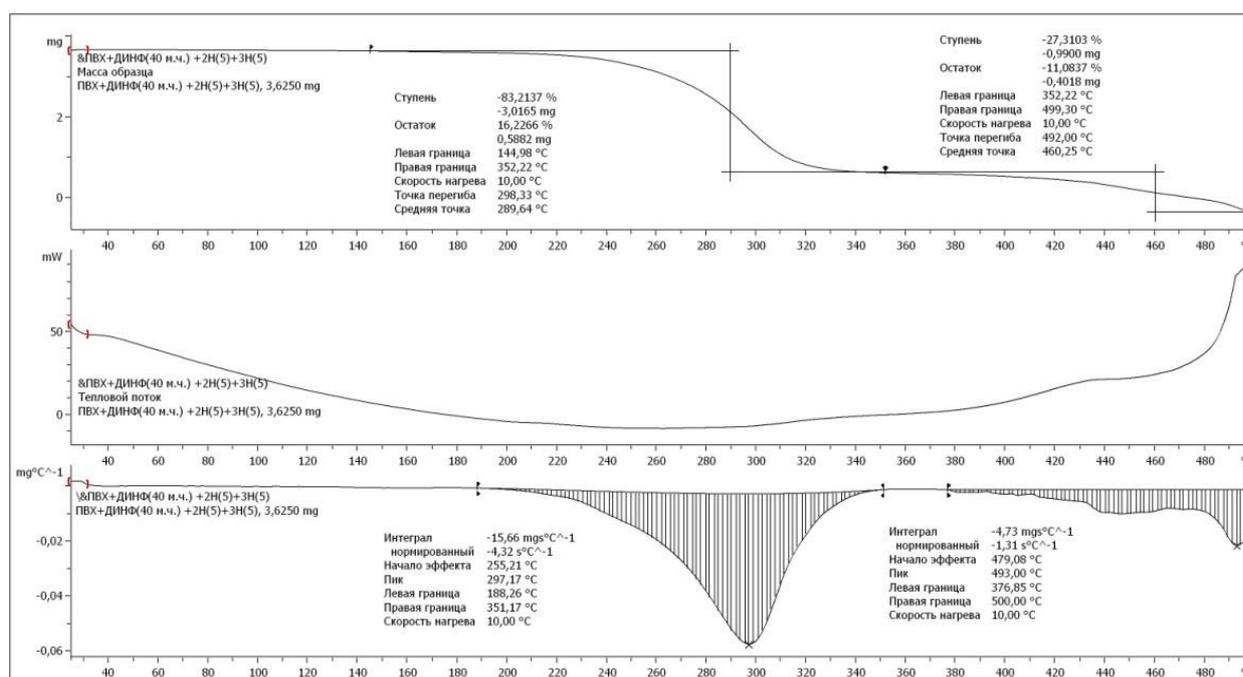


Рис. 5. ТГА-термограмма ПВХ-композиции, содержащей смесь наполнителей

Таблица 5

Результаты ТГ-анализа ПВХ-композиций

Образец	T _н , °C	T _{max} на ДСК, °C	T _{max} на ДТГ, °C		Δm при 200 °C, %	Остаток при 500 °C, %
			1	2		
1	199	494,5	301,0	493,0	0	4,8
4	170	> 500	297,2	493,0	1,91	11,08

Температура максимума скорости термодеструкции на термогравиметрической кривой с энергетической смесью наполнителей сдвинута в сторону более высоких температур: >500 °C.

На кривой термоанализа также видно, что композит проявляет двухстадийную термодеструкцию: первый максимум на кривой ТГА связан с разложением ПВХ – 297,2 °C, второй максимум на кривой ТГА соответствует деструктивным процессам, связанным с органическими добавками – 493,0 °C соответственно. Таким образом, потеря массы композита на первом этапе деструкции составляет 83 %. Дальнейшая потеря массы составляет 27 %. Коксовые остатки в тигле остаются в количестве 11 %.

Количество образующегося коксового остатка является важным параметром при анализе процессов, протекающих при горении и термодеструкции материалов. Увеличение величины коксового остатка и повышение термостойкости материала подтверждает эффективность совместного ис-

пользования наполнителей. Образованный коксовый слой на поверхности композита препятствует теплопередаче, повышению температуры и распространению пламени в процессе горения.

Для оценки реологических свойств ПВХ-композиции с содержанием синергетической смеси наполнителей использовали показатель текучести расплава (ПТР) полимера. Исследования проводили на приборе ИИРТ-АМ в интервале температур от 190 до 210 °С. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 6).

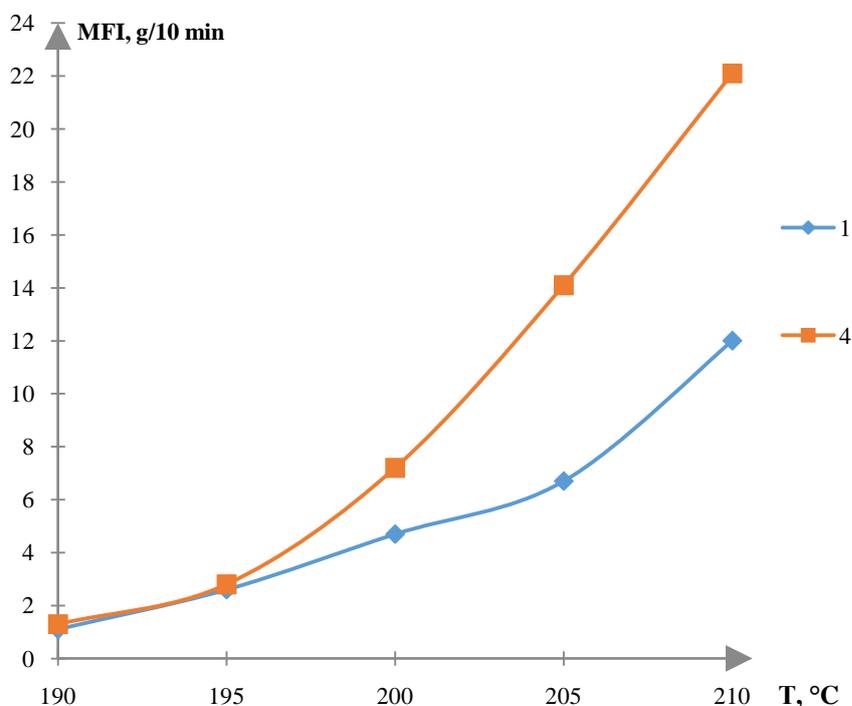


Рис. 6. Зависимость ПТР ПВХ-композиции с синергетической смесью наполнителей от температуры

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры текучесть расплава ПВХ-композиции с содержанием синергетической смеси наполнителей возрастает, причем эта зависимость близка к экспоненциальной (см. рис. 6). Использование синергетической смеси наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении не приводит к снижению текучести полимерного расплава по сравнению с аналогичной ненаполненной композицией. Напротив, при введении в рецептуру смеси наполнителей наблюдается даже некоторое увеличение значений ПТР поливинилхлоридного компаунда.

Таким образом, использование разработанных смесей наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении приводит к улучшению термических и реологических характеристик компаунда.

Заключение

Составлены ПВХ-композиции с содержанием наполнителей яичной скорлупы и вермикулита, а также при совместном введении наполнителей в виде смеси. Исследованы реологические и термоаналитические характеристики полученных компаундов. Показано, что термостабильность и реологические характеристики ПВХ-композиции при совместном присутствии двух исследованных добавок существенно повышаются, что подтверждает синергизм их действия, обусловленный различными механизмами действия на процессы термического распада ПВХ-композиции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. PVC applications // PVC – A Circular Material for the Future. URL: <https://pvc.org> (дата обращения: 01.07.2022).
2. PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-1.pdf // Plastics Europe. Plastics the Facts, An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data; Plastics Europe: Brussels, Belgium, 2022. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (дата обращения: 01.10.2023).
3. Aguliar H., Yazdani-Pedram M., Toro P. et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2014. V. 59. P. 2468. DOI: 10.4067/S0717-97072014000200015
4. Li M., Chen Y., Wu L. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2137. DOI: 10.1007/s10973-018-7294-8.
5. Fu S.-Y., Lauke B., Mäder E. et al. // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2000. V. 31. P. 1117. DOI: 10.1016/S1359-835X(00)00068-3
6. Olesik P., Koziol M., Jala J. // Compos. Theory Pract. 2020. V. 20. P. 72.
7. Wang R.-M., Zheng S.-R., Zheng Y.-P. Polymer Matrix Composites and Technology. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 548 p.
8. Advani S.G., Hsiao K.T. Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs). Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 345 p.
9. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z. et al. // Compos. Struct. 2021. V. 262. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
10. Ahmad Fauzi A.A., Osman A.F., Alrashdi A.A. et al. // Polymers. 2022. V. 14. 2843. DOI: 10.3390/polym14142843
11. Wypych G. Handbook of Fillers, 4th ed. ChemTec Publishing: Toronto, Canada, 2016. 516 p.
12. Post W., Kuijpers L.J., Zijlstra M. et al. // Polymers. 2021. V. 13. 394. DOI: 10.3390/polym13030394
13. Faridi H., Arabhosseini A. // Research in Agricultural Engineering. 2018. V. 64 (2). P. 104. DOI: 10.17221/6/2017-rae
14. Waheed M., Yousaf M., Shehzad A. et al. // Trends in Food Science & Technology. 2020. V. 106. P. 78. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.10.009
15. Hossain S.S., Roy P.K. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 16202. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.142
16. Daengprok W., Garnjanagoonchorn W., Mine Y. // Meat Science. 2002. V. 62. P. 199. DOI: 10.1016/S0309-1740(01)00247-9
17. Karoshi G., Kolar P., Shah S.B. et al. // Int. J. of Environ. Res. 2020. V. 14. P. 61. DOI: 10.1007/s41742-019-00238-0
18. Sajadi S.M., Kolo K., Abdullah S.M. et al. // Surf. Interfaces. 2018. V. 13. P. 205. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.08.006
19. Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M., Hatamifard A. // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 191. P. 209. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.02.042
20. Chua S.Y., Periasamy L.A.P., Goh C.M.H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 81. P. 41. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.09.022
21. Nath B., Kalita P., Das B. et al. // Renew. Energy. 2019. V. 2. P. 582. DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.029
22. Amanda L., Adriana L., Mario D. et al. // J. Environ. Manage. 2017. V. 197. P. 351. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.088
23. Bustamante-Torres M., Romero-Fierro D., Arcentales-Vera B. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 2998. DOI: 10.3390/polym13172998
24. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A. et al. // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14. P. 205. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210
25. Balguri P. K., Samuel D. H., Thumu U. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 44. P. 346. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.742
26. Toprakci O., Cetin M. S., Toprakci H. A. K. Vermiculite filled polymer composites. Theory and Research in Engineering. Gece Publishing: Ankara, Turkey, 2020. II. P. 125.
27. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A. et al. // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14. P. 156. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161

28. Wang W., Wang A. Vermiculite nanomaterials: structure, properties, and potential applications. In: Wang A and Wang W (eds.) Nanomaterials from clay minerals. Amsterdam: Elsevier, 2019. 484 p.
29. Wilkie C. A. Proceedings of the BCC conference “Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials” // Stamford, CT, USA, 2010.
30. Balima F., Nguyen A.-N., Reinert L. et al. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 134. P. 555. DOI: 10.1016/j.ces.2015.05.061
31. Mysore D., Viraraghavan T., Jin Y.C. // Water Res. 2005. V. 39. P. 2643. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.034
32. Wang F., Gao Z., Zheng M. // Fire Mater. 2016. V. 40. P. 427. DOI: 10.1002/fam.2297
33. Folorunso O., Dodds C., Dimitrakis G. // Int. J. Miner. Process. 2012. V. 114. P. 69. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.10.003
34. Ren Q., Zhang Y., Li J. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 120. P. 1225. DOI: 10.1002/app.33113

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.
E-mail: vikharevain@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 12 января 2024 г.
The article was submitted 12 January 2024.*

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ СПИРАЛИ Н38 НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПРЕДРЕАКЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПЕПТИДИЛТРАНСФЕРАЗНОГО ЦЕНТРА РИБОСОМЫ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Т.М. Макарова✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ makarovatm@susu.ru

Аннотация. Молекулярно-динамическое моделирование комплекса 70S рибосомы *E. coli* в каноническом А/А, Р/Р-состоянии, содержащее стоп-пептид ErmBL, позволило наблюдать формирование и дестабилизацию предреакционного состояния пептидилтрансферазного центра (ПТЦ). При отсутствии антибиотиков в рибосоме, субстраты пептидилтрансферазной реакции (ПТР), а именно аминокетиды Lys-aa-тРНК и сложный эфир Asp-Р-тРНК, оказываются стабильно сближены на протяжении 200 нс траектории так, что атомы азота и углерода, между которыми предполагается образование новой пептидной связи, удерживаются на расстоянии не более 4,5 Å. В присутствии же эритромицина в рибосомном туннеле это расстояние за то же время моделирования может увеличиваться до 6 и более Å, при этом искажается сайт связывания ССА-конца А-тРНК. Важную роль в позиционировании А-тРНК играет спираль Н38 23S рРНК: паттерны ее связывания с А-тРНК и соседней спиралью Н84, участвующей в позиционировании уже Р-тРНК, заметно отличаются. В траектории, где субстраты ПТР наиболее сближены, спирали Н38 и Н84 сцеплены стэкинг-взаимодействием между остатками U890 и G2308, а остаток A896 образует стэкинг-контакт с G19 А-тРНК. Присутствие эритромицина в рибосомном туннеле разрушает стэкинг-контакт между Н38 и Н84, а положение А-тРНК изменяется настолько, что она взаимодействует с остатком A896 Н38 другим основанием, С56. Такое искажение связывания А-тРНК приводит к разрушению предреакционной структуры ПТЦ, что объясняет действие антибиотика. Важно понимать, что положение Н38 стоит дополнительно оптимизировать для получения предреакционных структур рибосом из-за недостатка структурных данных относительно этой спирали.

Ключевые слова: рибосома, эритромицин, пептидилтрансферазный центр, молекулярная динамика

Благодарности. Исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–24–20030). Авторы благодарят Вычислительный центр МГУ имени М.В. Ломоносова за предоставленную возможность вести расчеты МД на суперкомпьютере «Ломоносов-II».

Для цитирования: Макарова Т.М. Влияние конформации спирали Н38 на стабильность предреакционного состояния пептидилтрансферазного центра рибосомы: молекулярно-динамическое исследование // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 148–158. DOI: 10.14529/chem240217

Original article
DOI: 10.14529/chem240217

EFFECT OF THE H38 HELIX CONFORMATION ON STABILITY OF PRE-REACTIONAL STATE OF PEPTIDYL TRANSFERASE CENTER OF A RIBOSOME: A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

T.M. Makarova 

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

 makarovatm@susu.ru

Abstract. Molecular dynamics simulations of the 70 E.coli ribosome complex in the canonical A/A, P/P-state, carrying ErmBL stalling peptide, enabled us to observe formation and destabilization of pre-reactional conformation of the peptidyl transferase center (PTC). In the absence of antibiotics in the nascent peptide exit tunnel (NPET), the peptidyl transferase reaction (PTR) substrates, specifically, the Lys-aa-tRNA aminogroup and the Asp-P-tRNA ester, were found to be steadily close to each other at a distance of no more than 4.5 Å during 200 ns of simulation. In the presence of erythromycin in NPET that distance increased to 6 Å and more during the same time of simulation; moreover, the binding site of the CCA-end of A-tRNA became distorted. An important role in the A-tRNA positioning was played by H38 of 23S rRNA: its binding patterns with A-tRNA and the H84 neighboring helix, which participates in the P-tRNA positioning, altered significantly. In the trajectory, where the PTR substrates are the most converged, the H38 and H84 helices are linked to each other by stacking interaction of the U890 and G2308 residues, and the A896 residue formed a stacking contact with G19 of A-tRNA. The presence of erythromycin in NPET destructs the stacking contact between H38 and H84, while the A-tRNA position alters to such an extent, that it interacts with H38 by its another residue, C56. Such a distortion of the A-tRNA binding results in destruction of the pre-reactional state of PTR, which could explain the antibiotic's action. It is significant that the H38 position is worth to be additionally optimized for obtaining the pre-reactional ribosomal structures due to insufficiency of the structural data regarding this helix.

Keywords: ribosome, erythromycin, peptidyl transferase center, molecular dynamics

Acknowledgments. This research was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22–24–20030). The authors are grateful to the Lomonosov Moscow State University Supercomputer Center for the opportunity to carry out MD simulations using the “Lomonosov-II” supercomputer.

For citation: Makarova T.M. Effect of the H38 helix conformation on stability of pre-reactional state of peptidyl transferase center of A ribosome: a molecular dynamics study. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):148–158. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240217

Введение

Одним из средств, используемых бактериями для защиты рибосомы от антибиотиков, является адаптивное метилирование остатков рибосомных РНК, участвующих в связывании антибиотиков и реализации их воздействия на рибосому. Примером может служить метилтрансфераза Erm [1], чей биосинтез регулируется лидерным пептидом ErmBL. Этот фермент вводит две метильные группы на экзоциклическую аминогруппу основания A2058 23S рибосомной РНК, что подавляет связывание макролидов в рибосомном туннеле. Матричная РНК, кодирующая стоп-пептид ErmBL и метилтрансферазу Erm, образует две шпильки: первая включает конец кода ErmBL, вторая – скрывает открытую рамку считывания Erm. Синтез лидерного пептида ErmCL приводит к расплетанию первой шпильки и перестройке вторичной структуры матричной РНК: вторая шпилька также расплетается, а её 5'-концевой участок формирует новую шпильку с 3'-концевым участком первой. При этом освобождается открытая рамка считывания Erm и становится возможен его синтез. В отсутствие антибиотика синтез ErmBL быстро завершается, так что открытая рамка считывания Erm скоро скрывается обратно. В присутствии антибиотика синтез ErmBL останавливается, так что открытая рамка считывания Erm надолго становится доступна другим рибосомам, которые начинают вырабатывать метилтрансферазу, обеспечивающую устойчивость рибосом к антибиотикам.

В присутствии эритромицина биосинтез лидерного пептида ErmBL производит аминокислотную последовательность M₁LVFQMRNVDK₁₁, где последний остаток Lys11 так и остается

связанным с аминоксил-тРНК, так как именно на нем не происходит реакции транспептидации. Критически важными для останова пептидилтрансферазной реакции (ПТР) в пептиде являются остатки Arg7 и Val9-Lys11, то есть находящиеся в самой верхней части рибосомного туннеля. При этом стэкинг-контакт между Phe4 и основанием U2609 не важен для останова, но важен контакт Arg7-U2586 [2].

Известна структура комплекса рибосомы *E. coli*, связавшей эритромицин и пептид ErmBL, полученная методом криоэлектронной микроскопии (PDB ID 5JTE), и даже есть работы с расчетом молекулярной динамики, основывающиеся на этой структуре [3], хотя и использующие довольно простую модель воды SPC/E и несколько устаревшее ныне силовое поле parm99. Но до сих пор никто не пытался анализировать удаленные изменения от воздействия связавшихся в рибосомном туннеле антибиотиков и растущих пептидов. Более того, в упомянутой работе эффект антибиотика был сведен к ограничению подвижности пептида, смещению A76 пептидил-тРНК на 1–2 Å и невозможности для остатков U2506 и U2585 занять активированное положение, тогда как сам комплекс тРНК с рибосомой не анализировался. Мы же полагаем, что изменения в пептидилтрансферазном центре (ПТЦ) и в структуре связывания аминоксил-тРНК могут быть более существенными и включать дестабилизацию последней, поскольку из тех же экспериментальных данных известно, что пептид ErmBL стабилизирует преаакмадационное состояние аминоксил-тРНК, в котором ССА-конец не вошел в контакт с А-сайтом [2]. Цель данного исследования состояла в том, чтобы найти аллостерические изменения в рибосоме от воздействия эритромицина с ErmBL в туннеле и построить структурные модели с «выключенным» состоянием ПТЦ, включающие модель удаленных участков, что могло бы приблизить нас к поиску аллостерических эффекторов на ПТЦ.

В этом исследовании мы смоделировали несколько траекторий комплекса рибосомы с Lys-А-тРНК и ErmBL-Р-тРНК в присутствии и отсутствие эритромицина. Мы смоделировали по 3 траектории длиной 200 нс для каждого из видов систем с тем, чтобы проанализировать первичные изменения структуры при запуске МД. И этот анализ дал интересные результаты.

Экспериментальная часть

Моделируемая система. Исходная система была построена на основе структуры рибосомы *E. coli*, несущей эритромицин А и лидерный пептид ErmBL (PDB ID: 5JTE), в которую были добавлены модифицированные гетероциклические основания в соответствии с банком данных [4]. Подготовка системы состояла из процедур, описанных ниже:

- Установка недостающих белка L1 и нуклеотидов 884–893 23S рРНК из другой структуры рибосомы *E. coli* (PDB ID: 4V7D [5]); рибосомных белков L10 и L31 из структуры рибосомы *E. coli* (PDB ID: 5AFI [6]); 1–10 остатков рибосомного белка bL27 из структуры *T. thermophilus* (PDB id: 1VY4 [7]) (с мутагенезом G6A и L7G по нумерации *E. coli*); остатки 16–17 Lys-тРНК^{Lys} в А-сайте из структуры Lys-тРНК и некоторых недостающих атомов в белковых остатках путем выравнивания полных аминокислотных структур.

- Оптимизация структуры вновь введенных фрагментов методом наискорейшего спуска в вакууме при фиксации координат атомов остальной части рибосомы.

- Добавление ионов калия K^+ с улучшенными параметрами для воды TIP4P_{EW} [8] вблизи отрицательно заряженных групп [9] для нейтрализации заряда системы и дальнейшая оптимизация ионов K^+ в вакууме при фиксации рибосомы и ее лигандов.

- Установка рибосомы в ромбическую ячейку размером $27 \times 28 \times 25$ нм, заполненную молекулами воды TIP4P_{EW}, обеспечивающими слой чистого растворителя толщиной не менее 2 нм с каждой стороны, и добавление ионов K^+ , Mg^{2+} и Cl^- в количестве, соответствующем концентрации KCl в 100 мМ и $MgCl_2$ в 6 мМ (без учета противоионов K^+ и Mg^{2+} из исходной структуры).

- Оптимизация структуры растворителя и ионов с последующим расчетом молекулярной динамики протяженностью 5 нс, в ходе которой на все атомы рибосомы, кроме атомов водорода, были наложены позиционные ограничения с константой жесткости 1000 кДж/моль·нм.

- Оптимизация системы короткой молекулярной динамикой с позиционными ограничениями для α -атомов для аминокислотных остатков или атомов фосфора рибонуклеотидных остатков вплоть до стабилизации RMSD (обычно 5–10 нс).

Условия моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование выполнялось посредством пакета GROMACS 5.1.4 [10, 11] и силового поля AMBER-ff14SB [12]. Пространственные структуры и молекулярные электростатические потенциалы неканонических остатков и эритромицина были получены с помощью квантово-химических расчетов методом Хартри – Фока с базисным набором 6-31G*. Точечные заряды были рассчитаны с использованием модели RESP [13]. Моделирование проводилось при $T = 310$ К, поддерживаемой термостатом масштабирования скоростей с дополнительным стохастическим членом [14] и периодом релаксации 0,1 пс, и изотропным постоянным давлением, контролируемым баростатом Берендсена [15] с периодом релаксации 5 пс. По всем трём измерениям действовали периодические граничные условия. Радиус обрезания для ван-дер-ваальсовых и кулоновских взаимодействий составлял 1 нм. Электростатические взаимодействия обрабатывались с помощью сети частиц Эвальда [16] с шагом сетки 0,125 нм и интерполяцией четвертого порядка. Шаг интегрирования во всех расчетах составлял 2 фс. Алгоритм LINCS [17] применялся для ограничения длины ковалентных связей атомов водорода. Остальные условия МД-моделирования были идентичны описанным в работе [20].

Методы анализа траекторий. Встречаемость водородных связей и стэкинг-взаимодействий оценивали на конечных участках траекторий с установившейся величиной RMSD в соответствии с определенными геометрическими критериями. Для водородных связей это:

- расстояние между донором и акцептором водорода не более 3,5 Å,
- угол акцептор – донор – водород не более 30°.

Что касается стэкинг-взаимодействия, то среднее арифметическое координат трёх определенных атомов в ароматической плоскости (C², C⁴ и C⁶ для пиримидиновых оснований и N¹, N³ и C⁸ для пуриновых, аналогично для ароматических аминокислот) принималось за центр азотистого основания, а плоскость, содержащая эти три точки, считалась «плоскостью основания», поэтому требования для распознавания стэкинг-взаимодействия в определенном кадре траектории были следующими:

- расстояние между центрами не более 5,5 Å,
- угол между плоскостями не более 30°,

• угол между плоскостью первого основания и отрезком между центрами более 45°; в противном случае копланарные основания, противостоящие друг другу как пара оснований, могут быть ошибочно определены как стэкинг.

Средние встречаемости взаимодействий и стандартные отклонения рассчитывали по трём соответствующим значениям для траекторий систем, содержащих эритромицин. Консервативность остатков РНК оценивали по базе данных SILVA [1].

Обсуждение результатов

Анализ молекулярно-динамических траекторий показал значительную подвижность пептида в туннеле и варибельность его контактов даже в присутствии антибиотика. Особенно ярко эта варибельность проявляется для первых 6 остатков аминокислот, для которых не обнаруживалось почти никаких воспроизводящихся связей в присутствии ли эритромицина или в его отсутствии. Так, в большинстве траекторий разрушается стэкинг-взаимодействие Phe4 ErmBL с U2609 23S рРНК, что согласуется с биохимическими данными о том, что мутации по этим остаткам не влияют на эффективность останова трансляции. Остаток Arg7 заякоривается своей боковой группой за фосфаты остатков 23S рРНК в верхней части туннеля, в первую очередь это фосфатные группы U2441, C2063, A2439. Также он образует водородные связи с одним из экзоциклических кислородов остатка U2586 23S рРНК, которые есть лишь в одной из трех траекторий без эритромицина. Взаимодействие этих остатков важно для останова ПТР. Остаток Asn7 своей остоной аминокислотной группой образует водородные связи с A2062 (в присутствии эритромицина – чаще). Боковая группа не образует стабильных и воспроизводящихся связей, что коррелирует с данными о том, что этот остаток можно заменить на аланин без снижения эффекта останова ПТР. Амидная группа Val9 формирует остоную связь с остоным кислородом Arg7 только в присутствии эритромицина. Вероятно, эта связь вносит свой вклад в стабилизацию конформации верхней части пептида.

Сам эритромицин в ходе моделирования траектории молекулярной динамики под действием пептида несколько смещается, образуя контакты с G2502 и C2610 преимущественно кладинозой. При этом сохраняется довольно слабая водородная связь между экзоциклической аминогруппой A2058 и дезоамином вследствие его небольшого смещения под действием пептида относительно положения в структуре. Основные взаимодействия пептида и эритромицина в туннеле представлены в табл. 1. Но главный эффект от связывания пептида в туннеле проявлялся на удаленных от него функциональных сайтах.

В отсутствие эритромицина стабилизация структуры ПТЦ и тРНК в рибосоме происходила достаточно быстро, в течение первых 40–60 нс, хотя пептид был более подвижен, иногда занимая то пространство, где ранее находился эритромицин, что можно отследить по графикам RMSD как целой рибосомы, так и области туннеля и связывания тРНК. В этих траекториях атомы потенциальной новой пептидной связи, а именно азот аминогруппы лизина на Lys-A-тРНК и карбоксильный атом углерода аспарагиновой кислоты на ErmBL-тРНК, именуемые в дальнейшем атакующим и атакуемым атомами соответственно, оставались сближенными на 3–4,5 Å (рис. 1, А). При этом первую траекторию можно считать «лучшей» по этому показателю: в ней означенное расстояние в среднем составляло $3,4 \pm 0,2$ Å. Аминогруппа при этом находилась примерно перпендикулярно плоскости сложноэфирной группы, что удобно для нуклеофильной атаки (рис. 2, А). Это положение обеспечивалось связями Р- и А-тРНК в районе ПТЦ, в том числе образованием стопки последовательных стэкинг-контактов ССА-конца А-тРНК с А-спиралью (H92): основаниями U2555, C2556, G2557 и далее.

Таблица 1

Встречаемость нековалентных взаимодействий пептида ErmBL и эритромицина с рибосомой в различных состояниях

Донор	Акцептор	по Ery	Ery I	Ery Ia	Ery Ib	Ery III
Водородные связи						
A2058/N ⁶ -H	Ery/DES/O ₂ '	0 ± 0	7	18	15	25
A2059/N ⁶ -H	Ery/DES/O ₂ '	0 ± 0	0	2	14	0
Ery/CLD/O ₄ -H	U2506/O ⁴	0 ± 0	16	74	92	0
A2062/N ⁶ -H	ErmBL/Phe4/O	25 ± 43	0	38	0	94
A2062/O ₂ -H	ErmBL/Asn8/O	23 ± 40	21	79	1	25
A77/O ₂ -H	ErmBL/Asp10/O _γ	7 ± 13	25	1	19	0
A77/O ₂ -H	ErmBL/Asp10/O _γ '	24 ± 42	50	2	16	86
ErmBL/Arg7/N _δ -H	C2442/O _{phosph1}	0 ± 0	0	7	31	0
ErmBL/Arg7/N _ω -H	A2062/O ₃ '	13 ± 22	26	59	0	0
ErmBL/Arg7/N _ω -H	A2062/O ₄ '	0 ± 0	15	1	13	0
ErmBL/Arg7/N _ω -H	A2439/O _{phosph2}	37 ± 34	0	0	0	39
ErmBL/Arg7/N _ω -H	C2063/O _{phosph1}	44 ± 42	0	8	86	74
ErmBL/Arg7/N _ω -H	C2442/O _{phosph2}	0 ± 0	11	21	68	0
ErmBL/Arg7/N _ω -H	A2439/O _{phosph2}	34 ± 56	0	0	0	28
ErmBL/Arg7/N _ω -H	U2441/O _{phosph2}	83 ± 17	64	99	95	97
ErmBL/Arg7/N _ω -H	U2586/O ₂ '	2 ± 3	14	0	0	0
ErmBL/Arg7/N-H	U2586/O ²	28 ± 49	33	0	0	69
ErmBL/Arg7/N-H	U2586/O ⁴	0 ± 0	0	31	86	0
ErmBL/Asn8/N-H	A2062/N ³	13 ± 18	89	20	64	0
ErmBL/Asn8/N-H	A2062/O ² '	20 ± 35	2	21	26	58
ErmBL/Lys11/N-H	ErmBL/Asp10/O _γ	20 ± 35	24	60	0	30
ErmBL/Lys11/N-H	ErmBL/Asp10/O _γ '	6 ± 10	62	10	0	9
ErmBL/Lys11/N _ε -H	C2452/N ³	16 ± 27	1	29	1	4
ErmBL/Val9/N-H	ErmBL/Arg7/O	0 ± 0	27	4	47	0
G2061/N ² -H	ErmBL/Asp10/O _γ	31 ± 8	57	0	0	5
G2061/N ² -H	ErmBL/Asp10/O _γ '	36 ± 28	13	58	9	0
U1781/N ³ -H	ErmBL/Leu2/O	0 ± 0	51	0	0	0
U2585/N ³ -H	ErmBL/Lys11/O	42 ± 41	0	0	0	0
U2586/N ³ -H	ErmBL/Gln5/O	0 ± 0	88	80	98	0
A77/O ₂ -H	ErmBL/Asp10/O	0 ± 0	0	0	46	0

Окончание табл. 1

Донор	Акцептор	no Ery	Ery I	Ery Ia	Ery Ib	Ery III
ErmBL/Lys11/N-H	C2507/O _{phosph1}	0 ± 0	0	3	82	0
A2058/N ⁶ -H	Ery/DES/O ₂	0 ± 0	7	18	15	25
A2059/N ⁶ -H	Ery/DES/O ₂	0 ± 0	0	2	14	0
Ery/CLD/O ₄ -H	U2506/O ⁴	0 ± 0	16	74	92	0
G2505/N ¹ -H	Ery/CLD/O ₃	0 ± 0	0	0	0	84
L22/Lys90/N _ε -H	Ery/LCE/O ₁₂	0 ± 0	0	0	0	86
A2062/N ⁶ -H	ErmBL/Phe4/O	25 ± 43	0	38	0	94
A2062/O ₂ -H	ErmBL/Asn8/O	23 ± 40	21	79	1	25

Примечание. No Ery – статистика по трем стабильным участкам траекторий без эритромицина (среднее ± стандартное отклонение), Ery I – состояние первой траектории с эритромицином после 80 нс, Ery Ia – состояние второй траектории с эритромицином между 40 нс и 140 нс, Ery Ib – состояние второй траектории с эритромицином после 160 нс, Ery III – состояние третьей траектории с эритромицином после 220 нс.

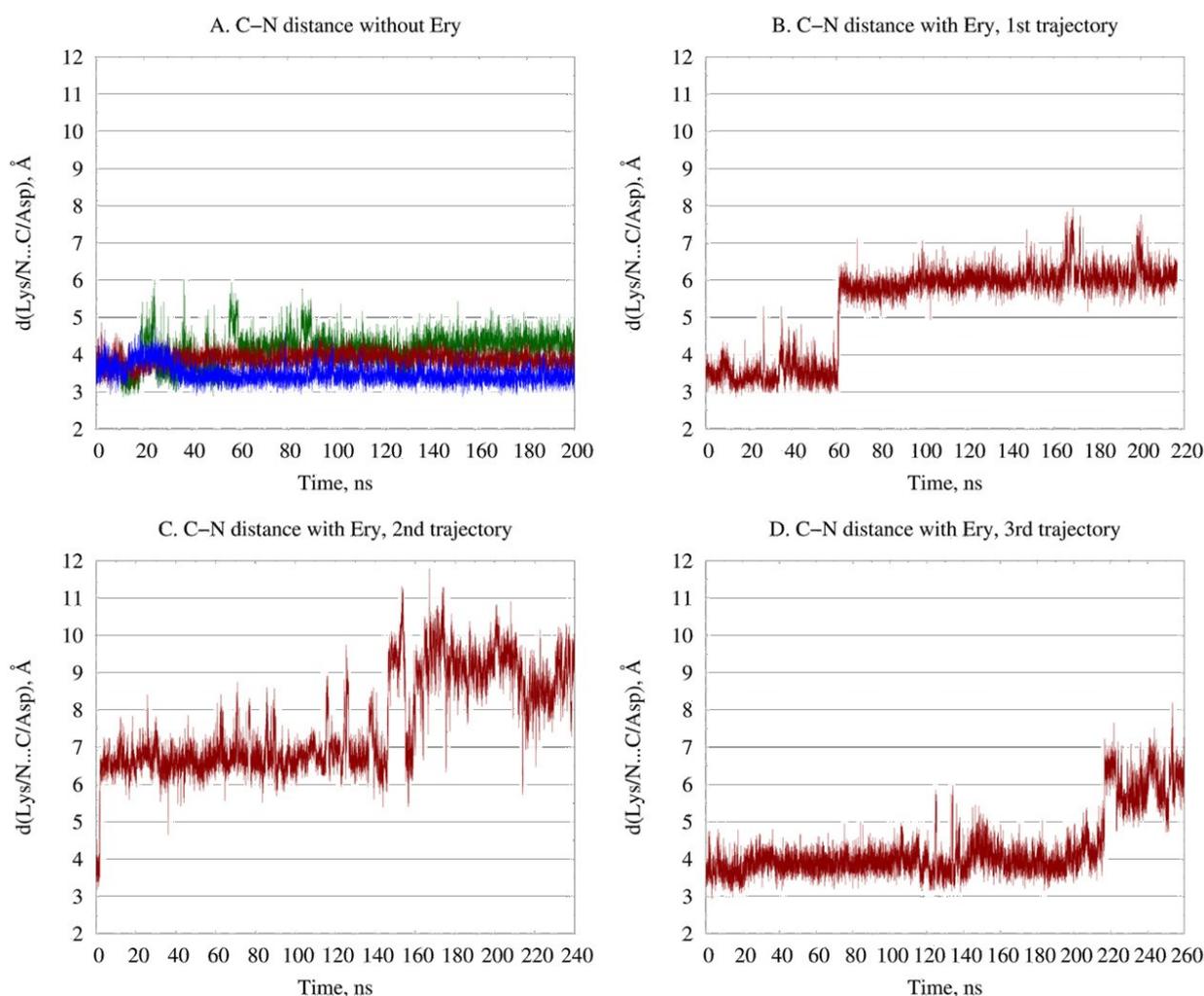


Рис. 1. Графики расстояний между атомами потенциальной пептидной связи между Asp10 и Lys11 в стоп-пептиде ErmBL, образование которой не происходит при наличии эритромицина в туннеле:
А. Расстояние С–N для траекторий без эритромицина. Синим цветом показана первая, багровым – вторая, зеленым – третья траектории. **В.** Расстояние С–N в первой траектории с эритромицином. **С.** Расстояние С–N во второй траектории с эритромицином. **Д.** Расстояние С–N в третьей траектории с эритромицином

Встречаемость взаимодействий в А-спирали представлена в табл. 2.

Встречаемость нековалентных взаимодействий в рибосомном туннеле и ближайшей окрестности в различных траекториях

Донор	Акцептор	no Ery	Ery I	Ery Ia	Ery Ib	Ery III
Водородные связи						
C2611/N ⁴ -H	G2505/O ⁶	0 ± 0	54	12	44	0
A2450/N ⁶ -H	C2063/N ³	3 ± 3	93	43	24	16
G2446/N ² -H	C2065/O ²	8 ± 8	36	30	81	92
G830/N ¹ -H	m ² G2445/O ₂	41 ± 12	2	0	0	3
L4/Gly64/N-H	A2060/O _{phosph1}	0 ± 0	81	71	75	64
L4/Lys63/N _ε -H	G2061/O _{phosph1}	0 ± 0	46	36	50	0
L4/Lys63/N _ε -H	G2061/O _{phosph2}	0 ± 0	31	29	44	38
L4/Thr65/N-H	A2060/O _{phosph1}	2 ± 2	65	44	35	26
Стэкинг-взаимодействия						
A-tRNA/C74	U2555	98 ± 1	8	85	47	98
U1944	U1955	70 ± 14	0	86	16	0
G2557	C2556	92 ± 1	94	94	96	0
C2559	A2560	54 ± 7	0	10	2	0
A2614	A2577	37 ± 4	12	0	0	0
A945	A2448	43 ± 13	0	0	0	0
C2063	G2061	26 ± 20	100	96	90	100

Примечание. No Ery – статистика по трем стабильным участкам траекторий без эритромицина (среднее ± стандартное отклонение), Ery I – состояние первой траектории с эритромицином после 80 нс, Ery IIa – состояние второй траектории с эритромицином между 40 нс и 140 нс, Ery IIb – состояние второй траектории с эритромицином после 160 нс, Ery III – состояние третьей траектории с эритромицином после 220 нс.

В случае же присутствия эритромицина в туннеле конформационные перестройки, происходившие в нем, приводили к серьезному разобщению атакующей и атакуемой группы. В разных траекториях это происходило за различное, но обозримое время моделирования: в первой траектории это происходило на 60–70 нс, во второй траектории – в первых же наносекундах, в третьей – после 220 нс моделирования, что можно отследить по графикам расстояний между атакующим и атакуемым атомам (см. рис. 1B–D). Во второй траектории разобщение атакующего атома азота и атакуемого атома углерода достигало еще больших величин после 140 нс.

Назовем участок резкого изменения расстояний между атакующим и атакуемым атомами в ПТЦ «переходом», которых наблюдалось всего четыре. Назовем эти переходы и состояния, формирующиеся после них, как I, IIa, IIb и III согласно номерам траекторий, где во второй наблюдалось два перехода. Каждый такой переход сопровождался существенным искажением связывания A-tРНК, в первую очередь, с так называемой A-спиралью (H92). При каждом переходе так или иначе нарушались взаимодействия тРНК с этими спиральями. Так, в переходах I и IIa происходил полный выход ССА-конца тРНК из стэкинг-взаимодействия с A-спиралью, в результате чего последняя замещала ССА-конец тРНК основаниями G2553 и U2554, образуя стэкинг-взаимодействия уже с ними (рис. 2B). В переходах IIb и III стэкинг ССА-конца тРНК с A-спиралью хотя и сохранялся, но структура комплекса серьезно искажалась из-за разрыва стэкинг-контакта оснований C2556 и G2557, то есть надлома самой A-спирали чуть выше взаимодействия с ССА-концом тРНК (рис. 2D). Во всех этих случаях это приводило к разобщению субстратов ПТР, включающему образование новой пептидной связи даже спонтанно.

При этом основной «ловушкой» для атакующей аминокислоты лизина в присутствии эритромицина являлась боковая карбоксильная группа Asp10, с которой атакующая аминокислота образовывала водородную связь, чем стабилизировалось «арестованное» состояние ПТЦ. Впрочем, во второй траектории в состоянии IIb формировалась водородная связь уже между боковыми группами Lys11 и Asp10, что еще больше расталкивало реакционные центры, полностью отворачивая атакующую аминокислоту от ПТЦ. Таким образом, сами субстраты являются «проблемными» для ПТР, поскольку при малейшем нарушении структуры связывания склонны фиксировать себя в неактивной конформации, что и объясняет специфичность останова трансляции на

этих остатках. Хотя этот фактор является лишь вспомогательным, так как при замене Asp10 на некоторые другие остатки без карбоксильной группы останков также происходил, хотя и в меньшей степени [21]. Так что ключевую роль в останове играют именно искажения структуры реакционного комплекса в ПТЦ.

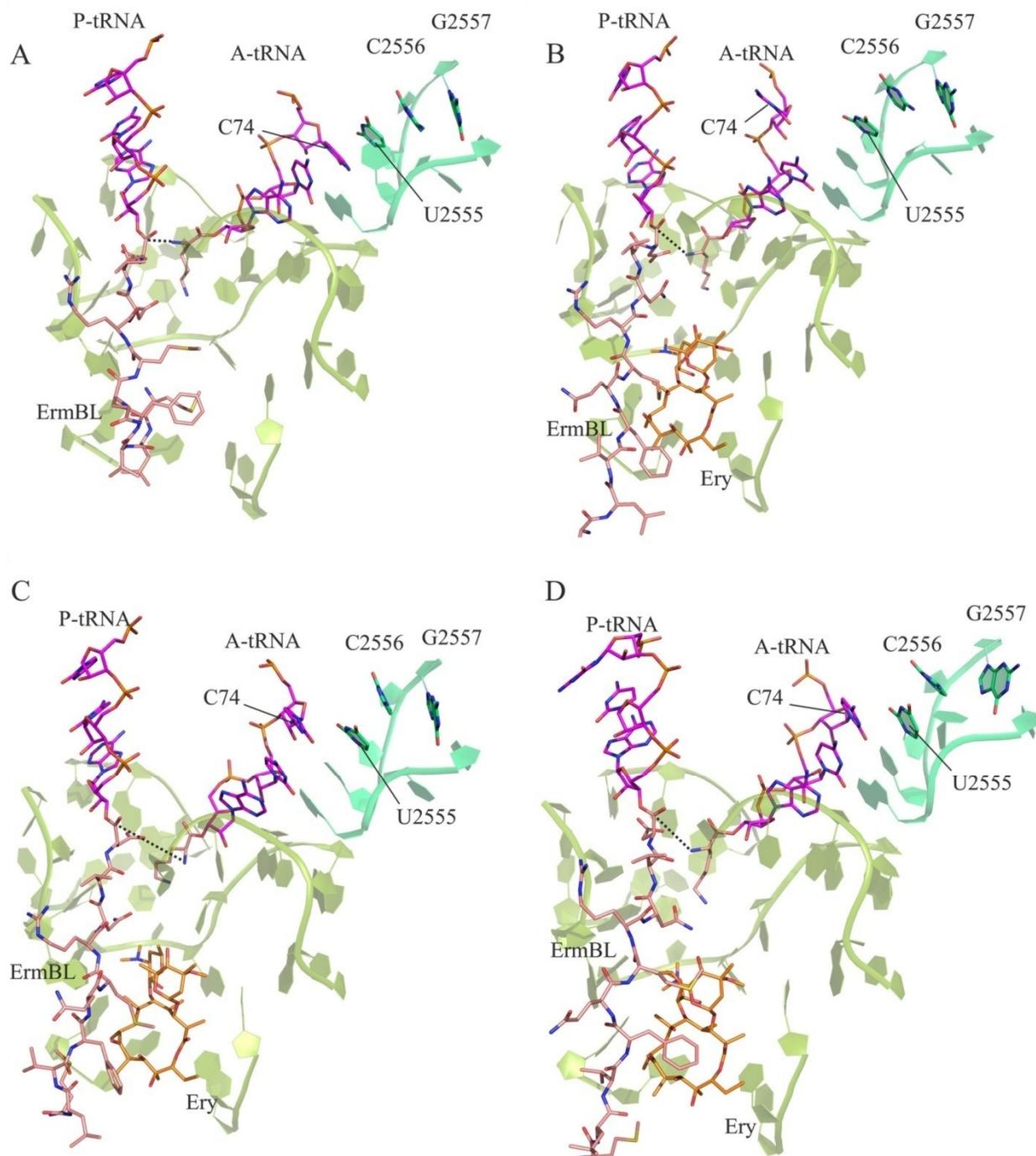


Рис. 2. Структура комплекса рибосомы с Lys-A-тРНК и ErmBL-P-тРНК в отсутствие и присутствии эритромицина в туннеле. Малиновым цветом показаны ССА-концы тРНК, розовым – пептид ErmBL, ярко-салатовым выделена т. н. А-спираль (H92), с вершиной которой ССА-конец А-тРНК образует стопку согласно структурным данным. Черным пунктиром соединены атомы потенциальной новой пептидной связи. А. Центроид основного кластера окружения пептида ErmBL в объединенных траекториях без эритромицина. В. Центроид основного кластера окружения пептида ErmBL в первой траектории с эритромицином. С. Центроид основного кластера окружения пептида ErmBL во второй траектории с эритромицином. D. Центроид основного кластера окружения пептида ErmBL в третьей траектории с эритромицином

В частности, эритромицин «давит» на стопку A2058||A2059||m2A2503||G2061||C2063 и фиксирует ее в положении максимального взаимодействия с H74 непосредственно рядом с ПТЦ. Это воздействие заметно смещает саму спираль H74.

Но это не единственное различие в структуре связывания А-тРНК с рибосомой. При всех переходах изменялись взаимодействия локтя А-тРНК с A896 H38 23S рРНК, именуемой также A-site finger: если в отсутствие эритромицина остаток A896 образовывал стэкинг-контакт преимущественно с G19 А-тРНК (рис. 3А) на самой вершине локтя, то при наличии эритромицина в системе контакт смещался к его уотсон-криковскому партнеру C56 А-тРНК, что означает заметное вращение самой А-тРНК (рис. 3В).

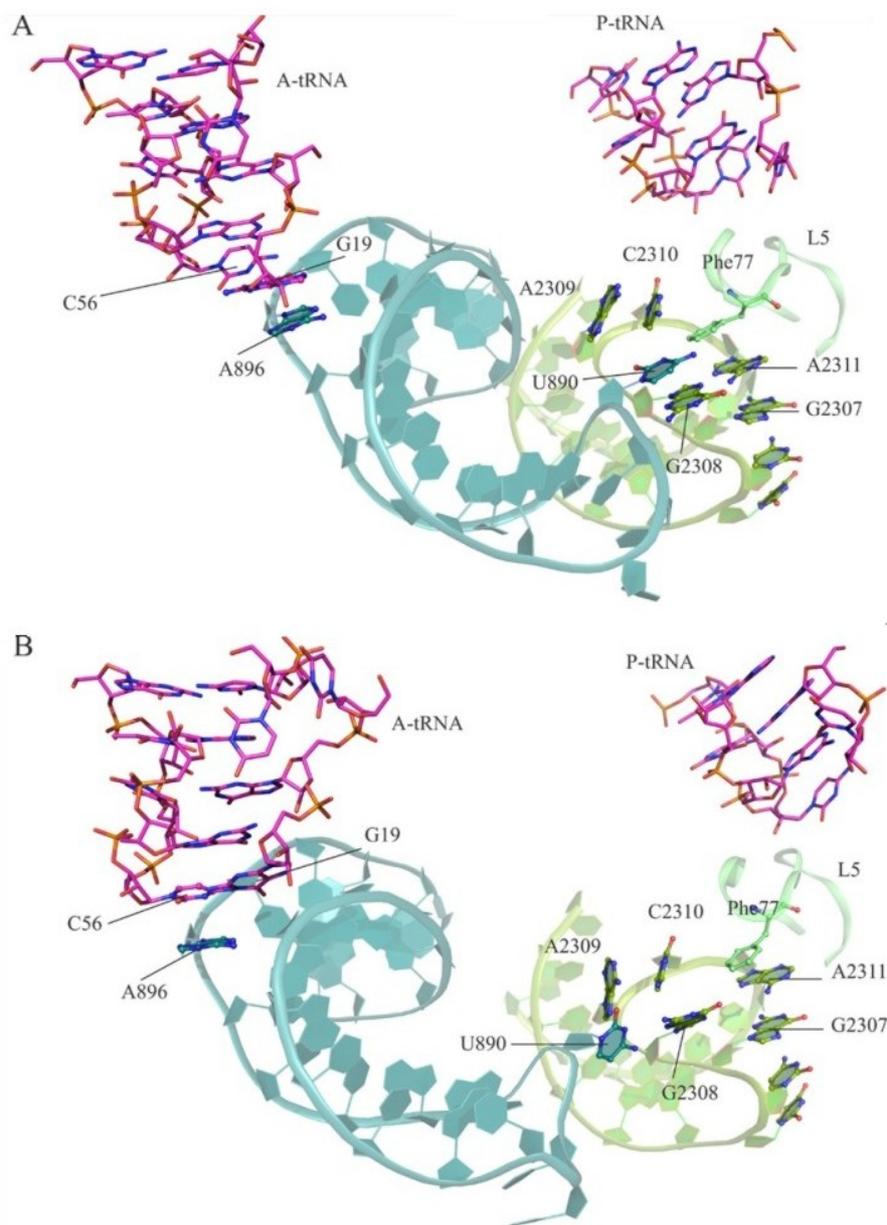


Рис. 3. Структура контакта между вершиной H38 (ASF) и H84 в траекториях, содержащих ErmBL.
А. Центроид основного кластера окружения контакта H38/H84 в первой (лучшей по расстоянию C–N) траектории без эритромицина. В. Центроид основного кластера окружения контакта H38/H84 в объединенных траекториях с эритромицином

Изменение взаимодействий локтя А-тРНК с вершиной H38 (или ASF, A-site finger) происходит на фоне изменений структуры этой вершины, ее как внутренних, так и внешних взаимодействий прежде всего со спиралью H84. Эти две спирали образуют любопытный контакт, который

функционально важен: если вершина H38 связывает локоть A-тРНК, то H84 через тонкую прослойку фрагмента белка L5 контактирует с локтем P-тРНК. При локте P-тРНК вершина H84 формирует стопку оснований, куда встраивается Phe77 белка L5: A2309||C2310||Phe77||A2311||G2307||C2306||U2305, при этом основание G2308 может выпетливаться и контактировать с выпетливающимся из ASF U890. В исходной структуре и в некоторых участках траектории с эритромицином (например, в состоянии I, IIa) эти выпетливающие остатки сближались так, что могли образовать водородную связь (см. рис. 3B). В других структурах с эритромицином этот контакт и вовсе полностью расшелся. В структуре же без эритромицина, которую можно считать «лучшей», с наиболее хорошо сближенными субстратами ПТР, эти выпетливающие остатки образовывали прочное стэкинг-взаимодействие (см. рис. 3A). Но в целом, спирали были более сближены в траекториях без эритромицина, чем с ним. Более того, в присутствии эритромицина так или иначе нарушалась стопка вершины H84 при локте P-тРНК (см. рис. 3B).

Таким образом, можно заключить, что присутствие эритромицина в туннеле приводит к нарушению контактов вершин H38 и H84 и, как следствие, нарушению взаимного позиционирования A- и P-тРНК. Что касается аллостерического взаимодействия ПТЦ и ASF, то оно возможно, так как большой рычаг спирали H38 основанием уходит в область, близкую к ПТЦ со стороны спирали H74, которая смещается под воздействием эритромицина.

Также стоит упомянуть, что структура вершины H38 плохо различима в структурах рибосомы, полученных методом рентгеноструктурного анализа, и крайне разупорядочена в структурах, полученных методом криоэлектронной микроскопии, и эта ситуация не меняется даже при большом разрешении метода [18]. Причем известно, что функциональное значение этой спирали заключается не только в поддержании связывания A-тРНК: анализ данных мутагенеза и химического зондирования дает основания полагать, что эта спираль участвует в передаче аллостерического сигнала между различными функциональными центрами, включая ПТЦ и центр связывания элонгационных факторов [19]. Нечеткость структурных данных говорит о том, что у структуры H38 и ее контактов с H84 есть не одно конформационное состояние, которое зависит от состояния рибосомы в целом. В большинстве структур эти спирали не взаимодействуют, но при запуске молекулярной динамики контакты между ними образуются даже там, где их не было: в частности, при получении структуры A/A, P/P-состояния рибосомы из преакомпадного состояния (PDB ID: 5AFI) контакты между U890 H38 и G2308, G2309 H84 формировались по мере постадийной оптимизации структуры со вписанной в нее A-тРНК, несмотря на то, что U890 в исходной структуре находилась во внутриспиральных стэкинг-взаимодействиях.

Очевидно, что данное взаимодействие между H38 и H84 имеет особое влияние на взаимное расположение тРНК, в том числе в ПТЦ. Изменение этих взаимодействий меняет даже основание A-тРНК, с которым взаимодействует ASF. С другой стороны, структурные данные по контактам этих спиралей вызывают вопросы. Следовательно, для получения более четких картин комплексов рибосомы с различным состоянием ПТЦ (как активным, так и «выключенным») понадобится уточнение возможных структур этого участка 23S рРНК.

Заключение

Смоделирован комплекс рибосомы в каноническом A/A, P/P состоянии, содержащий стоп-пептид EtmVL как в присутствии антибиотика эритромицина, так и без него. Связывание эритромицина в рибосомном туннеле провоцирует значительное расхождение субстратов пептидилтрансферазной реакции, и таким образом, ингибирует ее. Разупорядочивание субстратов ПТР друг относительно друга связано с изменением паттерна связывания A-тРНК рибосомой, что проявляется как в A-сайте недалеко от ПТЦ, так и в области локтя A-тРНК, образующего стэкинг-контакт со спиралью H38 23S рРНК. Вершина этой спирали не разрешена в исходной структуре, как и во многих других структурах рибосомы, однако ее конформация и контакты как с A-тРНК, так и со спиралью H84 имеют значимое влияние на расположение A-тРНК в целом, и, как следствие, стабилизацию или разрушение предреакционного состояния пептидилтрансферного центра. Это необходимо иметь в виду при моделировании структур рибосом, где важно понять состояние ПТЦ, для чего необходимо производить дополнительную оптимизацию спирали H38 перед запуском основного расчета молекулярной динамики.

Список источников

1. Hahn J., Grandi G., Gryczan T.J. et al. // *Molecular and General Genetics MGG*. 1982. V. 186, No. 2. P. 204. DOI: 10.1007/bf00331851.
2. Arenz S., Ramu H., Gupta P. et al. // *Nature Communications*. 2014. V. 5, No. 1. DOI: 10.1038/ncomms4501.
3. Arenz S., Bock L.V., Graf M. et al. // *Nature Communications*. 2016. V. 7, No. 1. DOI: 10.1038/ncomms12026.
4. Cannone J.J., Subramanian S., Schnare M.N. et al. // *BMC Bioinformatics*. 2002. V. 3, No. 1. P. 1-31. DOI: 10.1186/1471-2105-3-2.
5. Brilot A.F., Korostelev A.A., Ermolenko D.N. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2013. V. 110, No. 52. P. 20994. DOI: 10.1073/pnas.1311423110.
6. Fischer N., Neumann P., Konevega A.L. et al. // *Nature*. 2015. V. 520, P. 567. DOI: 10.1038/nature14275.
7. Polikanov Y., Steitz T., Innis C. // *Nature Struct. Mol. Biol.* 2014. V. 21, P. 787. DOI: 10.1038/nsmb.2871.
8. Joung I.S., Cheatham T.E. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112, No. 30. P. 9020. DOI: 10.1021/jp8001614.
9. Athavale S., Petrov A., Hsiao C. et al. // *Plos One*. 2012. V. 7, P. 1. DOI: 10.1371/journal.pone.0038024.
10. van der Spoel D., Lindahl, E., Hess B. et al. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26, P. 1701. DOI: 10.1002/jcc.20291.
11. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4, P. 435. DOI: 10.1021/ct700301q.
12. Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K. et al. // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2015. V. 11, No. 8. P. 3696. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00255.
13. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W. et al. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, No. 40. P. 10269. DOI: 10.1021/j100142a004.
14. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126, P. 014107. DOI: 10.1063/1.2408420.
15. Berendsen H., Postma J., van Gunsteren W. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, P. 3684. DOI: 10.1063/1.448118.
16. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, P. 10089. DOI: 10.1063/1.464397.
17. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // *J. Comput. Chem.* 1997. V. 18, No. 12. P. 1463. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H
18. Watson Z.L., Ward F.R., Meheust R. et al. // *eLife*. 2020. V. 9. DOI: 10.7554/elife.60482.
19. Sergiev P.V., Kiparisov S.V., Burakovsky D.E. et al. // *Journal of Molecular Biology*. 2005. V. 353, No. 1. P. 116. DOI: 10.1016/j.jmb.2005.08.006.
20. Shishkina A.V., Makarova T.M., Tereshchenkov A.G., Makarov G.I., Korshunova G.A., Bogdanov A.A. // *Biochemistry (Moscow)*. 2015. V. 80, No. 11. P. 1500–1507.
21. Wang S., Jiang K., Du X., Lu Y., Liao L., He Z., He W. // *Frontiers in Microbiology*. 2021. Vol. 12. 690744. doi: 10.3389/fmicb.2021.690744.

Макарова Татьяна Михайловна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: makarovatm@susu.ru.

*Статья поступила в редакцию 12 декабря 2023 г.
The article was submitted 12 December 2023.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов[✉], Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] zherebtcovda@susu.ru

Аннотация. Разработка и совершенствование материалов для накопления электрической энергии является важной для развития технологии возобновляемых источников энергии. Одними из наиболее подходящих устройств для накопления электрической энергии являются суперконденсаторы, так как они способны выдерживать высокие токи заряда и разряда, имеют большое количество циклов перезарядки. Характеристики двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) во многом зависят от материалов электрода, в котором формируется двойной электрический слой. Наиболее перспективными материалами для производства ДСК являются материалы на основе углерода, такие как активированные угли, сажи, фуллерены, нанотрубки, графен. Улучшить характеристики существующих материалов возможно за счет увеличения их электропроводности, смачиваемости электролитом, увеличения удельной площади поверхности. Допирование углеродных материалов атомами азота позволяет во многом решить эти задачи, в том числе снизить их электрическое сопротивление. Одним из способов получения богатых азотом углеродных материалов является медленный термолиз смеси каменноугольного пека и меламина. Такой способ позволяет получить однофазные углеродные материалы с массовой долей пека до 22 масс. %. Методами электронной микроскопии показано, что с увеличением концентрации азота происходит разрыхление материалов. Методом рентгенофазового анализа показано, что полученные материалы имеют слоистую структуру, подобную графиту. Методом РФЭС установлено, что атомы азота встраиваются в структуру графитового листа. В полученных материалах преобладают атомы азота в пиридиновой конфигурации. Электрохимические свойства полученных материалов были исследованы при помощи электрохимической ячейки, которая является прототипом ДСК. Наибольшей ёмкостью обладает материал с концентрацией азота 4,2 масс. %. Характеристики полученного ДСК сравнили с промышленно выпускаемым конденсатором ёмкостью 220 мФ и показали их большое сходство.

Ключевые слова: твердые растворы, углерод, азот, электропроводность, электрохимия

Для цитирования: Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота / Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 159–167. DOI: 10.14529/chem240218

Original article
DOI: 10.14529/chem240218

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CARBON MATERIALS WITH HIGH NITROGEN CONTENT

D.E. Zhivulin, A.I. Lutsenko, D.A. Zherebtcov[✉], R.S. Morozov, G.P. Vyatkin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] zherebtcovda@susu.ru

Abstract. The development and improvement of materials for storing electrical energy is important for the development of renewable energy technology. Some of the most suitable devices for storing electrical energy are supercapacitors, since they are able to withstand high charge and discharge currents, and they have a large number of recharge cycles. The characteristics of double-layer supercapacitors (DLSC) largely depend on the materials of the electrode on which the electrical double layer is formed. The most promising materials for the production of DLSC are carbon-based materials,

such as activated carbons, soot, fullerenes, nanotubes, and graphene. It is possible to improve the characteristics of existing materials by increasing their electric conductivity, electrolyte wettability, and increasing the specific surface area. Doping carbon materials with nitrogen atoms makes it possible to solve these problems in many ways, including reducing their electric resistance. One of the ways to obtain nitrogen-rich carbon materials is the slow thermolysis of a mixture of coal tar pitch and melamine. This method makes it possible to obtain single-phase carbon materials with the pitch mass fraction up to 22 wt %. Electron microscopy methods have shown that with increasing nitrogen concentration, materials become loosened. With the use of X-ray phase analysis it has been shown that the resulting materials have a layered structure similar to graphite. Using the XPS method, it has been established that nitrogen atoms are embedded in the structure of the graphite sheet. The resulting materials are dominated by nitrogen atoms in the pyridine configuration. The electrochemical properties of the resulting materials have been studied in an electrochemical cell, which is a prototype of DLSC. The material with the nitrogen concentration of 4.2 wt % has the greatest capacity. The characteristics of the resulting DLSC have been compared with a commercially produced capacitor with a capacity of 220 mF and have shown their great similarity.

Keywords: solid solutions of carbon-nitrogen, electric conductivity, electrochemical properties

For citation: Zhivulin D.E., Lutsenko A.I., Zherebtsov D.A., Morozov R.S., Vyatkin G.P. Electrochemical properties of carbon materials with high nitrogen content. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):159–167. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240218

Введение

Для развития технологии возобновляемой энергии необходимы устройства, способные сохранять накопленную электрическую энергию, обеспечивать высокие токи заряда и разряда, а также быть дешёвыми в производстве и утилизации [1]. Наиболее эффективным решением является использование двойнослойных суперконденсаторов (ДСК). ДСК представляет собой электрохимическое устройство, заполненное электролитом, состоящее из двух электродов, разделённых сепаратором. Накопление энергии в таких устройствах осуществляется за счёт разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов. Емкость ДСК зависит от двойного электрического слоя, возникающего на обкладках конденсатора. Двойной электрический слой можно представить как набор отдельных конденсаторов, последовательно соединённых между собой за счёт электролита, являющегося проводником с ионным типом проводимости. Механизм работы ДСК схож с механизмом работы обычного конденсатора, но при этом расстояние между обкладками, несущими различный по знаку заряд, составляют несколько атомных слоев. Одна обкладка ДСК представлена электронами в электронном проводнике, а вторая – сорбированными на поверхности электронного проводника ионами из раствора электролита [2]. Таким образом, емкость ДСК напрямую зависит от удельной площади поверхности материала обкладок, в котором формируется двойной электрический слой, а также от смачиваемости поверхности электролитом. Также эффективность работы зависит от электропроводности материала, в котором формируется двойной электрический слой, так как при разрядке конденсатора часть запасенной энергии будет рассеяна в виде тепла и конденсатор не сможет полностью отдать запасенный заряд. Таким образом, разработка новых материалов электродов является важнейшей задачей для улучшения рабочих характеристик современных ДСК [3].

В настоящее время для производства ДСК широко применяются материалы на основе углерода [4–7], имеющие развитую поверхность, такие как порошки активированного угля, углеволоконная ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Значительное количество публикаций посвящено поиску новых материалов на основе углерода, характеристики которых превосходили бы существующие [8–12]. Перспективным направлением в получении новых материалов для ДСК является допирование углеродных материалов атомами азота [13–15]. Допирование углеродных материалов позволяет снизить электрическое сопротивление [16, 17], а также увеличить смачиваемость поверхности электролитом.

Синтез материалов

Простым и удобным способом получения углеродных материалов с высоким содержанием азота является пиролиз богатых углеродом предшественников [18–21]. В качестве предшествен-

ника, богатого азотом, был выбран меламин, представляющий собой гетероциклическое органическое вещество, тример цианамид. В процессе пиролиза меламин при 500 °С образуется политриазинимид (ПТИ), содержащий значительное количество водорода и кислорода. Структура ПТИ представляет собой набор плоских молекул на основе гептазина, уложенных слоями подобно графиту.

Для получения углеродных материалов с различной концентрацией азота хорошо подходит метод совместного термолиза меламин и каменноугольного пека или фенолфталеина [22, 23]. В этом случае в процессе термолиза меламин происходит отсоединение -циано и -амино групп с выделением большого количества аммиака. В процессе термолиза пека происходит удаление атомов кислорода и водорода, при этом в твердом остатке образуются сопряженные углерод – углеродные связи. В процессе совместного термолиза пека и меламин происходит укрупнение ароматических полициклических молекул, при этом происходит встраивание атомов азота в углеродную сетку. Продуктами синтеза являются твердые растворы азота в углероде, электропроводность которых сильно увеличивается с увеличением концентрации азота [22, 23].

Для синтеза материалов был выбран среднетемпературный пек (СТП). Материалы готовили в соответствии с методикой, предложенной в статье [22]. Массовая доля пека в образцах составляла от 50 до 100% с шагом 10 %. Полученную механическую смесь гомогенизировали путем перетирания в агатовой ступе, засыпали в склянку, закрывали медной фольгой. Склянки с образцами помещали в металлический контейнер и засыпали древесным углем. Контейнер с образцами помещали в муфельную печь и проводили термическую обработку. Режим нагрева образцов состоял из 3 этапов: медленный нагрев до температуры 500 °С за 500 ч., изотермическая выдержка при температуре 500 °С в течение 100 ч, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью остывания печи.

Методы исследования

Для изучения морфологии поверхности полученных материалов применяли сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ (контраст во вторичных и отраженных электронах). Химический состав определяли при помощи анализатора CHNS PerkinElmer 400 Series II. Данные о структуре были получены при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K α . Для исследования электрохимических свойств использовали потенциостат-гальваностат IPC Pro L. Образцы для изучения электрохимических свойств готовили в виде прототипа ДСК плоской формы (рис. 1).



Рис. 1. Этапы подготовки ДСК для электрохимических измерений: 1 – эскиз медного электрода, 2 – электроды с нанесенной пастой, 3 – совмещенные электроды, разделенные сепаратором, 4 – то же, в полиэтиленовом пакете, 5 – залитый смолой ДСК в корпусе и электрическими выводами

Пасту, приготовленную путем перетирания 0,35 г углерод-азотного материала с добавлением 30 % водного раствора КОН, наносили на обезжиренный электрод, изготовленный из медной фольги размерами 20 × 20 мм. Полученные электроды совмещали между собой через пористый полипропиленовый сепаратор от литий-ионного аккумулятора, также выдержанный в 30 % растворе КОН. Совмещенные электроды упаковывали в полиэтиленовый zip-lock. К медным выводам из фольги припаивались медные проволочные выводы, и вся сборка укладывалась в квадратный полимерный корпус и заливалась эпоксидной смолой ЭДП.

Обсуждение результатов

С увеличением массовой доли пека происходит изменение морфологии поверхности материалов (рис. 2). Для материала, приготовленного из чистого пека, характерна слоистая глобулярная морфология. Для материалов с массовой долей пека 90–70 % морфология практически не изменяется, они представляют собой рыхлую массу. Для материалов с массовой долей пека 60–70 % на поверхности материалов начинает проявляться пластинчатая структура.

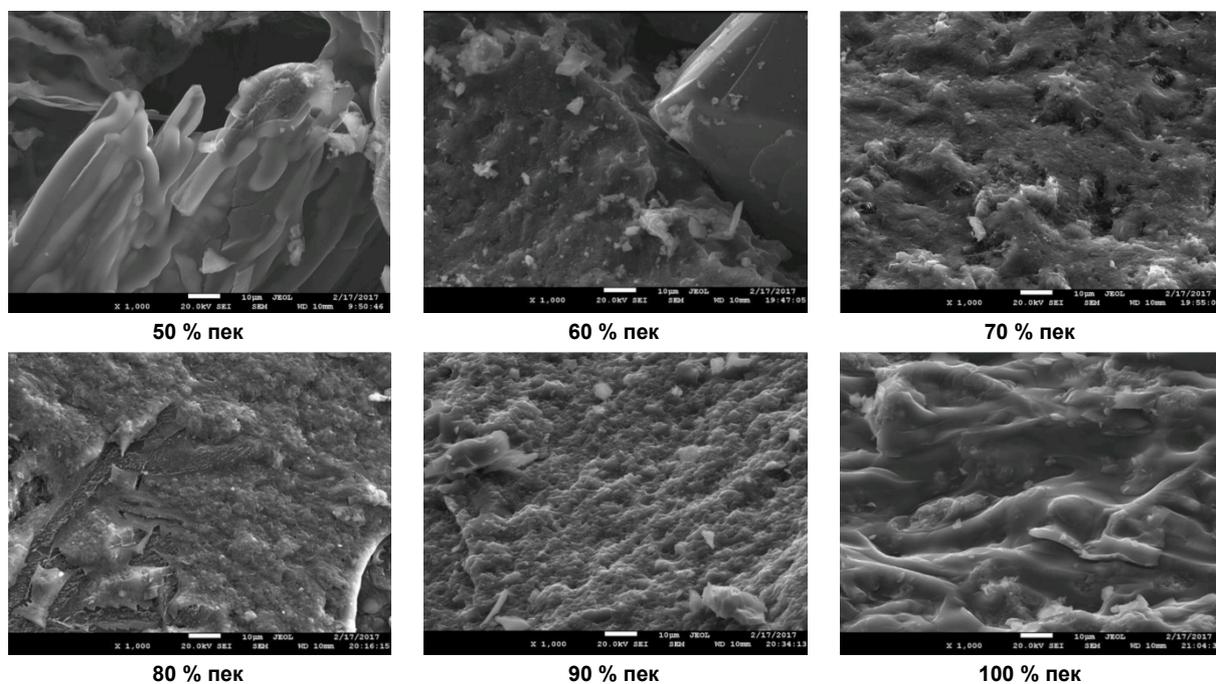


Рис. 2. Морфология углерод-азотных материалов с различной массовой долей пека

Разрыхление материала с уменьшением массовой доли пека создает развитую поверхность, что может в значительной мере изменять физические свойства материалов.

По данным химического анализа (табл. 1) максимальная концентрация азота соответствует материалу с массовой долей пека 50 %. С увеличением массовой доли пека концентрация азота снижается. В материале также содержатся в незначительных количествах водород и кислород. Концентрация кислорода практически не изменяется, и его наличие в полученных материалах связано с присутствием кислорода в пеке. Наибольшая концентрация водорода соответствует материалу, приготовленному из чистого пека. С увеличением концентрации азота, источником которого является меламин, концентрация водорода уменьшается, что свидетельствует о том, что содержащийся в исходном пеке связанный с углеродом водород (в алифатических и ароматических углеводородах) в процессе термоллиза удаляется при участии аммиака. Концентрация кислорода не коррелирует с изменением концентрации водорода. Это свидетельствует о том, что кислород и водород присутствуют в разных группировках и в разных молекулах. Вероятнее всего, кислород присутствует в виде C=O и C-O-C групп.

Таблица 1

Элементный состав твердых растворов углерод – азот

№ п/п	Массовая доля пека	Концентрация, масс. %			
		C	H	N	O
1	50	73,01	1,64	22,38	2,97
2	60	81,99	2,07	13,83	2,11
3	70	87,49	2,29	7,90	2,32
4	80	90,64	2,51	4,20	2,65
5	90	91,97	2,91	2,56	2,56
6	100	93,84	2,52	1,41	2,23

По данным рентгенофазового анализа все приготовленные с различной массовой долей пека (50–100 %) материалы содержат одну фазу – твердый раствор азота в углероде. Дифрактограммы исследуемых материалов (рис. 3а) содержат один сильно уширенный рентгеновский максимум в диапазоне углов 2θ 25,2–25,9°, который соответствует отражению от плоскостей (002) графита. Наличие данного максимума подтверждает наличие графитоподобной слоистой структуры в исследуемых материалах. Большая полуширина на половине высоты (ПШПВ) рентгеновских максимумов свидетельствует об отсутствии дальнего порядка и наличии большого количества дефектов упаковки. С увеличением массовой доли пека полуширина рентгеновского максимума уменьшается (рис. 3б). Уменьшение доли пека при синтезе приводит к разрыхлению структуры, что является следствием роста числа вакансий в материале после удаления части азота из графеновых слоев при 300–500 °С.

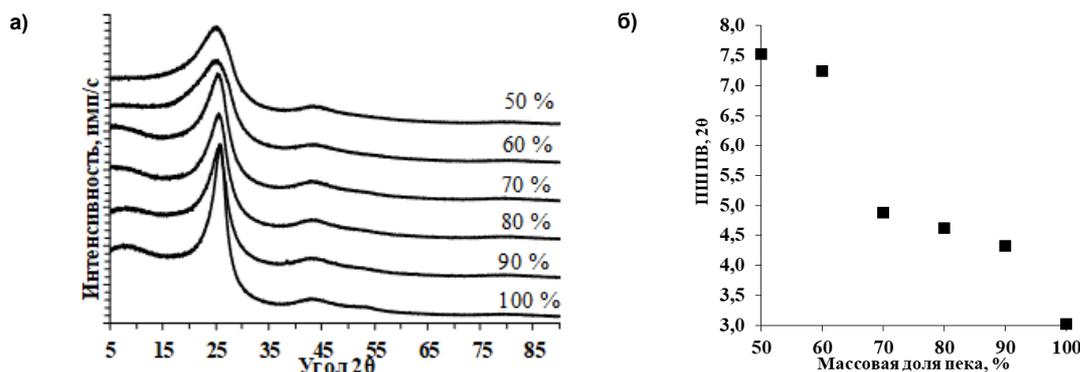


Рис. 3. Дифрактограммы углерод-азотных материалов (а), изменение ПШПВ от массовой доли пека (б)

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что атомы азота входят в структуру графитового листа. На обзорном спектре РФЭС (рис. 4а) материала с массовой долей пека 50 % и наибольшей концентрацией азота наблюдается 3 основных пика, соответствующих азоту (N1s), углероду (C1s) и кислороду (O1s).

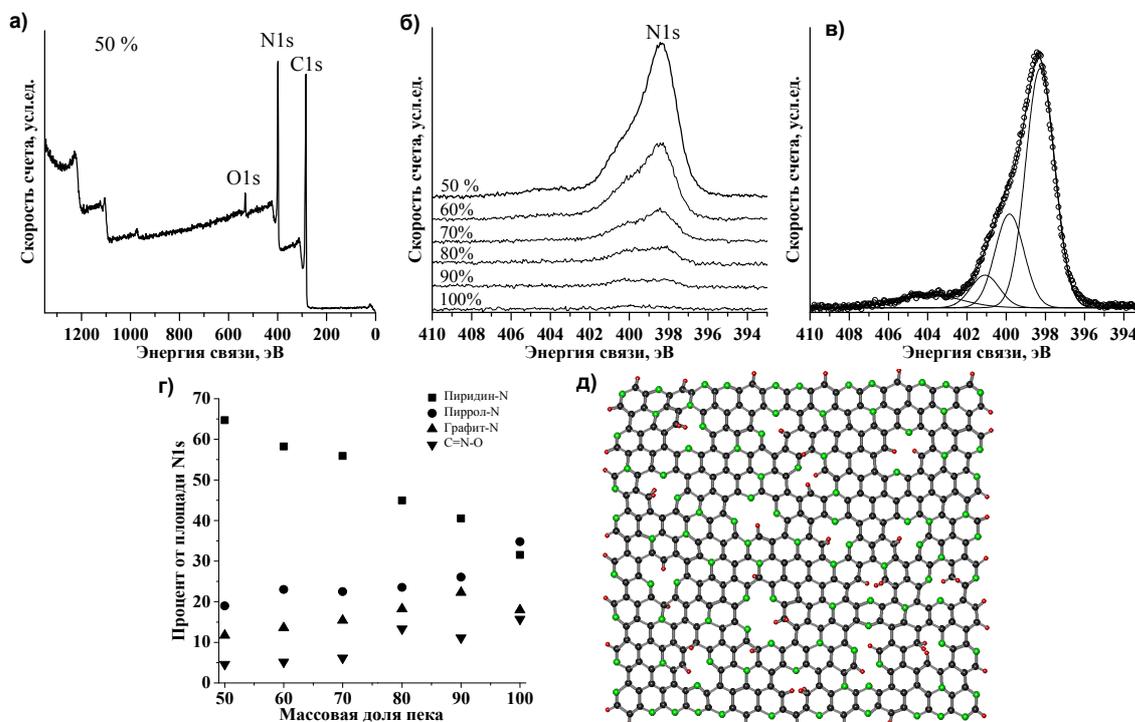


Рис. 4. Обзорный РФЭС спектр углерод-азотного материала с массовой долей пека 50 % (а), спектры РФЭС высокого разрешения линии N1s (б), пример разложения линии N1s материала с массовой долей пека 50 % (в), изменения концентрации различных типов атомов азота (г), модель структуры материала $C_{376}N_{99}H_{65}V_{ac}C_{21}$, близкого к составу образца с массовой долей пека 50 % (д), раскраска атомов: черные – углерод, зеленые – азот, красные – водород, синие – кислород (д)

соответствующих линиям C1s, N1s, O1s. Форма линии N1s является сложной и состоит из суперпозиции нескольких компонент, интенсивность которых меняется в зависимости от массовой доли пека (рис. 4б). Наличие нескольких компонент в спектре обусловлено химическим сдвигом, возникающим за счет различного окружения атомов азота. Компонента с энергией связи 398,26 эВ соответствует пиридиновому атому азота, 399,83 эВ – пирролоподобному атому азота, 400,90 эВ – графитоподобному атому азота, а 403,99 эВ – окисленному атому азота (рис. 4в).

Площадь каждой компоненты пропорциональна концентрации соответствующего типа атома азота и плавно изменяется с ростом доли пека (рис. 4г). С увеличением содержания меламин в исходной шихте возрастает доля пиридинового типа атома азота, при этом уменьшается доля пиррольного, графитоподобного и окисленного азота. На рис. 4д представлена шаростержневая модель одного графитового слоя, соответствующая материалу с максимальной концентрацией азота (массовая доля пека 50 %). Модель учитывает соотношение атомов углерода, азота, водорода, и кислорода, а также наличие различных типов атомов азота. За счет преобладания пиридинового атома азота в графитовом слое происходит образование структурных дефектов типа вакансия. Полученный графитовый слой, содержащий вакансии, образованные различными типами атома азота, будет стремиться к искривлению графитового слоя. Полученные в ходе анализа простейшей шаростержневой модели выводы об искривлении графитового слоя хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Значительное увеличение электропроводности углерод-азотных материалов, описанное в работах [22, 23], можно объяснить тем, что пиридиновый и графитоподобный атомы азота отдают свой пятый электрон в коллективное пользование, тем самым увеличивая концентрацию носителей заряда.

Важными с точки зрения электрохимических применений являются удельная площадь поверхности, средний размер микро- и мезопор. Данные об удельной поверхности, объеме микро- и мезопор были исследованы для образцов, полученных тем же способом, но в качестве источника углерода использовали высокотемпературный каменноугольный пек (ВТП) и нефтяной (НФП) пек для образцов с массовой долей пека 10–100 масс. %, прошедшие дополнительную температурную обработку 950 °С в течение 5 часов. Определение удельной площади поверхности, объема микро- и мезопор проводили, используя метод, основанный на адсорбции атомов азота при помощи анализатора поверхности ASAP2020. Для образцов из двух видов пека наблюдается общая закономерность изменения удельной площади поверхности, объема микро- и мезопор (рис. 5) в зависимости от массовой доли пека. Наблюдаемая при помощи электронной микроскопии морфология исследуемых образцов коррелирует с наблюдаемым свойством поверхности образцов, приготовленных из других видов пека и дополнительно прошедших термическую обработку при температуре 950 °С: при росте доли меламин все эти характеристики резко возрастают. Важно отметить, что морфология образцов после термической обработки при 950 °С, обнаруженная при помощи электронной микроскопии, сохраняется.

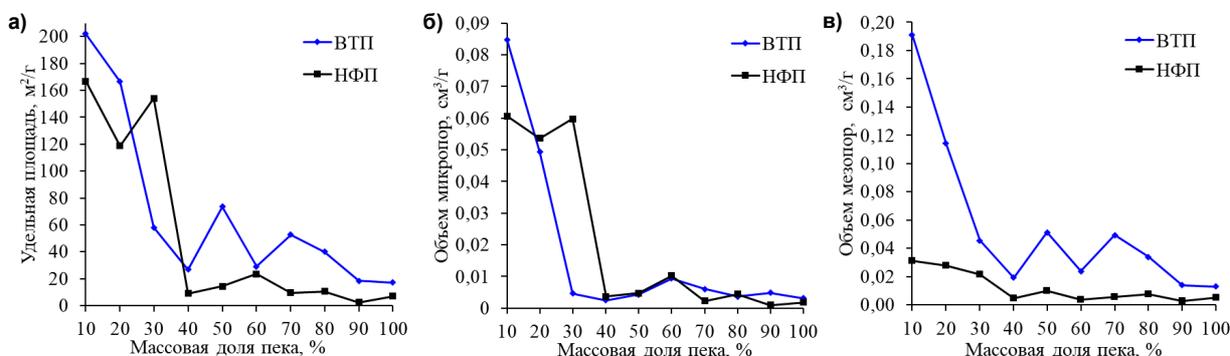


Рис. 5. Свойства поверхности и пористости углерод-азотных материалов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного (ВТП) и нефтяного пеков, прошедших дополнительную термическую обработку 950 °С: удельная площадь (а), средний объем микропор (б), средний объем мезопор (в)

Вместе с тем, нагревание до 950 °С приводит к резкому снижению содержания азота (с 22 до 7 масс. %), что сопровождается снижением электрохимических свойств. Учитывая схожесть используемых для синтеза материалов, можно предположить, что данная закономерность будет справедлива и для исследуемых образцов.

Исследование электрохимических свойств углерод-азотных материалов проводили в специально подготовленных электрохимических ячейках, которые представляли собой прототип ДСК, в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии, а также определяли емкость полученных ячеек (рис. 6). Подобный способ подготовки образцов не является оригинальным и описан в литературе [24–26]. Емкость электрохимических ячеек определялась двумя независимыми методами: при помощи мультиметра и RCL-метра. На всех представленных зависимостях наилучшими характеристиками обладает материал с массовой долей пека 80 %. Было проведено сравнение хроноамперограммы потенциостатического заряда, изготовленного конденсатора с массовой долей пека 80 %, а также промышленно выпускаемого ДСК емкостью 220 мФ (рис. 6г), близкого по массе пастовых электродов. Очевидно, что характеристики оригинальной электрохимической ячейки превосходят характеристики промышленно выпускаемого ДСК.

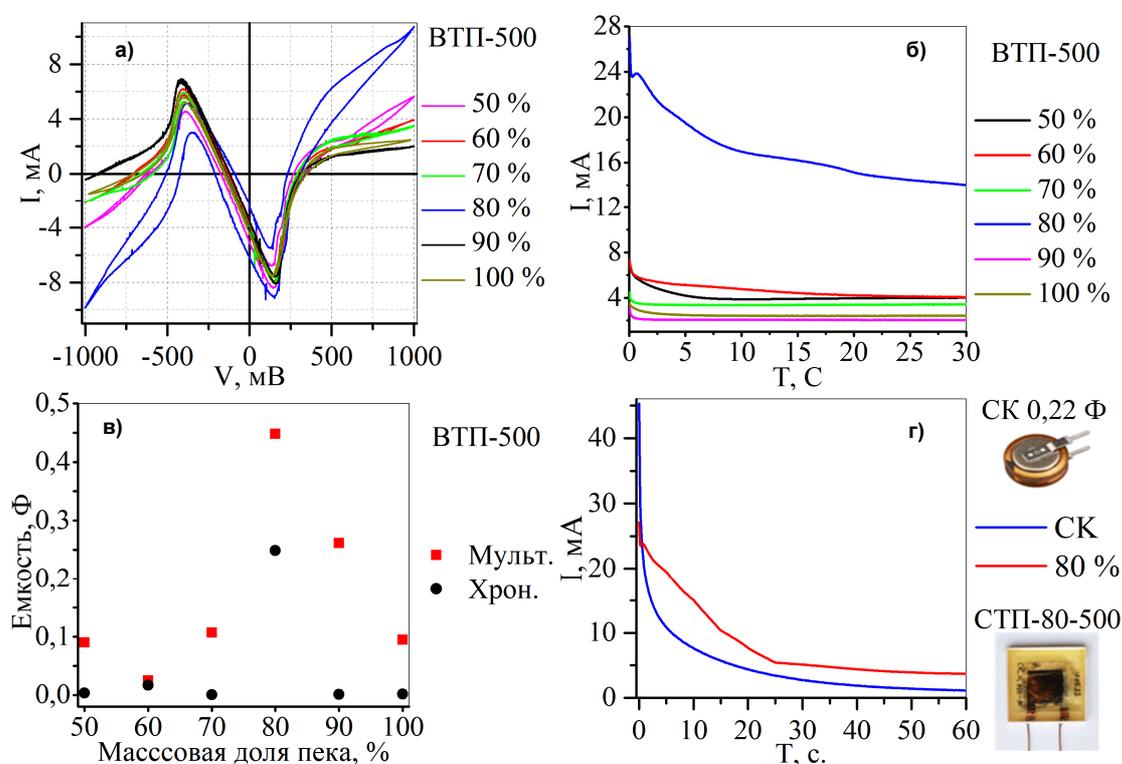


Рис. 6. Кривая ЦВА (а), хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда (б), зависимость емкости от содержания пека (в), хроноамперограммы потенциостатического заряда импортного конденсатора и двойнослойного конденсатора на основе углеродазотного материала с массовой долей пека 80 % (г)

Заключение

Установлено, что продуктами совместного термолитза меламина и пека с массовой долей пека 50–100 % являются углерод-азотные материалы, содержащие одну фазу со структурой, подобной графиту. Максимальная концентрация азота достигает 22,38 масс. %. С увеличением содержания азота происходит разрушение материала, что подтверждается методом электронной микроскопии. При помощи РФЭС спектроскопии установлено, что с увеличением массовой доли меламина увеличивается концентрация пиридиновых атомов азота. Это влияет на электропроводность полученных материалов за счет увеличения количества носителей заряда. Исследование электрохимических свойств полученных материалов позволило выделить наиболее перспективный материал для применения его в качестве пастовых электродов ДСК.

В качестве рекомендации можно предложить, что для увеличения площади материалов и удаления фазы политриазинимида (а также островков этой фазы в структуре твердых растворов

с 50–70 % пека) необходимо проводить нагрев до 650 °С с выдержкой 1 ч. Такое повышение температуры лишь незначительно снизит концентрацию азота в твердом растворе. Кроме того, для получения развитой микро- и мезопористости следует использовать смеси с 10 % пека, хотя это удорожит конечный продукт. Альтернативой для развития объема пор при сохранении максимального содержания азота (около 15–20 масс. %) может служить применение смеси с 50 % пека, но с последующим помолом и эксфолиацией твердого раствора.

Список источников

1. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Саметов А.А. и др. // ISJAEЕ. 2013. Т. 11, № 133. С. 92. Ed. reg. No. 1860.
2. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1, № 4. С. 14. EDN: MISSTP.
3. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // Journal of power sources. 2006. V. 157, No. 1, P. 11. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
4. Frackowiak E. // Physical chemistry chemical physics. 2013. V. 9. No. 15. P. 1774. DOI: 10.1039/b618139m.
5. Lee S.W., Gallant B.M., Byon H.R. et al. // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4, No. 6. P. 1972. DOI: 10.1039/C0EE00642D.
6. Kim T.Y., Jung G., Yoo S. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7, No. 8. P. 6899. DOI: 10.1021/nn402077v.
7. Fitzer E., Kochling K., Boehm H., et al. // Pure and Applied Chemistry. 1995. V. 67, No. 3. P. 473. DOI: 10.1351/PAC199567030473.
8. Deng X., Li J., Ma L. et al. // Mater Chem Front. 2019. V. 3(11). P. 2221. DOI: 10.1039/C9QM00425D.
9. Jiang X, Chen Y, Meng X, et al. // Carbon. 2022. V. 191. P. 448. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.011.
10. Uppugalla S., Male U., Srinivasan P. // Electrochim Acta. 2014. V. 146. P. 242. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.047.
11. Shah S.S., Alfasane M.A., Bakare I.A. et al. // J Energy Storage. 2020. V. 30 P. 101562. DOI: 10.1016/j.est.2020.101562.
12. Yang Z., Xiang M., Zhu W. et al. // ACS Sustain Chem Eng. 2020. V. 8(17). P. 6675. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00188.
13. Ilnicka A., Skorupska M., Szkoda M. et al. // Mater. Res. Lett. 2022. V. 11, No. 3. P. 213. DOI: 10.1080/21663831.2022.2139163.
14. Gao K., Wang B., Tao L. et al. // Adv Mater. 2019. V. 31(13). P. 1805121. DOI: 10.1002/adma.201805121.
15. Lee W.J., Maiti U.N., Lee J.M., et al. // Chem Commun. 2014. V. 50(52). P. 6818. DOI: 10.1039/c4cc00146j.
16. Zhang J., Yang Z., Wang X. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6(88). P. 84847. DOI: 10.1039/C6RA17231H.
17. Deng Y., Ji Y., Wu H. et al. // Chem Commun. 2019. V. 55(10). P. 1486. DOI: 10.1039/c8cc08391f.
18. Hulicova-Jurcakova D., Serebrych M., Lu M. et al. // Adv Funct Mater. 2009. V. 19(3). P. 438. DOI: 10.1002/adfm.200801236.
19. Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira M. et al. // Carbon. 2009. V. 47(8). P. 2032. DOI: 10.1016/J.CARBON.2009.03.050.
20. Horikawa T., Sakao N., Sekida T. et al. // Carbon. 2012. V. 50(5). P. 1833. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.033.
21. Wang X., Wang W., Qin R. et al. // Chem Eng J. 2018. V. 354. P. 261. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.016.
22. Zhrebtsov D.A., Pankratov D.A., Dvoryak S.V. et al. // D&R Mater. 2021. V. 111, P. 108183. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108183.
23. Zhrebtsov D.A., Smolyakova K.R., Yantsen R.F. et al. // D&R Mater. 2018. V. 83. P. 75. DOI: 10.1016/J.DIAMOND.2018.01.026.

24. Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М., Воротынцев М.А. и др. // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 4. С. 167. EDN: RDNCXL.

25. Yuan X., Zhou C., Wang J. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 46. № 1. P. 435–443. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.08.280

26. Sánchez-Romate X.F., Bosque A.D., Artigas-Arnaudas J. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137746. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137746.

Живулин Дмитрий Евгеньевич – младший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, НИИ перспективных материалов и технологии ресурсосбережения, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zhivulinde@susu.ru.

Луценко Александр Игоревич – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lex07164@mail.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com, zherebtcovda@susu.ru.

Морозов Роман Сергеевич – научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovrs@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: viatkingr@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 31 января 2024 г.

The article was submitted 31 January 2024.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИДЕРНОГО ПЕПТИДА CmlAL С РИБОСОМОЙ *E. coli*, СВЯЗАВШЕЙ ХЛОРАМФЕНИКОЛ В НЕКАНОНИЧЕСКОМ САЙТЕ

Г.И. Макаров✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ makarovgi@susu.ru

Аннотация. Методами докинга, взвешенной и равновесной молекулярной динамики была получена структура комплекса 70S A/A,P/P-рибосомы *E. coli*, связавшей антибиотик хлорамфеникол в неканоническом сайте недалеко от пептидилтрансферазного центра в присутствии известного стоп-пептида к нему – CImAL. В ней хлорамфеникол удерживается в рибосоме за счет вклинивания своего нитрофенильного остатка в полость между остатками Ψ2504 и U2506 23S рРНК и образования гидрофобных контактов с ними, а также водородных связей с остатками G2505 и G2061 23S рРНК. Лидерный пептид CImAL при этом образует множество стабильных водородных связей с остатками G2061, m²A2503, U2609 и C2610 23S рРНК в рибосомном туннеле. Молекулярно-динамическое моделирование этого тройного комплекса показало, что механизм действия антибиотика заключается в индуцировании расхождения субстратов пептидилтрансферазной реакции друг относительно друга на расстояние, исключающее реакцию транспептидации. Это расхождение субстратов пептидилтрансферазной реакции стабилизировалось взаимодействиями между аминокислотной группой боковой цепи остатка лизина в А-сайте с одной стороны и основанием C2063 и хлорамфениколом – с другой. При этом α-аминогруппа остатка лизина образует водородную связь с карбонильной группой остатка Ala-7 CmlAL. Это, совместно со специфическими взаимодействиями остатков пептида CmlAL с остатками рРНК рибосомного туннеля, объясняет останов трансляции в присутствии хлорамфеникола именно на данной последовательности и, как следствие, присутствие данной последовательности в генах, кодирующих белок-транспортер CmlA, отвечающий за резистентность рибосом к данному антибиотику.

Ключевые слова: рибосома, хлорамфеникол, CmlAL, стоп-пептид, молекулярная динамика

Благодарности. Исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–24–20030). Авторы благодарят Вычислительный центр МГУ имени М.В. Ломоносова за предоставленную возможность вести расчеты МД на суперкомпьютере «Ломоносов-II».

Для цитирования: Макаров Г.И. Взаимодействие лидерного пептида CmlAL с рибосомой *E. coli*, связавшей хлорамфеникол в неканоническом сайте // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 168–176. DOI: 10.14529/chem240219

Original article
DOI: 10.14529/chem240219

INTERACTION OF THE CmlAL LEADER PEPTIDE WITH *E. coli* RIBOSOME, BINDING CHLORAMPHENICOL IN NON-CANONICAL SITE

G.I. Makarov✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ makarovgi@susu.ru

Abstract. With the use of docking, equilibrium and biased molecular dynamics simulations, the structure of the 70S *E. coli* A/A,P/P-ribosome complex with chloramphenicol, an antibiotic, bound in a non-canonical site near the peptidyl transferase center, and CImAL leader peptide, placed in the nascent

peptide exit tunnel, has been obtained. In this structure, chloramphenicol is retained in the ribosome due to wedging of its nitrophenyl residue into the cavity between the Ψ 2504 and U2506 residues of 23S rRNA and formation of hydrophobic contacts with them, as well as hydrogen bonds with the G2505 and G2061 residues of 23S rRNA. The CmlAL leader peptide forms many stable hydrogen bonds with the G2061, m2A2503, U2609, and C2610 residues of 23S rRNA. Molecular dynamics simulations of this ternary complex has shown that the mechanism of antibiotic action is to induce divergence of the peptidyl transferase reaction of the substrates relative to each other at a distance that excludes the transpeptidation reaction. This divergence of the peptidyl transferase reaction substrates is stabilized by interactions between the side chain amino group of the lysine residue in the A site, on the one hand, and the C2063 base and chloramphenicol, on the other hand. In this case, the α -amino group of the lysine residue forms a hydrogen bond with the carbonyl group of the Ala-7 CmlAL residue. Together with specific interactions of the CmlAL peptide residues with the rRNA residues of the nascent peptide exit tunnel, this explains the arrest of translation in the presence of chloramphenicol at this particular sequence and, as a consequence, the presence of this sequence in the genes encoding the CmlA transporter protein, which is responsible for ribosomal resistance to this antibiotic.

Keywords: ribosome, chloramphenicol, CmlAL, leader peptide, molecular dynamics

Acknowledgments. This research was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22–24–20030). The authors are grateful to the Lomonosov Moscow State University Supercomputer Center for the opportunity to carry out MD simulations using the “Lomonosov-II” supercomputer.

For citation: Makarov G.I. Interaction of the CmlAL leader peptide with *E. coli* ribosome, binding chloramphenicol in non-canonical site. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):168–176. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240219

Введение

Один из способов обеспечения устойчивости к хлорамфениколу, используемый бактериальными клетками, заключается в применении белка-транспортёра CmlA, который откачивает хлорамфеникол из клетки [1–3]. Как и в случае других систем устойчивости к антибиотикам, CmlA вырабатывается клеткой не постоянно, но только в присутствии хлорамфеникола. Трансляция CmlA регулируется лидерным пептидом CmlAL, подобно тому, как лидерные пептиды семейства Erm регулируют синтез соответствующей метилтрансферазы [4]. В мРНК старт-кодон лидерного пептида CmlAL доступен рибосоме, а последовательность Шайн – Дальгарно и старт-кодон регулируемого белка CmlA скрыт вторичной структурой, содержащей три шпильки (рис. 1). В отсутствие хлорамфеникола синтез лидерного пептида CmlAL начинается и проходит до конца, при этом вторичная структура мРНК не нарушается, так что синтез CmlA не идёт. В присутствии же хлорамфеникола CmlAL останавливает свой биосинтез, что вызывает конформационные изменения в мРНК, приводящие к открытию старт-кодона CmlA и его синтезу [5, 6].

Биохимические эксперименты, использующие метод обратной транскрипции на мРНК (toeprinting), установили, что в присутствии хлорамфеникола синтез CmlAL останавливается на последовательности M₁STSKNAD₈ так, что следующий остаток лизина остаётся в А-сайте рибосомы [7]. Более того, эти эксперименты показали, что в присутствии обоих тРНК и пептида в рибосомном туннеле хлорамфеникол также присутствует в пептидилтрансферазном центре или верхней части рибосомного туннеля, однако каноническое связывание хлорамфеникола, установленное методами рентгеноструктурного анализа [8, 9], при этом невозможно. Однако хлорамфеникол может связываться в неканоническом сайте связывания, будучи при этом способен взаимодействовать с растущим пептидом [10]. Теперь мы предприняли попытку исследовать структуру возникающего при этом тройного комплекса пептид – рибосома – хлорамфеникол методами молекулярно-динамического моделирования.

Экспериментальная часть

Моделируемая система. Мы использовали структуру А/А,Р/Р-состояния рибосомы *E. coli*, смоделированную в работе [11]. Из этой структуры были выделены все остатки, у которых хотя бы один атом попадал в тетрагональную область $9 \times 9 \times 10$ нм, включающую в себя весь пептидилтрансферазный центр и рибосомный туннель таким образом, что центр этой области находился в тоннеле, а туннель пролегал вдоль мысленной оси аппликата. При этом в ней также был установлен в неканоническом сайте связывания хлорамфеникол, так же, как было найдено в [10]:

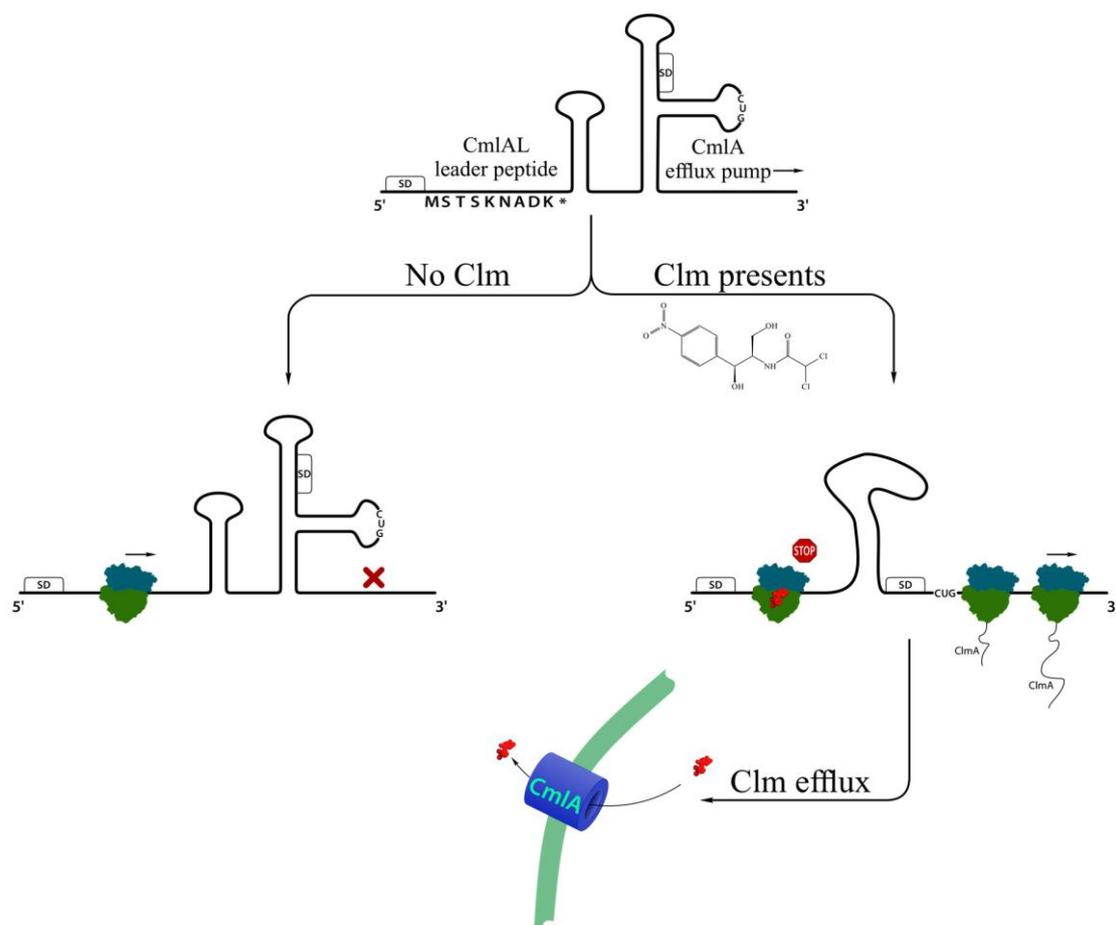


Рис. 1. Механизм регуляции трансляции белка-транспортёра CmlA лидерным пептидом CmlA

между основаниями $\Psi 2504$ и $U2506$. В этой системе устанавливали стоп-пептид CmlAL ($M_1STSKNAD_8$) в конформациях, предсказанных докинг в программе rDock [12]. В процессе докинга С-конец пептида был фиксирован, всего было выполнено 20000 запусков оптимизационного процесса – 20 попыток по 1000 запусков каждая, причём при каждой попытке генератор случайных чисел инициализировался случайным числом.

Моделируемая система помещалась в тетрагональную ячейку размерами $13,2 \times 13,2 \times 12,2$ нм, заполненную молекулами воды TIP4P_{EW} [13] таким образом, что грани были покрыты слоем воды около 0,9 нм. Остаточный отрицательный заряд был скомпенсирован ионами калия [14], причем располагали их вблизи отрицательно заряженных групп [15] (скрипт был любезно предоставлен А. Залевским). Молекулы воды были частично заменены ионами калия, магния и хлорид-анионами для достижения концентрации $MgCl_2$ в 7 мМ и KCl в 100 мМ, что препятствовало вымыванию координированных РНК ионов магния и калия из рибосомы в водную фазу. Суммарно итоговая система содержала 153 иона магния, 922 ионов калия, 127 хлорид-анионов. В ходе молекулярно-динамических симуляций все остатки, чьи атомы находились не далее 0,1 нм от грани моделируемого фрагмента рибосомы, были позиционно ограничены. Этот подход сохраняет локальную подвижность остатков рРНК стенок рибосомного тоннеля, необходимую для подстройки к связыванию лиганда.

При моделировании комплекса пептида SecM с полноразмерной А/А,Р/Р-рибосомой *E. coli* мы устанавливали пептид в смоделированной в конформации в указанную выше структуру рибосомы из [11] и хлорамфеникол по образцу структуры из [10]. При этом мы пользовались полученной в этой работе полной симуляционной ячейкой размером $23,7 \times 26,7 \times 24,7$ нм, содержащей не только А/А,Р/Р-рибосому с координированными ионами, но и уравновешенную молекулярно-динамическими симуляциями воду и растворённые ионы в указанных выше концентрациях. При этом удалялись молекулы воды, перекрывающиеся с устанавливаемым пептидом.

Для оценки *a priori* взвешивающего потенциала для пептида CmlAL мы выполнили расчёт уравновешенной метадинамики с обменом потенциалами для системы, состоящей из позиционно ограниченного ССА-конца тРНК, ацилированного CmlAL, в солевом растворе с указанными выше концентрациями ионов. Размер симуляционной ячейки при этом составлял $2 \times 4,5 \times 2$ нм.

Расчеты проводились при помощи пакета GROMACS [16, 17] версии 5.1.4, анализ полученных траекторий проводился при помощи версии 2019.4 этого же пакета. Молекулярно-механические модели канонических и неканонических нуклеотидных и аминокислотных остатков строились с использованием силового поля AMBER-ff14SB [18]. Пространственные структуры и молекулярные электростатические потенциалы для неканонических остатков биополимеров, подлежащих включению в силовое поле, получались при помощи квантово-химических расчетов методом HF/6–31G*. Точечные заряды были получены при помощи метода RESP [19].

Моделирование производилось при температуре 310 К, поддерживаемой термостатом масштабирования скоростей с добавочным стохастическим членом [20] с периодом привязки 0,1 пс и периодическими граничными условиями с изотропным постоянным давлением, полученным при помощи баростата Берендсена [21] с периодом привязки равным 5 пс. Электростатические взаимодействия обрабатывались с помощью сети частиц Эвальда [22] с шагом сетки 0,125 нм и четвертым порядком интерполяции. Координаты записывались в файл траектории каждые 25 пс, а шаг интегрирования составлял 2 фс. Состав и протяжённость полученных траекторий показан в табл. 1. Длины связей атомов водорода ограничивались при помощи алгоритма LINCS [23].

Методы анализа траекторий. Анализ траекторий, получаемых при молекулярно-динамическом моделировании, включал визуальный анализ посредством программы PyMOL, поиск и оценку частот встречаемости водородных связей и стэкинг-взаимодействий согласно геометрическим критериям, описанным в работе [24], кластеризацию полученных конформаций моделируемой системы методом GROMOS [25] и расчет энергий нековалентных взаимодействий между группами атомов, понимаемых как суммы энергий ван-дер-ваальсовых и кулоновских взаимодействий между ними:

$$E_{noncov} = E_{vdw} + E_{Coulomb} \quad (1)$$

Анализ полученных траекторий также включал сравнение с траекторией для рибосомы *E. coli*, пребывающей в каноническом A/A,P/P-состоянии, полученной ранее в работе [11]. Далее она будет обозначаться как «AP *E. Coli*».

Таблица 1
Количество и протяжённость траекторий, полученных при моделировании взаимодействий лидерного пептида CmlAL с рибосомой *E. coli*, пребывающей в каноническом A,A/P,P-состоянии

Операция	Количество траекторий	Протяжённость, нс
Равновесная молекулярная динамика конформаций CmlAL, найденных докинг	6	100
Уравновешенная метадинамика с обменом потенциалами CmlAL в растворе	8	400
Уравновешенная метадинамика с обменом потенциалами с <i>a priori</i> взвешивающим потенциалом	1	200
Уравновешенная метадинамика с обменом потенциалами с <i>a posteriori</i> взвешивающим потенциалом	1	400
Моделирование основных кластеров из уравновешенной метадинамики	6	200
Моделирование комплекса CmlAL с 70S рибосомой в A,A/P,P-состоянии	2	400

Обсуждение результатов

Мы выполнили докинг лидерного пептида CmlAL (M_1 STSKNAD₈) в рибосомный туннель фрагмента рибосомы, описанного выше, зафиксировав С-конец пептида на 3'-конце Р/Р-тРНК. При этом хлорамфеникол находился в неканоническом сайте связывания. Всего было выполнено 20000 запусков оптимизационного процесса – 20 попыток по 1000 запусков каждая, причём при каждой попытке генератор случайных чисел инициализировался случайным числом, для того чтобы достичь вырождения выборки конформаций. Из них мы выбрали 6 конформаций, характеризующихся наивысшим сродством к рибосомному туннелю.

Для выбранных конформаций лидерного пептида CmlAL была рассчитана равновесная молекулярная динамика протяжённостью 100 нс, предназначенная для того, чтобы оценить стабильность предсказанной докинггом конформации. При этом на сахарофосфатный остов остатков РНК были наложены позиционные ограничения; эта мера ограничила конформационную подвижность рибосомного туннеля, поддерживая целостность комплекса рибосома–хлорамфеникол и оставляя конформационную подвижность, связанную с движением гетероциклических оснований нуклеотидных остатков. На основании анализа взаимодействий рибосома – хлорамфеникол – CmlAL была отобрана поза № 6, так как для неё при сохранении положения хлорамфеникола в неканоническом сайте связывания наблюдались наиболее интенсивные взаимодействия между CmlAL с одной стороны и хлорамфениколом и рибосомным туннелем – с другой стороны. Центроид наиболее населённого кластера, выделенного из траектории позы № 6, использовался для дальнейших расчётов.

Чтобы уточнить решение, найденное докинггом и эволюционировавшее в ходе равновесной молекулярной динамики, необходимо сгенерировать различные конформации моделируемой системы, определяемые главным образом взаимодействием аминокислотных остатков лидерного пептида CmlAL со стенками рибосомного туннеля. Удобным методом решения этой задачи является моделирование молекулярной динамики со взвешенным ансамблем. Взвешивающие потенциалы для лидерного пептида CmlAL готовились нами следующим образом. Поскольку лидерный пептид CmlAL содержит всего 8 остатков, мы смогли построить априорный взвешивающий потенциалы $V_{bias}^{apriori}$ для торсионных углов φ и ψ CmlAL достаточно детально, выполнив моделирование уравновешенной метадинамики с обменом потенциалами для CmlAL, закреплённого на ССА-концевом тринуклеотиде, в растворе. Симуляция протяжённостью 400 нс была выполнена на восьми репликах, каждая из которых подстраивала компенсирующий потенциал для углов φ и ψ соответствующего аминокислотного остатка. Ширина гауссиан составляла 10 градусов, взвешивающий коэффициент составлял 8, гауссовы функции высотой 1 кДж/моль добавлялись к взвешивающим потенциалам каждые 2500 шагов (5 пс). В результате этого расчёта мы оценили взвешивающие потенциалы $V_{bias,i}^{apriori}(\varphi_i, \psi_i)$ для каждого аминокислотного остатка CmlAL, учитывая их конформационные предпочтения, связанные, в том числе, и с взаимодействиями остатков CmlAL друг с другом. Взвешивающие потенциалы использовались в форме матриц 360×360 значений $V_{bias,i}^{apriori}(\varphi_i, \psi_i)$, при расчётах интерполируемых сплайнами.

С этими *a priori* взвешивающими потенциалами было выполнено моделирование молекулярной динамики со взвешенным ансамблем протяжённостью в 200 нс, в ходе которой значения торсионных углов φ_i и ψ_i записывались каждые 20 фс, а на сахарофосфатный остов остатков РНК так же были наложены позиционные ограничения. Полученная выборка величин торсионных углов использовалась для расчёта поправленных взвешивающих потенциалов $V_{bias,i}^{aposteriori}(\varphi_i, \psi_i)$:

$$V_{bias,i}^{aposteriori}(\varphi_i, \psi_i) = RT \ln P(\varphi_i, \psi_i) + V_{bias,i}^{apriori}(\varphi_i, \psi_i). \quad (2)$$

Поправленные взвешивающие потенциалы $V_{bias,i}^{aposteriori}(\varphi_i, \psi_i)$, учитывающие также и взаимодействия CmlAL со стенками рибосомного туннеля и окружения, использовались при следующем моделировании молекулярной динамики со взвешенным ансамблем протяжённостью в 400 нс с теми же позиционными ограничениями и частотой записи значений торсионных углов. Полученные в обоих расчётах взвешенной молекулярной динамики состояния были объединены и кластеризованы методом GROMOS с уровнем отсечки 0,1 нм по координатам тяжелых атомов CmlAL. Центроиды 6 наиболее населённых кластеров были вовлечены в дальнейшие расчёты равновесной молекулярной динамики.

Для каждой из отобранных конформаций системы была проведена равновесная динамика. Сначала на протяжении 20 нс имевшиеся в ранее проводимых расчётах позиционные ограничения сахарофосфатного остова РНК линейно ослаблялись до полного исчезновения, затем следовало 200 нс равновесной молекулярной динамики. Полученные состояния были объединены и кластеризованы методом GROMOS с уровнем отсечки 0,12 нм по координатам тяжелых атомов CmlAL, хлорамфеникола и ближайших остатков 23S рРНК. При этом пять наиболее населённых кластеров включают 99 % состояний, причём наиболее населённый кластер – 44 %. Для каждого кластера были проанализированы встречаемости водородных связей и стэкинг-взаимодействий,

а также рассчитаны энергии нековалентных взаимодействий между хлорамфениколом, лидерным пептидом и остатками рибосомного туннеля. Конформации CmlAL в центроидах первого и второго по населённости кластеров были выбраны для дальнейшего моделирования с полноразмерной рибосомой *E. coli* на том основании, что в них в наибольшей степени сохраняются взаимодействия, характерные для хлорамфеникола, находящегося в неканоническом сайте связывания, а пептид CmlAL образует множество стабильных взаимодействий с рибосомным туннелем.

Лидерный пептид CmlAL, находящийся в конформациях, соответствующих центроидам выделенных выше первого и второго кластера, был установлен в рибосомный туннель полноразмерной A/A,P/P-рибосомы *E. coli*, из которой выделялись использованные выше фрагменты рибосомы. Для каждой из построенных таким образом систем были рассчитаны траектории равновесной МД протяжённостью 400 нс. Траектория, рассчитанная для системы, построенной с конформацией CmlAL из первого кластера, будет далее называться I траекторией, а траектория, рассчитанная для системы с конформацией CmlAL из второго кластера, – II траекторией.

Состояния, содержащиеся в анализируемых участках I и II траекторий, были кластеризованы методом GROMOS, для каждой траектории в отдельности. Кластеризация производилась по конформации пептида SecM и нуклеотидных и аминокислотных остатков, слагающих рибосомный туннель, причём атомы водорода не учитывались. Дальнейший анализ проводился для состояний, принадлежащих к наиболее населённым кластерам, и центроидов этих кластеров. Наиболее населённый кластер и его центроид, извлечённый из I траектории, будет называться I кластером и I конформацией, аналогично для II траектории – II кластер и II конформация.

Во II траектории хлорамфеникол покидает неканонический сайт связывания, поэтому мы исключили её из дальнейшего рассмотрения. Таким образом, именно I конформация может рассматриваться как структура тройного комплекса хлорамфеникол – CmlAL – рибосома.

В этой структуре нитрофенильный остаток хлорамфеникола располагается между основаниями Ψ2504 и U2506, образуя с ними гидрофобные контакты. Его гидроксильные группы образуют водородные связи с 2'-гидроксильной группой остатка G2505 и основанием G2061 (табл. 2). При этом карбонильная группа хлорамфеникола образует водородную связь с боковой аминогруппой остатка лизина, этерифицирующей A-тРНК (рис. 2). Лидерный пептид CmlAL при этом образует множество стабильных водородных связей с остатками рибосомного туннеля, контактируя с основаниями G2061, m²A2503, U2609 и C2610 (рис. 3).

Таблица 2
Водородные связи в тройном комплексе хлорамфеникол – CmlAL – рибосома, % состояний

Донор	Акцептор	Встречаемость, % состояний
C1m/O3–H	50S/G2061/O ⁶	10
C1m/O1–H	50S/G2505/O _{4'}	99
A–tRNA/Lys/N _e –H	C1m/O ₄	63
A–tRNA/Lys/N–H	CmlAL/Ala7/O	69
50S/G2061/N ² –H	CmlAL/Ser4/O _β	83
50S/C2063/O ₂ –H	CmlAL/Asp8/O _δ	46
50S/C2063/O ₂ –H	CmlAL/Asp8/O _{δ'}	30
50S/m ² A2503/N ⁶ –H	CcmlAL/Ser4/O _β	53
50S/U2584/N ³ –H	CmlAL/Asn6/O _δ	94
CmlAL/Met1/N–H	50S/U2609/O ²	20
CmlAL/Met1/N–H	50S/C2610/O ^{4'}	53
CmlAL/Ser2/N–H	50S/C2610/O ²	52
CmlAL/Asp8/N–H	50S/U2585/O _{4'}	87

В I конформации расходятся субстраты пептидилтрансферазной реакции – аминогруппа остатка лизина, этерифицирующего 3'-конец A/A-тРНК, и карбонильный атом кислорода остатка аспарагиновой кислоты, находящегося на C-конце CmlAL и этерифицирующего 3'-конец P/P-тРНК. Хотя в начальных состояниях они сближены в обеих траекториях, в I траектории примерно через 20 нс субстраты начинают расходиться, и к 160 нс расстояние между их реакционными центрами стабилизируется на уровне 6Å, что хорошо видно по анализу распределения вероятности для этой величины (рис. 4). Это расхождение субстратов пептидилтрансфе-

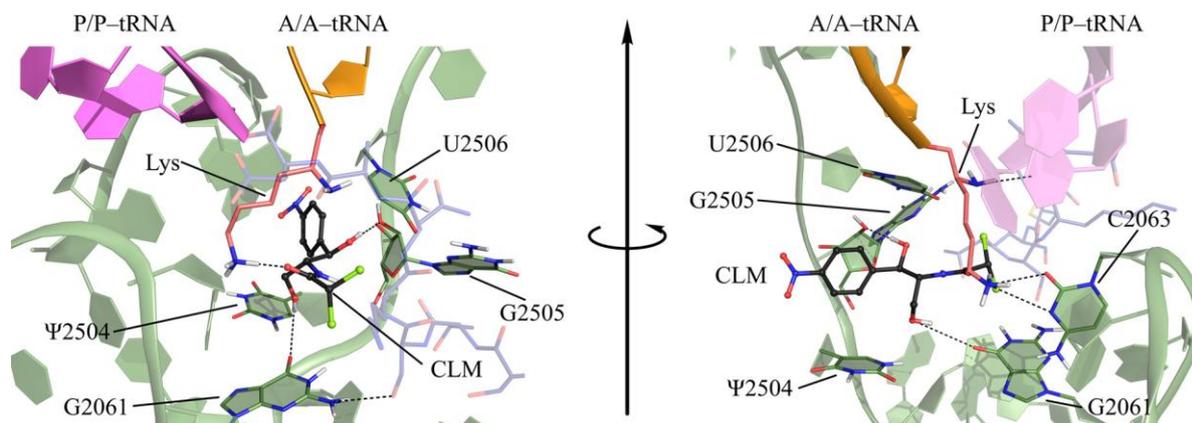


Рис. 2. Взаимодействие хлорамфеникола (черные стержни), связанного в неканоническом сайте, с A/A,P/P-рибосомой *E. coli* (зелёный), несущей лидерный пептид CmIAL, по данным молекулярно-динамического моделирования траектории I. Розовыми стержнями показан остаток лизина, ацилирующий A/A-тРНК. Чёрным пунктиром показаны водородные связи

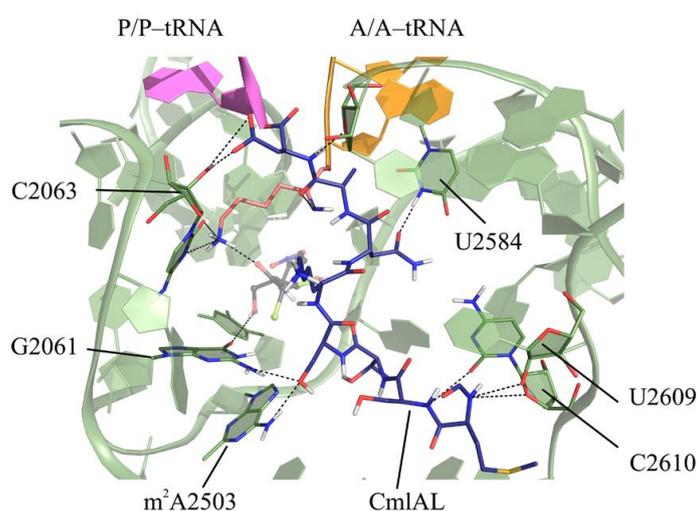


Рис. 3. Взаимодействия лидерного пептида CmIAL (синие стержни) с A/A,P/P-рибосомой *E. coli* (зелёный), по данным молекулярно-динамического моделирования траектории I. Розовыми стержнями показан остаток лизина, ацилирующий A/A-тРНК, чёрными стержнями – хлорамфеникол. Чёрным пунктиром показаны водородные связи

разной реакции в тройном комплексе стабилизируется стабильными взаимодействиями между аминокислотной группой боковой цепи остатка лизина с одной стороны и основанием C2063 и хлорамфениколом – с другой. При этом α -аминогруппа остатка лизина образует водородную связь с карбонильной группой остатка Ala-7 CmIAL (рис. 5). Интересно заметить, что во II траектории, в которой хлорамфеникол покидает неканонический сайт связывания и выходит в рибосомный туннель, реакционные центры субстратов пептидилтрансферазной реакции остаются сближены на 4 Å, что соответствует ван-дер-ваальсову контакту между ними, наблюдающемуся также и в траекториях AP *E. coli*.

Заключение

Приступая к моделированию структуры тройного комплекса хлорамфеникол – CmIAL – рибосома, мы ожидали выявить специфические взаимодействия между хлорамфениколом и лидерным пептидом, но так и не нашли их при анализе результатов моделирования. Тем не менее, мы обнаружили стабильные взаимодействия между аминокислотной группой боковой цепи приходящего остатка лизина с одной стороны и основанием C2063 и хлорамфениколом – с другой. С их помощью связавшийся в неканоническом сайте хлорамфеникол понуждает приходящий остаток

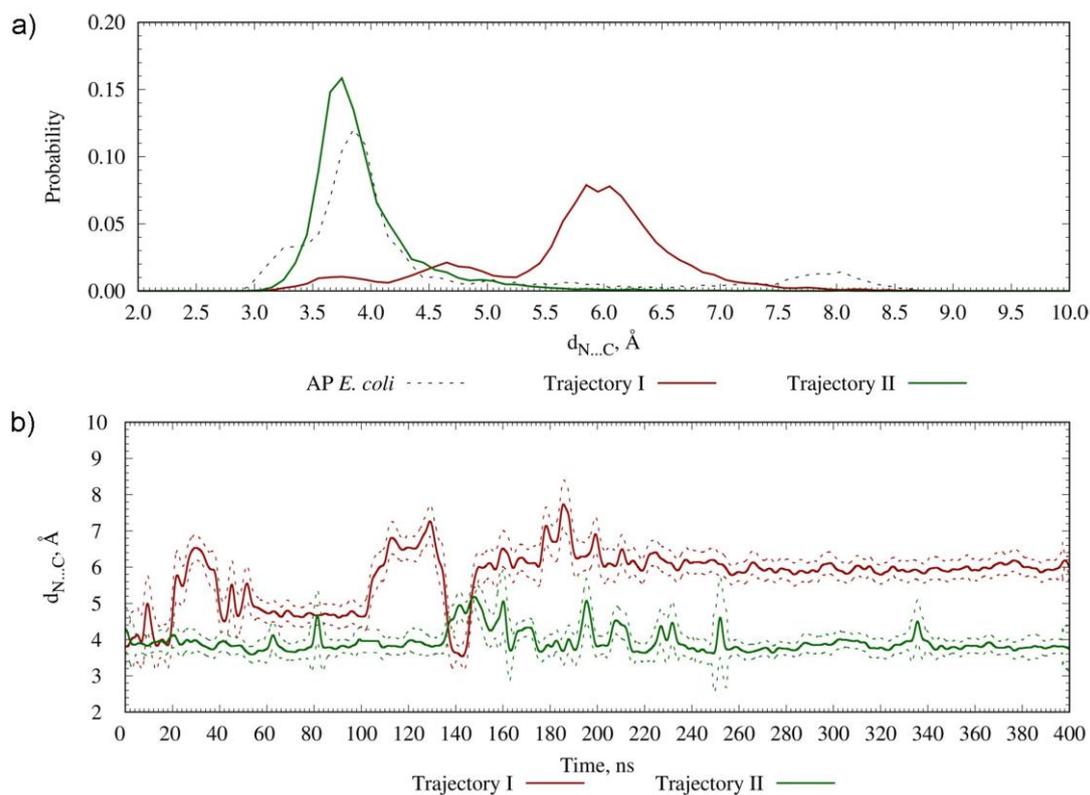


Рис. 4. а – сравнение распределений плотности вероятности расстояния $d_{C...N}$ между траекториями I и II, а также с AP *E. Coli*; б – изменение расстояния $d_{C...N}$ в траекториях I и II; сплошная линия изображает скользящее среднее, полученное свёрткой с гауссовой функцией с $\sigma = 2$ нс, а пунктир – скользящее стандартное отклонение

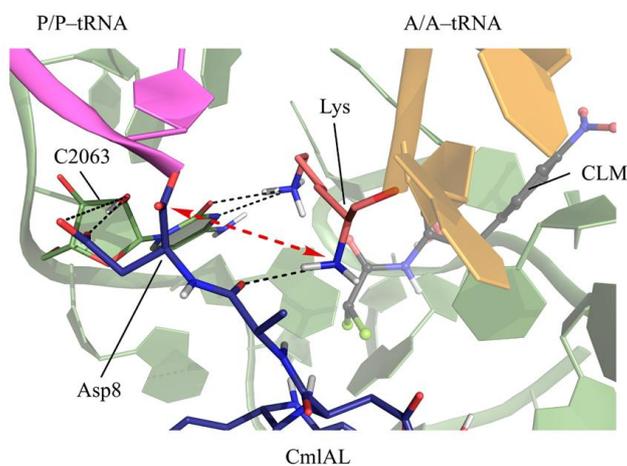


Рис. 5. Конформация субстратов пептидилтрансферазной реакции по данным молекулярно-динамического моделирования траектории I. Чёрным пунктиром показаны водородные связи, красная стрелка показывает расстояние между атакующей аминогруппой остатка лизина и атакуемым карбонильным атомом остатка аспарагиновой кислоты

лизина принять конформацию, препятствующую его нуклеофильной атаке на С-конец CmlAL, и таким образом останавливает его биосинтез. Специфическая же аминокислотная последовательность CmlAL требуется для прочного взаимодействия с рибосомным туннелем, делающего возможным уклонение приходящего остатка лизина, а не для прочного взаимодействия с хлорамфениколом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bissonnette L., Champetier S., Buisson J.P. et al. // Journal of Bacteriology. 1991. V. 173, No. 14. P. 4493. DOI: 10.1128/jb.173.14.4493-4502.1991.
2. Edgar R., Bibi E. // Journal of Bacteriology. 1997. V. 179, No. 7. P. 2274. DOI: 10.1128/jb.179.7.2274-2280.1997.
3. Bischoff K.M., White D.G., McDermott P.F. et al. // Journal of Clinical Microbiology. 2002. V. 40, No. 2. P. 389. DOI: 10.1128/jcm.40.2.389-394.2002.
4. Arenz S., Meydan S., Starosta A. et al. // Mol. Cell. 2014. V. 56, P. 446. DOI: 10.1016/j.molcel.2014.09.014.
5. Lovett P.S., Rogers E.J. // Microbiological Reviews. 1996. V. 60, No. 2. P. 366. DOI: 10.1128/mr.60.2.366-385.1996.
6. Lovett P. S. // Gene. 1996. V. 179, No. 1. P. 157. DOI: 10.1016/s0378-1119(96)00420-9.
7. Marks J., Kannan K., Roncase E.J. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113, No. 43. P. 12150. DOI: 10.1073/pnas.1613055113.
8. Jack A. Dunkle J., Xiong L., Mankin A. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. V. 107, No. 40. P. 17152. DOI: 10.1073/pnas.1007988107.
9. Bulkley D., Innis C.A., Blaha G. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. V. 107, No. 40. P. 17158. DOI: 10.1073/pnas.1008685107.
10. Makarov G., Makarova T. // Biochim. Biophys. Acta. 2018. V. 1862, No. 12. P. 2940. DOI: 10.1016/j.bbagen.2018.09.012.
11. Makarova T., Bogdanov A. // Biochimie. 2019. V. 167, P. 179. DOI: 10.1016/j.biochi.2019.09.019.
12. Ruiz-Carmona S., Alvarez-Garcia D., Foloppe N. et al. // PLoS Comput Biol. 2014. V. 10, No. 4. P. e1003571. DOI: 10.1371/journal.pcbi.1003571.
13. Horn H.W., Swope W.C., Pitera J.W. et al. // The Journal of Chemical Physics. 2004. V. 120, No. 20. P. 9665. DOI: 10.1063/1.1683075.
14. Joung I.S., Cheatham T.E. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112, No. 30. P. 9020. DOI: 10.1021/jp8001614.
15. Athavale S., Petrov A., Hsiao C. et al. // Plos One. 2012. V. 7, P. 1. DOI: 10.1371/journal.pone.0038024.
16. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26, P. 1701. DOI: 10.1002/jcc.20291.
17. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4, P. 435. DOI: 10.1021/ct700301q.
18. Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K. et al. // Journal of Chemical Theory and Computation. 2015. V. 11, No. 8. P. 3696. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00255.
19. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97, No. 40. P. 10269. DOI: 10.1021/j100142a004.
20. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126, P. 014107. DOI: 10.1063/1.2408420.
21. Berendsen H., Postma J., van Gunsteren W. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81, P. 3684. DOI: 10.1063/1.448118.
22. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, P. 10089. DOI: 10.1063/1.464397.
23. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18, No. 12. P. 1463. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H.
24. Makarov G.I., Sumbatyan N.V., Bogdanov A.A. // Biochemistry (Moscow). 2017. V. 82, No. 8. P. 925. DOI: 10.1134/S0006297917080077.
25. Daura X., Gademann K., Jaun B. et al. // Angewandte Chemie International Edition. 1999. V. 38, No. 1-2. P. 236. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<236::AID-ANIE236>3.0.CO;2-M.

Макаров Геннадий Иванович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: makarovgi@susu.ru.

*Статья поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.
The article was submitted 11 December 2023.*

НИТРАТ 4,4'-ДИПИРИДИЛ МЕДИ(II) – 2D МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС

А.А. Осипов¹, С.А. Найферт¹, К. Раджакумар¹, П.В. Дороватовский²,
А.Н. Ефремов¹, Д.А. Жеребцов¹✉

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
✉ zherebtcovda@susu.ru

Аннотация. Описана кристаллическая структура металл-органического каркаса – нитрата 4,4'-дипиридил меди(II) с молекулой ДМСО в координационной сфере меди, детали строения установлены методом РСА. Кристаллографические данные: брутто-формула $C_{55}H_{93}Cu_2N_{12}O_{23}S_7$, M 1641,91; моноклинная сингония, пространственная группа $P\ 1\ 21/n\ 1$; параметры ячейки: $a = 15,490(3)$, $b = 14,760(3)$, $c = 15,980(3)$; $\alpha = 90$, $\beta = 90,10(3)$, $\gamma = 90$ град; $V = 3653,5(13)\ \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{расч}} = 1,493\ \text{г/см}^3$. Бидентатным лигандом в исследуемом МОК является 4,4'-бипиридил; медь образует координационный полиэдр – октаэдр, в четырех экваториальных положениях которого находятся атомы азота бипиридиновых фрагментов, а в двух аксиальных положениях – атомы кислорода в нитрат-иона и диметилсульфоксида. Длины связей Cu–N в экваториальном положении лежат в диапазоне 2,014–2,031 Å, а длины связи Cu–O составляют 2,297 Å и 2,515 Å. Занятость экваториальных положений 4,4'-дипиридилем приводит к образованию сетчатой слоистой 2D-структуры. Отдельные слои в полученном нитрате 4,4'-дипиридил меди(II) не связаны между собой и сдвинуты относительно друг друга. Ароматические кольца 4,4'-дипиридила повернуты на угол 5,77(2) град. относительно друг друга.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, структура, рентгеноструктурный анализ

Благодарности. Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Рентгеноструктурные исследования проведены на синхротронном источнике в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

Для цитирования: Нитрат 4,4'-дипиридил меди(II) – 2D металл-органический каркас / А.А. Осипов, С.А. Найферт, К. Раджакумар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 177–182. DOI: 10.14529/chem240220

Original article
DOI: 10.14529/chem240220

4,4'-DIPYRIDYL COPPER(II) NITRATE AS A 2D ORGANOMETALLIC FRAMEWORK

А.А. Осипов¹, С.А. Найферт¹, К. Раджакумар¹, П.В. Дороватовский²,
А.Н. Ефремов¹, Д.А. Жеребцов¹✉

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

✉ zherebtcovda@susu.ru

Abstract. The crystal structure of the organometallic framework, namely, 4,4'-dipyridylcopper(II) nitrate with the DMSO molecule in the copper coordination sphere, has been described, the structural features have been established by the X-ray method. Crystallographic data: $C_{55}H_{93}Cu_2N_{12}O_{23}S_7$, M 1641.91; monoclinic syngony, space group $P\ 1\ 21/n\ 1$; cell parameters: $a = 15.490(3)$, $b = 14.760(3)$, $c = 15.980(3)$; $\alpha = 90$, $\beta = 90.10(3)$, $\gamma = 90$ deg.; $V = 3653.5(13)\ \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.493\ \text{g/cm}^3$. The bidentate ligand in the organometallic framework is 4,4'-bipyridyl; copper, being a complexing ion, forms a coordination octahedron, the nitrogen atoms of bipyridine fragments are in four equatorial positions,

the oxygen atoms of nitrate ion and dimethyl sulfoxide are in two axial positions. The Cu–N bond lengths in the equatorial position are in the range of 2.014–2.031 Å, and the Cu–O bond lengths are 2.297 Å and 2.515 Å. The occupation of the equatorial positions by 4,4'-dipyridyl leads to formation of a layered structure, which distinguishes the resulting compound from another MOF based on copper(II), nitrate ions and 4,4'-dipyridyl, in which all the equatorial positions are occupied by NO₃-groups. The individual layers in the obtained 4,4'-dipyridylcopper(II) nitrate are not crosslinked; they are shifted relative to neighboring layers. The pyridyl rings of 4,4'-dipyridyl are rotated at an angle of 5.77(2) degrees relative to each other.

Keywords: organometallic frameworks, structure, single crystal X-ray diffraction analysis

Acknowledgments. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20019). X-ray diffraction studies were carried out on a synchrotron source at the Kurchatov Institute National Research Center.

For citation: Osipov A.A., Nayfert S.A., Rajakumar K., Dorovatovskiy P.V., Efremov A.N., Zherebtsov D.A., 4,4'-Dipyridylcopper(II) nitrate as a 2D organometallic framework. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):177–182. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240220

Введение

Металл-органические каркасы (МОК, metal-organic frameworks, MOF) – координационные полимерные материалы, которые состоят из ионов металлов и мостиковых лигандов. МОК могут образовывать одно- [1–3], дву- [4–6] или трехмерные структуры [7–10]. Металл-органические каркасы применяются в адсорбции, хранении и разделении газов, а также в газовых сенсорах. Например, МОК используются для разделения смесей органических соединений: было показано, что каркасы серии MIL перспективны для разделения смесей ксилолов, соединения серии SIFSIX [11], а также UTSA-100, NOTT-300 [12] – для разделения ацетилен и этилена. Трансформации структуры при определенных физических или химических воздействиях – это важная особенность группы так называемых «гибких» МОК, которая активно применяется для разделения веществ [13].

Важная область применения МОК – катализ. Медь-содержащий МОК, имеющий формулу [Cu₃(btc)₂(H₂O)] (btc – бензол-1,3,5-трикарбоксилат), является кислотой Льюиса [14]. Координированная вода может быть легко удалена нагреванием до 383 К, что делает кислотный центр Льюиса доступным для реагента. Примеры гетерогенного катализа на МОК: соединения Zn₃(chirbtb-1)₂ (chirbtb-1 – 1,3,5-три(4-[2-(4-изопропил-2-оксооксазолидин-3-ил)]бензоат)бензол) и Zn₃(chirbtb-2)₂ (chirbtb-2 – 1,3,5-три(4-[2-(4-бензил-2-оксооксазолидин-3-ил)]бензоат)бензол) катализируют альдольную реакцию Мукаями с хорошими выходами и умеренными значениями энантиомерного избытка [15]; соединение Cu(2-руто)₂ (2-руто – 2-гидроксипиримидинолат) проявляет каталитическую активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения [16].

Используемый в данной работе линкер 4,4'-дипиридил (4,4'-bipy) – бидентатный лиганд, который широко используется для получения металл-органических каркасов, например, координационных полимеров {[Cu(AF)₆(4,4'-bipy)₂·8H₂O]}_n, где А – Si, Ge [17], транс-[Cu(NCS)₂(4,4'-bipy)] [18].

Экспериментальная часть

Синтез нитрата 4,4'-дипиридила меди(II) (I). В стеклянную ампулу поместили навеску ди-ацетилендибензойной кислоты (0,015 г, 0,052 ммоль), 4,4'-дипиридила (0,018 г, 0,11 ммоль), нитрата меди (II) (0,010 г, 0,054 ммоль), 1 мл диметилсульфоксида и 0,2 мл 1,4-диоксана. Ампулу запаляли и поместили в муфельную печь со следующей программой: нагрев от 25 до 100 °С со скоростью 100 °С/ч, выдержка при 100 °С 48 ч, охлаждение до 25 °С со скоростью 1 °С/ч. По окончании программы в ампуле выросло 2–3 мг мелких голубых кристаллов соединения 1, пригодных для структурных исследований.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов выполнено на канале «Белок/РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения [19, 20]. Эксперимент на монокристалле проводили на дифрактометре MarDtb с ПЗС-детектором Rayonix SX165 (λ = 0,745 Å, φ-сканирование с шагом 1,0°) в прямой геометрии с плоскостью детектора, перпендикулярной лучу, при температуре 100 К, которая поддерживалась с помощью системы Oxford Cryostream 700Plus. Данные бы-

ли проиндцированы и интегрированы программным пакетом XDS [21]. Структура была решена прямыми методами с помощью программы SHELXT [22]. Модель структуры была исследована и уточнена в программе OLEX2 [23] полноатричным методом наименьших квадратов с анизотропными тепловыми параметрами. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2285923 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в таблице.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Брутто-формула	C ₅₅ H ₉₃ Cu ₂ N ₁₂ O ₂₃ S ₇
Молекулярная масса	1641,91
Температура, К	100(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	P 1 21/n 1
<i>a</i> , Å	15,490(3)
<i>b</i> , Å	14,760(3)
<i>c</i> , Å	15,980(3)
α , град.	90
β , град.	90,10(3)
γ , град.	90
Объем ячейки <i>V</i> , Å ³	3653,5(13)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1,493
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	1,001
<i>F</i> (000)	1722
Размер кристалла, мм	0,1×0,04×0,01
Излучение	синхротрон ($\lambda = 0,7527$)
Диапазоны индексов	$-21 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$
Общее количество рефлексов	26563
Независимые рефлексы	9670 [$R_{\text{int}} = 0,0707, R_{\text{sigma}} = 0,0726$]
Данные / ограничения / параметры	9670/40/489
F^2	1,110
<i>R</i> -факторы по $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0990, wR_2 = 0,2217$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1327, wR_2 = 0,2376$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	1,178/–1,042

Обсуждение результатов

Целью работы являлось получение металл-органического каркаса на основе комплекса 4,4'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(бензоата) меди (диацетилендибензоата меди) с 4,4'-бипиридилом. В составе же полученных кристаллов диацетилендибензоат-ион отсутствует. Синтезируемое вещество является двумерным координационным полимером, связанным бипиридилными мостиками в плоские сетки. Медь, являясь комплексобразователем, имеет координационное окружение в форме октаэдра, в четырех экваториальных положениях которого находятся атомы азота молекул бипиридина, а в двух аксиальных положениях – атомы кислорода нитрат-иона и диметилсульфоксида (рис. 1). Длины связей Cu–N в экваториальном положении лежат в диапазоне 2,014–2,031 Å, а длины связи Cu–O составляют 2,297 Å и 2,515 Å. Молекула диметилсульфоксида, как и один из нитрат-ионов, занимает аксиальное положение и обуславливает отсутствие координационных связей с соседним слоем (рис. 2). Второй нитрат-ион располагается во внешней координационной сфере и служит ионной составляющей связи между соседними положительно заряженными 2D-сетками.

В полостях сетки соединения (**1**) присутствует некоторое количество адсорбированной воды и диметилсульфоксида. Положение молекул воды из-за наличия значительного свободного пространства разупорядочено (см. рис. 1).

Координационную сферу меди помимо атомов азота бипиридинового фрагмента занимают нитрат-ион и растворитель – диметилсульфоксид, причем указанные лиганды чередуются местами в аксиальных положениях у соседних атомов меди. Известен нитрат 4,4'-бипиридил меди [24], однако строение данного соединения отличается от полученного нами продукта. В указанной работе катион меди также имеет октаэдрическое окружение, в котором атомы азота лиганда 4,4'-bipy занимают два аксиальных положения, а все экваториальные положения координируются атомами кислорода нитрат-ионов, причем атомы кислорода одной NO_3^- группы участвуют в координации соседних атомов меди. Ввиду этого образуются полимерные ленты с маленьким размером пор.

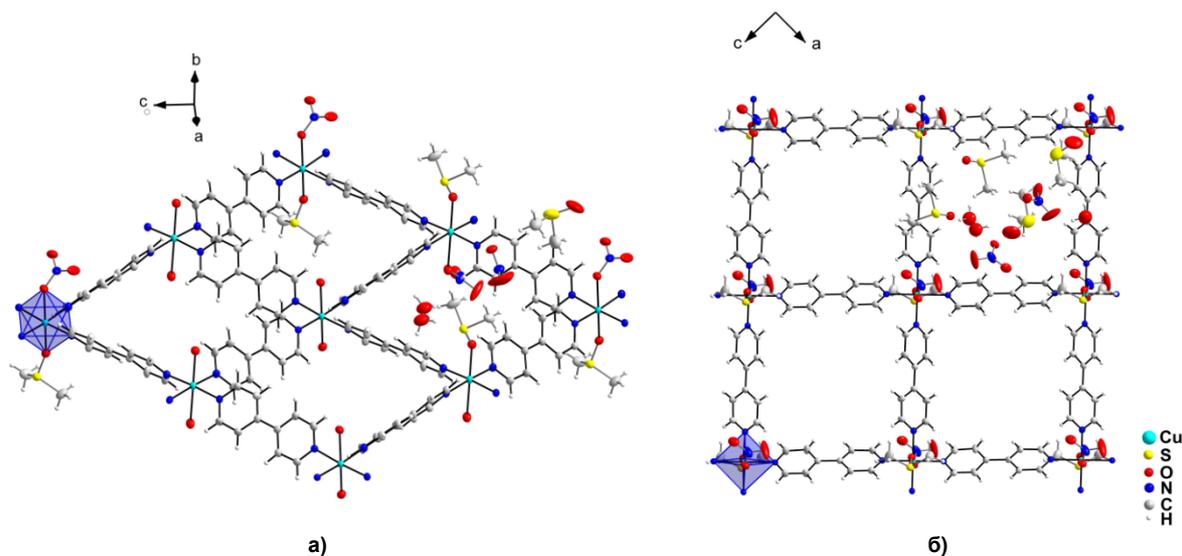


Рис. 1. Строение упаковки одного слоя соединения 1. В трех из четырех ячеек некоординированные с ионом меди частицы опущены для ясности. Для одного иона меди показан его координационный полиэдр; а, б – вид с разных ракурсов

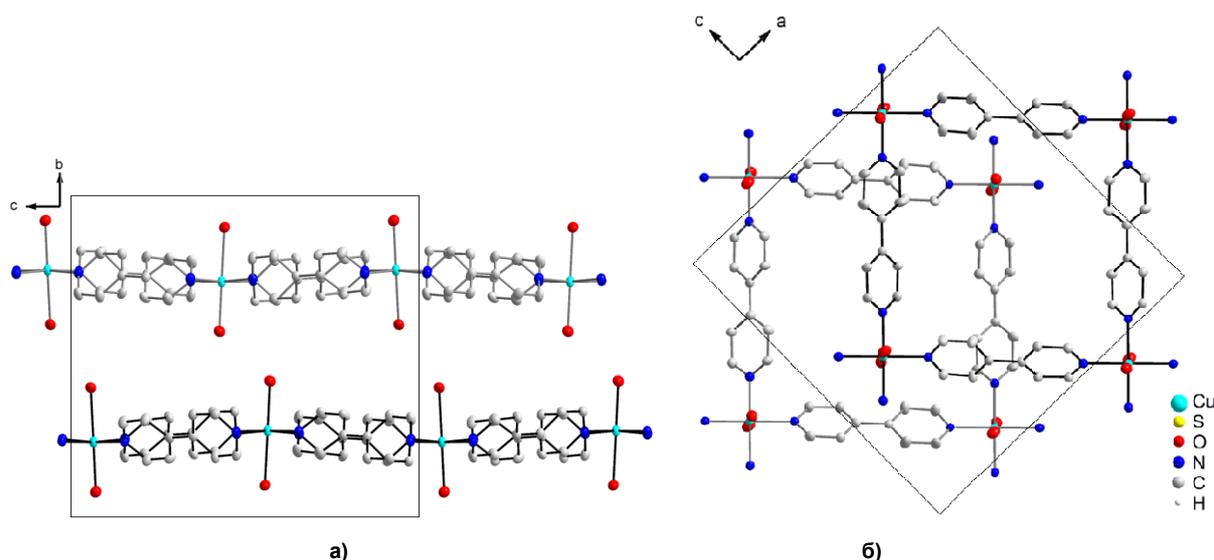


Рис. 2. Строение соединения 1: а, б – относительное расположение соседних слоев

Координация воды с ионом меди может влиять на пористость структуры МОК: например, металл-органический каркас [25] пористый и является эффективным селективным сорбентом, способным обратимо связывать $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$; соединение $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в аксиальных положениях относительно атома меди координируется двумя молекулами воды

с образованием трехмерной пористой структуры [26, 27]. При использовании одновалентной меди [28] образуются структуры с каналами прямоугольной формы.

Заключение

Синтезирован металл-органический каркас – нитрат 4,4'-дипиридила меди(II) – сольво-термальным способом. Кристаллическая структура МОК отличается от ранее полученных соединений благодаря координации с ионом меди молекулы ДМСО и образованию слоистой 2D-структуры.

Список источников

1. Derakhshandeh P.G., Abednatanzi S., Leus K. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19, No. 12. P. 7096. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00949.
2. Yang D., Liang Z., Tang P. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34, No. 10. P. 2108835. DOI: 10.1002/adma.202108835.
3. Saad A., Biswas S., Gksniatsou E. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 34, No. 15. P. 5825. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01034.
4. Khan U., Nairan A., Gao J. et al. // Small Structures. 2022. V. 4, No. 6. P. 2200109. DOI: 10.1002/ssstr.202200109.
5. Wang M., Dong R., Feng X. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764. DOI: 10.1039/D0CS01160F.
6. Zheng Y., Sun F., Han X. et al. // Adv. Opt. Mater. 2020. V. 8, No. 13. P. 2000110. DOI: 10.1002/adom.202000110.
7. Chen G., Gee L.B., Xu W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142, No. 51. P. 21243. DOI: 10.1021/jacs.0c09379.
8. Zou R.Q., Sakuri H., Xu Q. // Angew. Chem. 2022. V. 118, No. 48. P. 8264. DOI: 10.1002/ange.200690169.
9. Gomez-Lor B., Gutierrez-Puebla E., Iglesias M. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17, No. 10. P. 2568. DOI: 10.1021/cm047748r.
10. Nagarkar S.S., Unni S.M., Sharma A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 53, No. 10. P. 2638. DOI: 10.1002/anie.201309077.
11. Cui X., Chen K., Xing H. et al. // Science. 2016. V. 353, No. 6295. P. 141. DOI: 10.1126/science.aaf2458.
12. Bao Z., Chang G., Xing H. et al. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9, No. 12. P. 3612. DOI: 10.1039/C6EE01886F.
13. Shneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6062. DOI: 10.1039/C4CS00101J.
14. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48, No. 41. P. 7502. DOI: 10.1002/anie.200806063.
15. Gedrich K., Heitbaum M., Notzon A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17, No. 7. P. 2099. DOI: 10.1002/chem.201002568.
16. Luz I., Labres i Xamena F. et al. // Catal. 2010. V. 276, No. 1. P. 134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.010>.
17. Noro S.I., Kitaura R., Kondo M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124, No. 11. P. 2568. DOI: 10.1021/ja0113192.
18. Handy J.V., Ayala G., Pike R.D. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 64. DOI: 10.1016/j.ica.2016.11.013.
19. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7, No. 11. P. 325. DOI: 10.3390/cryst7110325.
20. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55, No. 5. P. 1900184. DOI: 10.1002/crat.201900184.
21. Kabsch W. // Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr. 2010. V. 66, No. 2. P. 125.
22. Sheldrick G.M. // SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. 2015. V. 71, No. 1. P. 3.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

24. Rubio-Martinez M., Imaz I., Domingo N. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28, No. 37. P. 8150. DOI: 10.1002/adma.201506462.

25. Mei L., Li F., Lan J. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-019-09504-3.

26. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52, No. 2. P. 365. DOI: 10.1134/s002247661102017x.

27. Lin X.C., Yin H., Lin Y. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. V. 63, No. 5. P. 1467. DOI: 10.1107/S1600536807019551.

28. Yaghi O.M., Li H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117, No. 41. P. 10401. DOI: 10.1021/ja00146a033.

Осипов Артем Алексеевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: darkforshine2015@mail.ru.

Найферт Сергей Александрович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: naifertsa@susu.ru.

Раджакумар Кантхапажам – PhD, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kumarkraja84@gmail.com.

Дороватовский Павел Владимирович – заместитель начальника отдела синхротронных экспериментальных станций, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия. E-mail: paulgemini@mail.ru.

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.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.

Статья поступила в редакцию 27 января 2024 г.

The article was submitted 27 January 2024.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БЕНЗОАТОВ И АМИНОБЕНЗОАТОВ Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)

Д.С. Толстогозув, Д.А. Жеребцов[✉], К.Н. Белов, Г.П. Вяткин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] zherebtsov_da@yahoo.com

Аннотация. В статье рассматриваются основные способы получения углеродных композитных наноматериалов и выделяется метод термоллиза как один из основных методов. Для понимания сущности процессов термического разложения как метода синтеза углеродных наноматериалов был рассмотрен термоллиз ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). В статье подробно рассматривается методика синтеза этих карбоксилатов металлов в простых условиях. Процесс термического разложения производился в двух средах (воздушная как окислительная и аргоновая как нейтральная) для сравнения получаемых продуктов. Для подробного изучения процессов разложения карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) 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. Также были предложены механизмы процессов, протекающих при термическом разложении ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Для более точного определения состава продуктов синтеза карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) и более точного описания процессов термического разложения этих солей также были подвергнуты термическому разложению и соответствующие ароматические карбоновые кислоты. В приложении к статье представлены термограммы ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

Ключевые слова: аминокислоты, переходные металлы, термический анализ, карбонизация, продукты термоллиза

Для цитирования: Термическое разложение бензоатов и аминокислот Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) / Д.С. Толстогозув, Д.А. Жеребцов, К.Н. Белов, Г.П. Вяткин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 183–194. DOI: 10.14529/chem240221

Original article
DOI: 10.14529/chem240221

THERMAL DECOMPOSITION OF Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) BENZOATES AND AMINOBENZOATES

D.S. Tolstoguzov, D.A. Zherebtsov[✉], K.N. Belov, G.P. Vyatkin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉]zherebtsov_da@yahoo.com

Abstract. The article discusses the main methods for obtaining carbon composite nanomaterials and highlights the thermolysis method as one of them. To understand the essence of thermal decomposition processes as a synthesis method for carbon nanomaterials, thermolysis of aromatic carboxylates of such elements as manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) was considered. The article thoroughly discusses the synthesis procedure for these metal carboxylates under simple conditions. The thermal decomposition process was carried out in two environments (air as oxidizing one and argon as neutral one) to compare the products obtained. For a detailed study of the decomposition processes of

manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates, thermal analysis methods (TG and DSC) were used on a Netzsch 449 Jupiter synchronous thermal analyzer. To study the morphology and composition of the products, the methods of X-ray phase analysis, optical and scanning electron microscopy, and X-ray fluorescence microanalysis were used. The devices used were a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer and a scanning electron microscope with a Jeol JSM-7001F. The mechanisms of thermal decomposition of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates were suggested. For a more accurate determination of the composition of the synthesis products of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates and for a more accurate description of the processes of thermal decomposition of these salts, the corresponding aromatic carboxylic acids were also thermally decomposed. The appendix to the article presents thermograms of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) aromatic carboxylates.

Keywords: aminobenzoates, transition metals, thermal analysis, carbonization, thermolysis products

For citation: Tolstoguzov D.S., Zherebtsov D.A., Belov K.N., Vyatkin G.P. Thermal decomposition of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) benzoates and aminobenzoates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):183–194. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240221

Введение

Термическое разложение карбоксилатов металлов является одним из основных методов получения углеродных композитных материалов [1–3]. В результате термического разложения ароматических карбоксилатов металлов образуется углеродная матрица, в которую включены наночастицы оксидов металлов либо металлов. В работах [4, 5] описываются процессы разложения соединений Mn(II) с образованием оксидов. Так, при нагреве до 460 °C и двухчасовой выдержке образуется MnO [4], при нагреве до 600 °C образуется смесь оксидов Mn₂O₃, Mn₃O₄ [5]. В работах [6–8] описывается подробный процесс термолиза карбоксилатов Co, Ni, Cu. Показано, что при разложении карбоксилатов Co образуется углеродная полимерная матрица из карбоксилатного аниона и выделяется элементный Co, то же происходит и с карбоксилатами Ni. Процессы разложения производили при температурах до 400 °C. Также показано, что при нагревании до 500 °C выделившийся Co взаимодействует с CO₂ с образованием CoO. В работе [8] при разложении карбоксилатов Ni образуется смесь металлосодержащих продуктов: Ni и NiO. Авторы [9–13] изучали процессы термического разложения ацетатов, оксалатов, малонатов, сукцинатов, малеатов и фумаратов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II). При этом, в основном, образовывались оксиды MnO, CoO, NiO, Cu₂O. Нагрев производился до температур 400–500 °C. Побочными продуктами являлись CO и CO₂. В некоторых случаях образовывались Mn₃O₄, Co, Ni, Cu, Cu₂O·CuO [10, 13]. В указанных работах термическое разложение производилось со скоростью 10 °C/ мин. Работы [14–19] описывают процессы термического анализа карбоксилатов Mn, Co, Ni, Cu до оксидов металлов. Однако в работах [15, 18] также указывается возможность восстановления до металлического состояния. Авторами [20–28] были изучены и описаны процессы термолиза разных карбоксилатов разных металлов (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd) до оксидов металлов. Были установлены температуры получения оксидов металлов. Основной интервал температур получения оксидов металлов (Cr₂O₃, NiO, Fe₂O₃, CoO, Co₃O₄, CuO, ZnO, CdO) соответствует 500–800 °C. В нашей работе проведено исследование термического разложения продуктов при нагревании до 900 °C в двух атмосферах: воздух и Ar.

Экспериментальная часть

Для проведения работы были синтезированы карбоксилаты (бензоаты, антранилаты, *n*-аминобензоаты, *m*-аминобензоаты) марганца (II), кобальта и меди (II) по методике [29]. Для синтеза использовались химически чистые MnCl₂·4H₂O, CoCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O, бензоат Na, антраниловая, *m*-аминобензойная и *n*-аминобензойная кислоты, NaOH. В качестве растворителей использовались вода и 1,4-диоксан. Соли переходных металлов и NaOH растворяли в воде, а кислоты растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °C. Растворы NaOH и кислоты смешивали в стехиометрическом соотношении для получения однозамещенного карбоксилата натрия. Бензоат натрия растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °C. Выход продукта реакций составлял 60–80 %. Реакции протекали мгновенно, растворы карбоксилатов марганца (II)

приобрели слабоокрашенный коричневатый цвет, растворы карбоксилатов кобальта (II) окрашивались в красный 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 15 до 20 мг в интервале температур от 30 до 900 °C в двух вариантах атмосферы в печи термоанализатора: воздух и Ar. Скорость нагрева везде 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 обсуждение

Анализ химического состава карбоксилатов металлов выявил в них незначительную примесь NaCl, которая не превышала 1 масс. %. В основном тексте представлены две термограммы. Состав продуктов термолитиза и их морфология также представлены в основном тексте статьи.

Термический анализ карбоксилатов металлов (II) подробно рассмотрен на термограммах разложения бензоата Co (II) для двух атмосфер (рис. 1 и 2).

Подробный анализ термического разложения бензоата кобальта (II) в интервале температур от 25 до 900 °C в атмосферах аргона и воздуха.

Процессы разложения соли протекают в четыре ступени в атмосфере воздуха и в пять ступеней в атмосфере Ar. В процессе термического разложения в случаях (Ar) и (воздух) в интервале температур от 60 до 130 °C происходит потеря массы образца величиной 12,77 % (Ar) и 12,87 % (воздух) (по кривой ТГ) при испарении бензойной кислоты. Испарение является эндотермическим процессом, величина которого составляет –345,3 Дж/г (Ar) и –353,1 Дж/г (воздух) (по кривой ДСК).

На второй ступени наблюдается потеря массы образца величиной 3,29 % (Ar) и 3,20 % (воздух) от исходной массы при температурах 130–170 °C (Ar) и 130–165 °C (воздух). На третьей ступени в интервале температур 170–465 °C (Ar) и 165–465 °C (воздух) происходит плавление с разложением образца соли. При этом наблюдается наличие двух эндотермических пиков для обеих атмосфер. На четвертой ступени наблюдается потеря массы образца величиной 9,54 % (Ar) и 9,98 % (воздух) от исходной массы при температурах 465–690 °C (Ar) и 465–900 °C (воздух). На пятой ступени наблюдается привес массы образца для случая (Ar). Он составляет 1,81 % при 690–900 °C. К этому моменту окисление образца заканчивается, поэтому продуктом является Co₃O₄.

Общая потеря массы образца составляет 78,78 % (Ar) и 79,01 % (воздух) от исходной массы образца. Можно заключить, что протекающие процессы очень схожи, поэтому схожими будут и продукты термического распада.

Основными твердыми продуктами термического распада этой соли являются Co (100 %) для случая (Ar) и Co₃O₄ (100 %) для случая (воздух), согласно результатам рентгенофазового анализа. Свободного кристаллического углерода не обнаружено, поэтому можно сделать вывод, что углеродный остаток от карбоксилатного аниона перешел в аморфный углерод твердого продукта термолитиза. Дифрактограмма твердых продуктов термолитиза бензоата Co (II) представлена на рис. 3 и 4.

Методом сканирующей электронной микроскопии был проведен анализ продуктов термолитиза бензоата кобальта (II).

Как видно по изображениям, продукты термолитиза имеют сферическую форму (рис. 5 и 6). В случае (Ar) это сросшиеся друг с другом сферы размером 0,3–0,6 мкм, в случае (воздуха) это сферы размером 0,2–0,6 мкм.

Как видно из рис. 3, часть сфер находится на поверхности аморфного углерода. Также наблюдается равномерное распределение сферических частиц по поверхности аморфного углерода, однако большее их количество находится в структуре аморфного углерода.

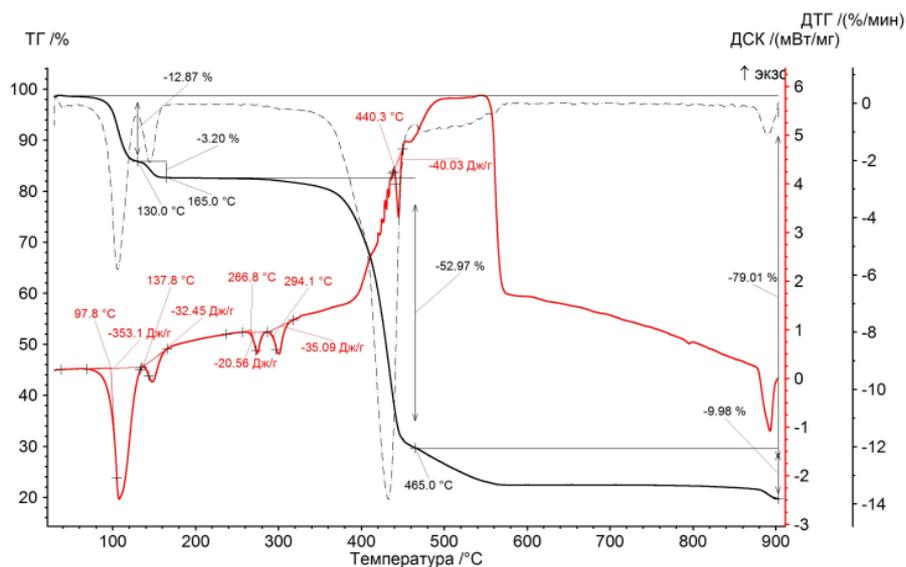


Рис. 1. Кривые ТГ-ДСК термического распада бензоата Со (II) при нагревании образца в атмосфере воздуха

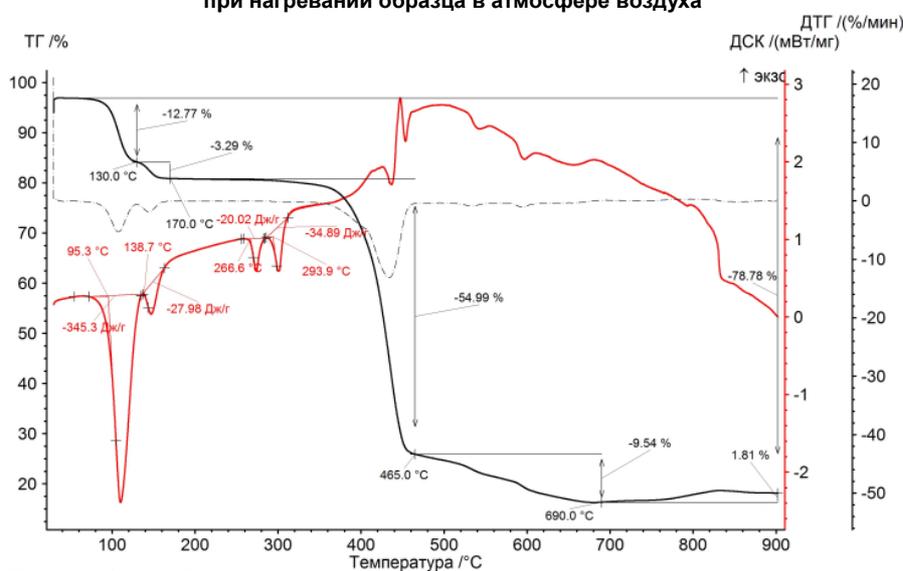


Рис. 2. Кривые ТГ-ДСК термического распад бензоата Со (II) при нагревании образца в атмосфере аргона

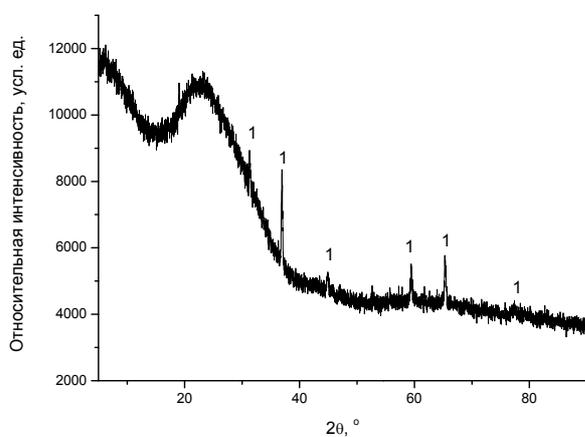


Рис. 3. Дифрактограммы твёрдых продуктов термического распада бензоата Со (II) при 900 °C в атмосфере воздуха. 1 – Co_3O_4

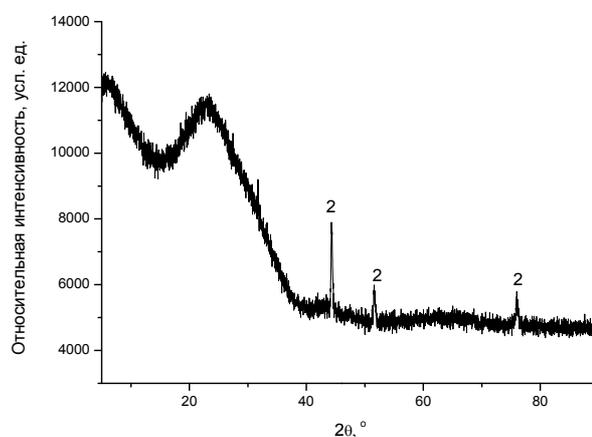


Рис. 4. Дифрактограммы твёрдых продуктов термического распада бензоата Со (II) при 900 °C в атмосфере аргона. 2 – Со

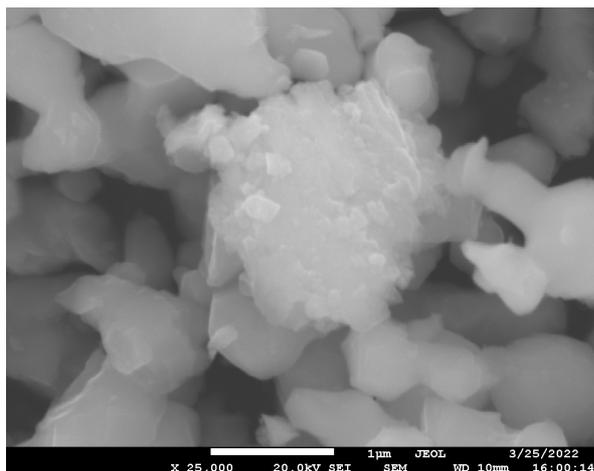


Рис. 5. Морфология продуктов термоллиза бензоата кобальта (II) после разложения при 900 °С в атмосфере воздуха

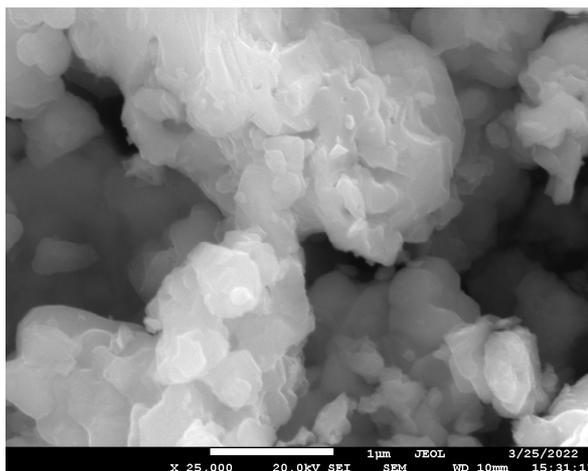


Рис. 6. Морфология продуктов термоллиза бензоата кобальта (II) после разложения при 900 °С в атмосфере аргона

В табл. 1 показаны основные особенности термического разложения солей на воздухе.

Таблица 1

Описание термического разложения карбоксилатов металлов в атмосфере воздуха

Соль	Общая потеря массы, % / количество ступеней; теплоты процессов	Температурные интервалы разложения (потеря массы на каждой ступени)	Характеристика продуктов термоллиза
1	2	3	4
антранилат Mn (II)	73,97 / 4; Эндотермический процесс разложения карбоксилата Mn до карбоната Mn: –219,4 Дж/г. Экзотермический процесс горения продукта при температурах 300–720 °С	100–215 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–11,22 %), 215–395 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–31,11 %), 395–725 °С: разложение карбоната до MnO (–30,65 %), 725–900 °С: образование стеклогуглерода, окисление MnO до Mn ₃ O ₄ (–0,97 %)	95 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 9,65 нм. Размер частиц: 0,4–5 мкм
л-амино-бензоат Mn (II)	80,19 / 5; Экзотермический процесс горения продукта при температурах 440–580 °С	40–270 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–8,01 %), 270–370 °С: образование и выделение азотсодержащих продуктов (–5,33 %), 370–465 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–24,67 %), 465–580 °С: разложение карбоната Mn до MnO (–37,46 %), 580–900 °С: образование и стабилизация стеклогуглерода, окисление MnO до Mn ₃ O ₄ (–4,72 %)	97 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 19,07 нм. Размер частиц: 0,3–0,6 мкм
л-амино-бензоат Mn (II)	74,01 % / 5; Эндотермический процесс при 160 °С: –38,67 Дж/г. Эндотермический процесс при 615,2 °С: –20,52 Дж/г. Экзотермический процесс горения при температурах 320–600 °С	40–121 °С: потеря адсорбированной воды (–9,42 %), 121–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–6,61 %), 180–370 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–22,07 %), 370–630 °С: разложение карбоната Mn и формирование Mn ₃ O ₄ и MnO ₂ (–26,08 %), 630–900 °С: формирование и стабилизация стеклогуглерода (–8,96 %)	87 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 45,2 нм. 8 % MnO ₂ , ОКР: 5,9 нм. Размер частиц: 0,06–2 мкм

1	2	3	4
бензоат Co (II)	79,01 % / 4; Эндотермический процесс испарения кислоты при 97,8 °С: –353,1 Дж/г и 137,8 °С: –32,45 Дж/г. Последовательный эндотермический процесс при 266,8 °С (–20,56 Дж/г) и 294,1 °С (–35,09 Дж/г). Эндотермический процесс при 440,3 °С: –40,03 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 380–560 °С	60–130 °С: (–12,87 %), 130–165 °С: (–3,20 %), Оба процесса отображают испарение непрореагировавшей кислоты, 165–465 °С: разложение карбоксилата и формирование Co_3O_4 (–52,97 %), 465–900 °С: формирование стеклоуглерода (–9,98 %)	98 % Co_3O_4 , ОКР: 42,37 нм. Размер частиц: 400–600 нм
антранилат Co (II)	73,65 % / 3; Экзотермический процесс горения пробы при 280–610 °С. Эндотермический процесс при 372,1 °С: –504,2 Дж/г Экзотермический процесс при 593,5 °С: 571,3 Дж/г	60–465 °С: испарение непрореагировавшей кислоты и разложение карбоксилата до карбоната (–49,65 %), 465–595 °С: разложение карбоната до оксида (–24,74 %), 595–900 °С: частичное восстановление оксида Co до элементного Co (+0,74 %)	88 % Co_3O_4 , ОКР: 21,1 нм, 3 % Co, ОКР: 90,8 нм, 10 % графита, ОКР: 1,629 нм. Размер частиц: 40–60 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Co (II)	79,87 % / 6; Эндотермический процесс при 139 °С: –395,5 Дж/г. Эндотермический процесс при 295,8 °С: –115,9 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 360–660 °С	60–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–9,81 %), 180–270 °С: разложение карбоксилата с выделением аммиака (–2,77 %), 270–375 °С: дальнейшее разложение карбоксилата до карбоната (–17,55 %), 375–520 °С: разложение карбоната (–34,18 %), 520–625 °С: образование CoO (–17,03 %), 625–900 °С: окисление CoO до Co_3O_4 (+1,47 %)	98 % Co_3O_4 , ОКР: 3,31 нм. Размер частиц: 10–400 нм
бензоат Ni (II)	79,81 % / 5; Эндотермический процесс при 105 °С –376,8 Дж/г. Эндотермический процесс при 394,4 °С: –245,8 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 420–520 °С	60–150 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,77 %), 150–230 °С: (–10,7 %), 230–315 °С: (–3,39 %), 315–470 °С: (–53,47 %), Процессы разложение аниона и образование NiO, 470–900 °С: формирование стеклоуглеродного остатка	100 % NiO, ОКР: 49,8 нм. Размер частиц: 40–100 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Ni (II)	81,5 % / 4; Эндотермический процесс при 101 °С. Экзотермический процесс при 280–620 °С	60–185 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–16,35 %), 185–420 °С: –33,52 %, 420–595 °С: –32,93 %, Процессы разложения карбоксилатного иона и образование NiO. 595–900 °С: формирование стеклоуглеродного остатка (+ 1,3 %)	100 % NiO, ОКР: 50 нм. Размер частиц: 150–400 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Cu (II)	77,73 % / 6; Экзотермический процесс горения пробы при 260–620 °С	60–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–3,95 %), 180–235 °С: разложение карбоксилата с выделением аммиака (–5,13 %), 235–325 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–33,5 %), 325–600 °С: разложение карбоната (–31,86 %), 600–700 °С: (+2,0 %), 700–900 °С: (–5,28 %). Оба процесса характеризуются образованием продукта термоллиза: CuO	100 % CuO, ОКР: 78,7 нм. Размер частиц: 2–10 мкм

В табл. 2 показаны основные особенности термического разложения солей в аргоне.

Таблица 2

Описание термического разложения карбоксилатов металлов в атмосфере аргона

Соль	Общая потеря массы, % / количество ступеней; теплоты процессов	Температурные интервалы разложения	Характеристика продуктов термоллиза
1	2	3	4
антранилат Mn (II)	66,14 / 3; Эндотермический процесс при 351,4 °С	100–205 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,20 %), 205–390 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–33,80 %), 390–900 °С: разложение карбоната до MnO (–20,10 %)	90 % MnO, ОКР: 33,76 нм. Размер частиц: 0,4–3 мкм
л-аминобензоат Mn (II)	59,1 / 4; Эндотермический процесс при 329,7 °С: –194,9 Дж/г	100–280 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (9,39 %), 280–370 °С: образование и выделение азотсодержащих продуктов (3,59 %), 370–560 °С: разложение карбоната до MnO (33,12 %), 560–900 °С: образование и термическое разложение стеклоуглерода (13,01 %)	97 % MnO, ОКР: 21,35 нм. Размер частиц: 0,03–0,6 мкм
п-аминобензоат Mn (II)	54,05 % / 5; Эндотермический процесс при 160 °С: –37,54 Дж/г. Эндотермический процесс при 394,6 °С: –16,75 Дж/г. Эндотермический процесс при 614,8 °С: –8,64 Дж/г	60–130 °С: потеря адсорбированной воды (4,89 %), 130–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (6 %), 180–268 °С: образование и выделение азотсодержащих продуктов (8,2 %) 268–449 °С: разложение карбоксилата до карбоната (24,94 %), 449–900 °С: образование окислов марганца и формирование стеклоуглерода (9,86 %)	42 % Mn ₃ O ₄ , 50 % MnO ОКР: 16 нм. Размер частиц: 0,06–0,25 мкм
бензоат Co (II)	78,78 % / 5; Эндотермический процесс испарения кислоты при 95,3 °С: –345,3 Дж/г и 138,7 °С: –27,98 Дж/г. Последовательный эндотермический процесс при 266,6 °С (–20,02 Дж/г) и 293,9 °С (–34,89 Дж/г)	60–130 °С: (–12,77 %), 130–170 °С: (–3,29 %), Оба процесса отображают испарение непрореагировавшей кислоты, 170–465 °С: разложение карбоксилатного аниона (54,99 %), 465–690 °С: образование окислов Co (–9,54 %), 690–900 °С: восстановление окислов Co до Co и формирование стеклоуглерода (1,81 %)	95 % Co, ОКР: 19,74 нм. Размер частиц: 250–620 нм
антранилат Co (II)	66,53 % / 4; Эндотермический процесс при 387,6 °С: –452,5 Дж/г. Эндотермический процесс при 573,8 °С: –23,14 Дж/г	60–430 °С: испарение непрореагировавшей кислоты и разложение карбоксилата до карбоната (–40,46 %), 430–545 °С: разложение карбонатов до оксидов (–16,07 %), 545–595 °С: (–4,44 %), 595–900 °С: (–5,57 %), Оба процесса отображают образование графита и формирование стеклоуглерода	34 % Co ₃ O ₄ , ОКР: 2,55 нм, 63 % графита, ОКР: 19,5 нм. Размер частиц: 20–300 нм
л-аминобензоат Co (II)	69,71 % / 4; Эндотермический процесс при 137,3 °С: –472,3 Дж/г. Эндотермический процесс при 294,8 °С: –160,4 Дж/г. Эндотермический процесс при 493 °С: –101,6 Дж/г	60–240 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–11,36 %), 240–385 °С: разложение карбоксилата до карбоната Co (–22,71 %), 385–545 °С: разложение карбоната Co (–31,24 %), 545–900 °С: формирование стеклоуглерода (–4,41 %)	100 % Co, ОКР: 86,8 нм. Размер частиц: 30–400 нм

1	2	3	4
бензоат Ni (II)	82,7 % / 4; Эндотермический процесс при 105,3 °С: –397,8 Дж/г. Эндотермический процесс при 335,9 °С: –35,99 Дж/г. Эндотермический процесс при 378 °С: –140,3 Дж/г	60–145 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,6 %), 145–220 °С: –9,89 %, 220–420 °С: –56,52 %, Протекает процесс разложения карбоксилата Ni. 420–900 °С: происходит частичное восстановление NiO до Ni (–3,06 %)	96 % Ni, ОКР: 96,2 нм, 4 % NiO, ОКР: 39,8 нм. Размер частиц: 0,06–1,25 мкм
<i>n</i> -аминобензоат Ni (II)	65,0 % / 4; Эндотермический процесс при 99,2 °С: –461,3 Дж/г	60–155 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–14,79 %), 155–365 °С: –18,25 %, 365–550 °С: –23,66 %. Протекает процесс разложения карбоксилата Ni (II) до NiO. 550–900 °С: протекают процессы формирования стеклоглереда, образование графита и восстановление NiO до Ni (–8,3 %)	54 % графит, ОКР: 1,95 нм, 44 % Ni, ОКР: 14,59 нм, 2 % NiO, ОКР: 10 нм. Размер частиц: 50–200 нм
<i>n</i> -аминобензоат Cu (II)	78,94 % / 4; Эндотермический пик при 264,2 °С: –193,5 Дж/г	60–175 °С: (–3,76 %), 175–240 °С: (–10,62 %). Оба процесса отображают процесс испарения непрореагировавшей кислоты. 240–330 °С: процесс разложения карбоксилата (–44,74 %), 330–900 °С: разложение карбоксилата и формирование стеклоглереда, также восстановление CuO до Cu ₂ O и Cu (–19,82 %)	28 % Cu ₂ O, ОКР: 44,9 нм, 72 % Cu, ОКР: 23,6 нм. Размеры частиц: 0,4–1,5 мкм

Анализируя полученные данные по термическому разложению карбоксилатов Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) (рис. 7–12) и анализу продуктов термолитиза, можно сделать обобщение о том, что термическое разложение солей происходило ступенчато, потери массы при нагревании были неравномерны. В интервале температур от 60 до 200 °С происходила потеря остатка кислоты.

Количество ступеней термического разложения, исходя из данных таблицы, не зависит от характера газовой атмосферы над образцом. Для каждой соли можно выделить повторяемость в числе ступеней разложения. Получается, что на процесс термолитиза карбоксилатов металлов влияет только строение органического аниона, т. е. в данном случае заместители в бензольном кольце. Для аминокислотных анионов заместителем в ароматическом ядре является аминогруппа, поэтому есть интерес в изучении зависимости характера термического разложения от строения аминокислотного аниона.

При нагревании некоторые образцы плавилась в атмосфере аргона: антранилат Mn (351,4 °С), *n*-аминобензоат Mn (350,4 °С), *n*-аминобензоат Co (294,8 °С), бензоат Ni (394,4 °С), *n*-аминобензоат Ni (Ni (307,6 °С), *n*-аминобензоат Cu (264,2 °С). Также при разложении антранилата Co (в Ar и воздухе) и *n*-аминобензоата Ni (в Ar) было характерно образование графита. При дальнейшем нагреве происходил пиролиз карбоксилата с образованием аморфного углерода и формированием оксидов металлов или металлов (в случаях Cu и Ni).

Как можно наблюдать, для каждой соли характерны одинаковые процессы при термолитизе в разных атмосферах. Для карбоксилатов, разлагавшихся в атмосфере воздуха, на кривой ДСК наблюдается процесс окисления. Он отображен в виде возрастания и убывания кривой функции (трапециевидальная форма) отклика на кривой ДСК в интервале температур в среднем от 300 до 700 °С.

Общая потеря массы составляет от 59 до 83 % в атмосфере Ar, от 74 до 82 % – в атмосфере воздуха. Потеря массы на воздухе выше, чем потеря массы в Ar. Это означает, что разложение карбоксилатов металлов происходит до конца вплоть до образования оксидов металлов и некоторого количества стеклоглереда.

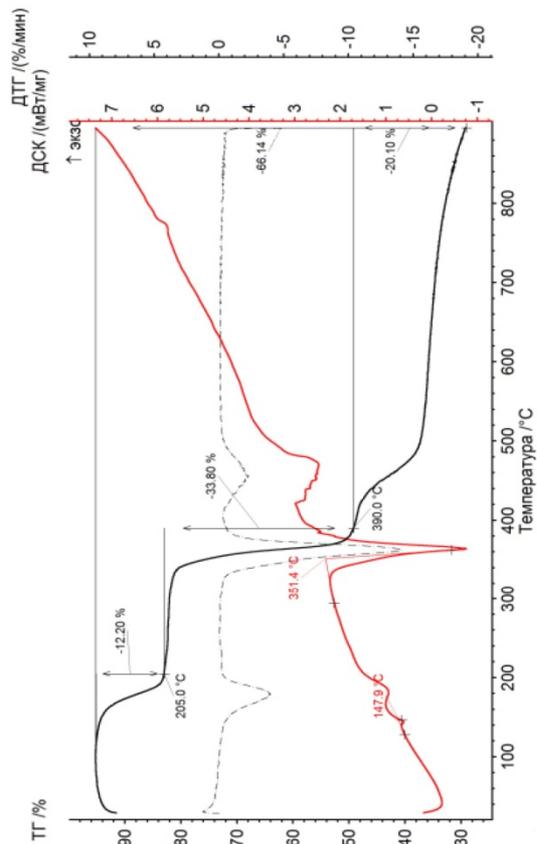


Рис. 8. Термограмма антрацилата Mn (II) в аргоне

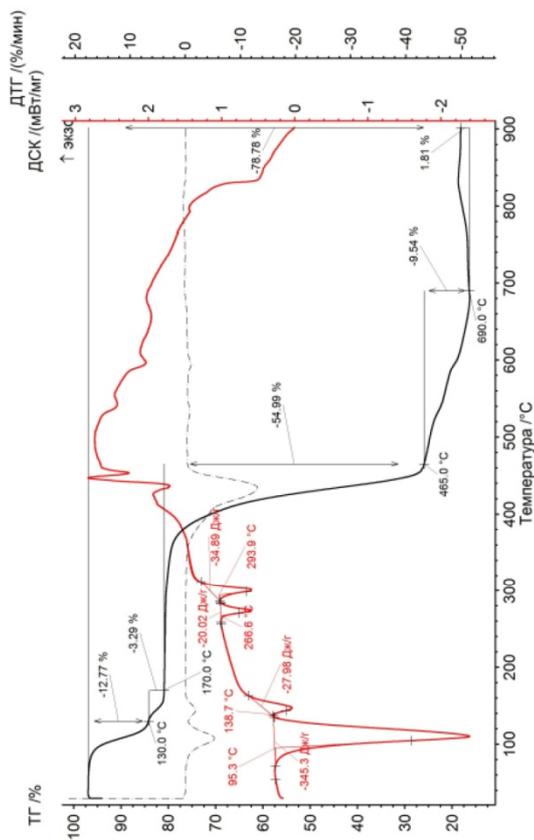


Рис. 10. Термограмма бензоата Co (II) в аргоне

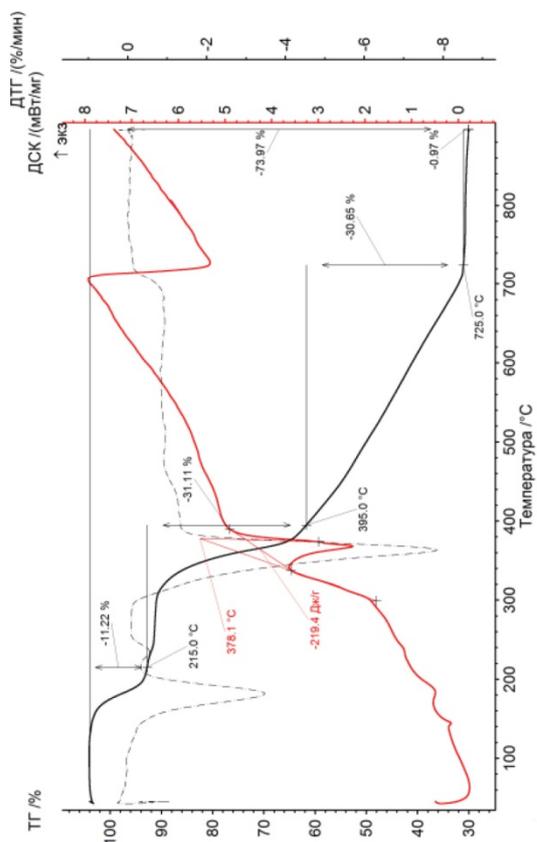


Рис. 7. Термограмма антрацилата Mn (II) в воздухе

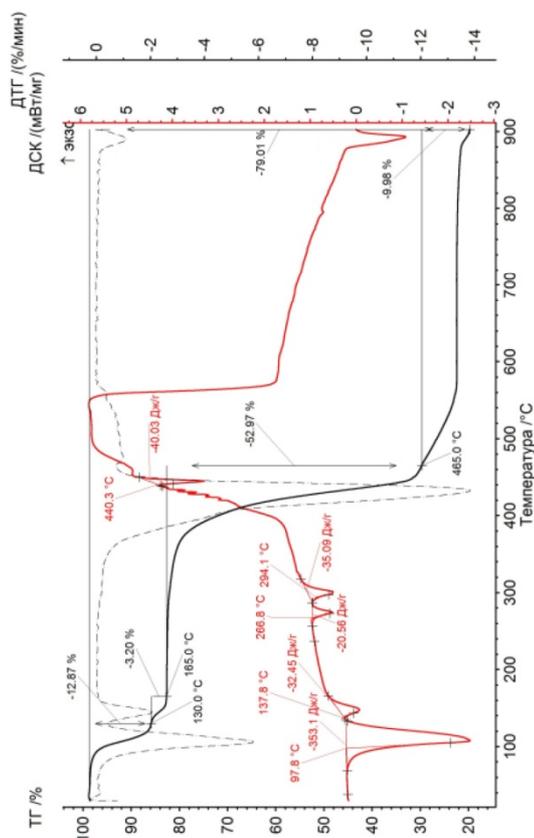


Рис. 9. Термограмма бензоата Co (II) на воздухе

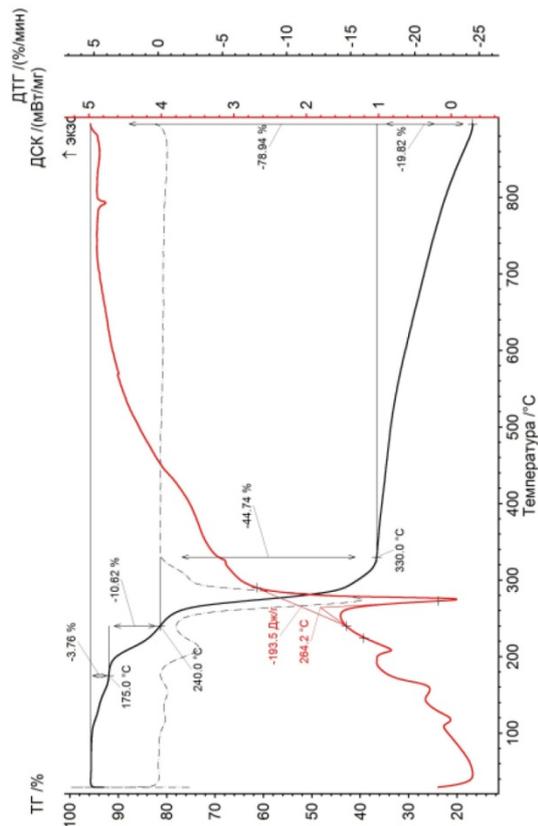


Рис. 12. Термограмма L-аминобензоата Cu (II) в аргоне

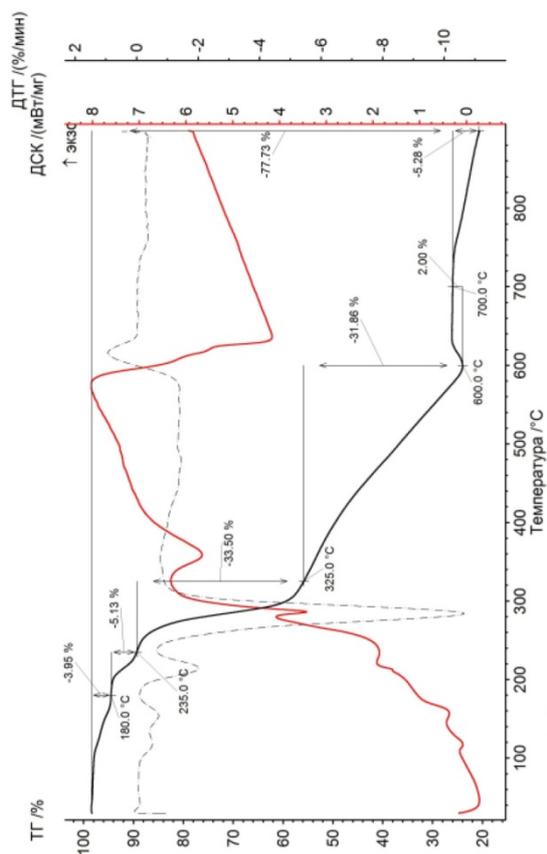


Рис. 11. Термограмма L-аминобензоата Cu (II) на воздухе

Размер области когерентного рассеяния находился в нанометровой размерности для некоторых композитных материалов. При термолитизе антранилата Co, *n*-аминобензоата Co, бензоата Ni в атмосфере воздуха образовывались наночастицы оксидов металлов размером от 10 до 400 нм, при термолитизе антранилата Co, *n*-аминобензоата Co, *n*-аминобензоата Ni – наночастицы оксидов металлов и металлов размером от 20 до 400 нм. В некоторых случаях продуктами термолитиза были частицы металлов (в атмосфере Ar: бензоат и *n*-аминобензоат Co, бензоат и *n*-аминобензоат Ni, *n*-аминобензоат Cu), а не оксидов металлов. Это означает, что при термолитизе образовывались частицы металлов, значит оксиды этих металлов способны легко диссоциировать на металл и кислород при нагревании.

Заключение

В результате анализа термического разложения рассмотренных ароматических карбоксилатов Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) были выявлены следующие закономерности. Во-первых, общая потеря массы на воздухе выше, чем в аргоне, при термолитизе соли для большинства рассмотренных солей (кроме бензоатов Co, Ni и *n*-аминобензоата Cu, для которых потеря массы одинакова в обеих атмосферах). Во-вторых, число ступеней разложения не зависит от кислотного остатка соли и способности катиона металла при разложении образовывать прочную оксидную структуру. 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, в случае с карбоксилатами Mn (II) продуктами были оксиды марганца Mn₃O₄ и MnO, в случае с карбоксилатами Co (II) продукты: Co и Co₃O₄, в случае с карбоксилатами Ni (II): NiO и Ni, в случае с карбоксилатами Cu (II): CuO, Cu₂O, Cu. В атмосфере воздуха образуются высшие оксиды металлов, в атмосфере Ar – низшие оксиды металлов и металлы.

Образовавшиеся частицы твёрдых продуктов в матрице из аморфного углерода обладают наноразмерами и, обладая подвижностью при высокой температуре, агломерировали в более крупные частицы. Об этом свидетельствует различие между размерами ОКР и зерна, наблюдаемого в микроскоп.

Таким образом, подвергая термолитизу бензоаты и изомерные аминокислоты, можно обобщить, что величины потери массы, состав и характеристика продуктов термолитиза не зависят от положения аминокислотной группы в бензольном кольце аниона соли. Процессы термического разложения рассмотренных солей одинаковы, по образующимся продуктам термолитиза можно описать ход процесса. По величине размеров зёрен металлов и оксидов металлов можно заключить, что Co, Ni, Cu и их оксиды обладают склонностью к агломерации частиц, так как в основном размеры частиц находились в микрометровом диапазоне.

Список источников

1. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474. EDN: HEJRAV.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. Т. 80, № 3. С. 272. DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Российский химический журнал. 2009. Т. 53, № 1. С. 140. EDN: LKFLTD.
4. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1974. V. 70, No. 1. P. 1316. DOI: 10.1039/F19747001316.
5. Deng Y., Zhou Z. // Journal of Coordination Chemistry. 2009. V. 62, No. 5. P. 778. DOI: 10.1080/00958970802376257.
6. Jiang X., Chen L., Wei W., Lu L., Чуйко С.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. V. 11. № 3. С. 322. EDN: PJIQCL.
7. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 65–72. DOI: 10.31857/S0044457X20010146.
8. Semenov S.A., Yu V., Musatova D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63, No. 9. P. 1217. DOI: 10.1134/S0036023618090164.
9. Kretschmar B.S.M., Assim K., Preuß A., Heft A. // RSC Adv. 2018. № 8. P. 15632. DOI: 10.1039/c8ra02288g.
10. Mu J., Perlmutter D.D. // Thermochimica Acta. 1981. V. 49. P. 207. DOI: 10.1016/0040-6031(81)80175-X.

11. *Puzan A.N., Baumer V.N., Lisovytskiy D.V., Mateychenko P.V.* // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 260. P. 87. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.01.022.
12. *Randhawa B.S., Gandotra K.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V. 85, No. 2. P. 417. DOI: 10.1007/s10973-005-7120-y.
13. *Randhawa B.S., Kaur M.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 89, No. 1. P. 251. DOI: 10.1007/s10973-005-7473-2.
14. *Пронин А.С., Семенов С.А.* // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 8. С. 1005. DOI: 10.1134/S0044457X18080196.
15. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю.* // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 9. С. 1195. DOI: 10.1134/S0044457X18090167.
16. *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.
17. *Luciano V.A., Perigolo D.M.* // Fuel. 2020. V. 261. P. 116456. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116456.
18. *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.
19. *Nunes W.D.G., Teixeir J. A., Ekawa B., do Nascimento A.L.C.S. et al.* // Thermodynamica Acta. 2018. V. 666. P. 156. DOI: 10.1016/j.tca.2018.06.010.
20. *Dollimore D., Griffiths D.L.* // Journal of Thermal Analysis. 1970. V. 2. P. 229. DOI: 10.1016/0040-6031(82)85076-4.
21. *Gunnawiek R.F.K., Mendes C.F., Kiminami R.H.G.A.* // Materials Letters. 2014. V. 129. P. 54. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.026.
22. *Masoud M.S., Ali A.E., Elasala G.S., Kolkaila S.A.* // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 193, No. 15. P. 458. DOI: 10.1016/j.saa.2017.12.060.
23. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Jamwal H.S.* // Thermochemica Acta. 1983. V. 69. P. 367. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80343-8.
24. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Bilaspuri G.K.* // Journal of Thermal Analysis. 1986. V. 31. P. 1007. DOI: 10.1007/BF02119254.
25. *Bassi P.S., Uppal P., Bilaspuri G.K.* // Journal of Thermal Analysis. 1997. V. 49. P. 703. DOI: 10.1007/bf01996754.
26. *Sanchez N.M., Klerk A.* // Thermochemica Acta. 2018. No. 662. P. 23. DOI: 10.1016/j.tca.2018.01.015.
27. *Kumar N., Kachroo P.L., Kant R.* // Journal of Thermal Analysis. 1979. V. 17. P. 81. DOI: 10.1007/bf02156600.
28. *Wanjun T., Donghua C.* // Chem. Pap. 2007. V. 61, No. 4. P. 329. DOI: 10.2478/s11696-007-0042-3.
29. *Фейизоглу А., Алтун О.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2003. № 3. С. 58.

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, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com.

Белов Кирилл Николаевич – ассистент кафедры «Оптоинформатика», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: belovkn@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: viatkingp@susu.ru.

*Статья поступила в редакцию 16 января 2024 г.
The article was submitted 16 January 2024.*

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 диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции, издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 32.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 16, № 2
2024

16+

Редактор *В.И. Ибраева*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 27.04.2024. Дата выхода в свет 03.05.2024. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,78. Тираж 500 экз. Заказ 63/117. Цена свободная.

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