

# ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

2024  
Т. 16, № 3

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

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

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

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

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

**Редакционная коллегия:**

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

**Редакционный совет:**

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

**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. 3

“CHEMISTRY”

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

---

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

---

## South Ural State University

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

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

### Editorial board

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

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

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

### Editorial Council

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# СОДЕРЖАНИЕ

## Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В. Органические соединения олова. Синтез, строение, возможности практического применения .....	5
ШАРУТИН В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 4 .....	89
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., ЗУБАРЕВА В.В., ЧЕРНЫШОВА А.В., ДОЦЕНКО В.В. Взаимодействие пентафенилсурьмы с N-(4-метоксифенил)фталамовой кислотой .....	97
ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИН В.В. Синтез и строение бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута .....	105
ШАРУТИН В.В., МОРОЗОВА К.Д. Синтез и строение аренсульфонатов тетра( <i>para</i> -толил)сурьмы $p\text{-ToI}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$ И $[p\text{-ToI}_4\text{Sb}] [p\text{-ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	111
ШАРУТИН В.В., ДЕГТЯРЕВА Д.А. Реакция ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с мезитиленсульфоновой кислотой .....	118

## Неорганическая химия

СЕМЕНОВ В.В., ПЕТРОВ Б.И., ЛАЗАРЕВ Н.М., РАЗОВ Е.Н., ШАРУТИН В.В., КОДОЧИЛОВА Н.А. Получение водорастворимого комплекса молибдена(VI) с нитрилотриуксусной кислотой и моноэтаноламино. Молекулярная структура гидрата триаммоний[триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Использование его раствора для повышения урожайности клевера лугового .....	125
--	-----

## Органическая химия

РЫБАКОВА А.В., ДМИТРИЕВ М.В., КИМ Д.Г. Синтез и электрофильная гетероциклизация 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5- <i>b</i> ]индола .....	135
---	-----

## Физическая химия

ЕРЕМЯШЕВ В.Е., ОСИПОВ А.А., КОРИНЕВСКАЯ Г.Г., ЖИВУЛИН Д.Е., БЛИНОВ И.В. Спектроскопическое исследование модельных матричных боросиликатных стекол .....	144
МАТВЕЕВ К.В., БЕЖИН В.К., ГЕЙЦ Н.С., ЖЕРЕБЦОВ Д.А. Получение стеклоглеродных микросфер для электрохимического анализа .....	152
ТОЛСТОГУЗОВ Д.С., ШТИН С.В., СМОЛЯКОВА К.Р., ЖАНАХОВА А.Н., МАТВЕЕВ К.В., ХАСАНОВА Г.А., ДУБИНИНА Е.И., НЕКОРЫСНОВА Н.С., ЧЕРНУХА А.С., БЕЖИН В.К., ПАЛАДИЙ М.А., ТАРАСОВ А.М., ГАЛИМОВ Д.М., ЖЕРЕБЦОВ Д.А. Оптимальный состав пастовых композитных электродов на основе стеклоглеродной матрицы и оксидов железа .....	161

## Экология

НИЦКАЯ С.Г., GERENSHTEIN A.B., ДРОЗИН Д.А., ЗАМЫШЛЯЕВА А.А., ЕЛСАКОВ С.М., СУРИН В.А., ОЛЕНЧИКОВА Т.Ю., БАСМАНОВ А.П. Некоторые подходы к моделированию рассеивания загрязняющих веществ в условиях городской застройки .....	171
ШИНКАРУК Н.А., НИЦКАЯ С.Г. Очистка сточных вод от фенола: технологии и перспективы .....	182

## Краткие сообщения

ШАРУТИН В.В. Новый способ синтеза аренсульфонатов тетрафенилвисмута $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$ , $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$ .....	190
ШАРУТИН В.В., МЕХАНОШИНА Е.С. Реакции оксиматов, ароксидов, карбоксилатов, карбоната, нитрита и нитрата тетраарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами .....	194

# CONTENTS

## Organometallic chemistry

SHARUTIN V.V. Organic tin compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application .....	5
SHARUTIN V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 4 .....	89
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., ZUBAREVA V.V., CHERNYSHOVA A.V., DOTSENKO V.V. Interaction of pentaphenylantimony with N-(4-methoxyphenyl)phthalamic acid .....	97
EFREMOV A.N., SHARUTIN V.V. Synthesis and structure of triphenylbismuth <i>bis</i> (2,3- difluorobenzoate) .....	105
SHARUTIN V.V., MOROZOVA K.D. Synthesis and structure of tetra( <i>para</i> -tolyl)antimony arenesulfo- nates <i>p</i> -Tol <sub>4</sub> SbOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )-2,4 and [ <i>p</i> -Tol <sub>4</sub> Sb] [ <i>p</i> -Tol <sub>4</sub> SbOC(O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH-4)SO <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O .....	111
SHARUTIN V.V., DEGTYAREVA D.A. Reaction of tetraphenylantimony acetylacetonate with mesitylenesulfonic acid .....	118

## Inorganic chemistry

SEMENOV V.V., PETROV B.I., LAZAREV N.M., RAZOV E.N., SHARUTIN V.V., KODOCHILOVA N.A. Preparation of a water-soluble molybdenum(VI) complex with nitrilotriacetic acid and monoethanolamine. Molecular structure of triammonium [trioxo(nitrilotriacetato)molybdate] mono- hydrate (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [MoO <sub>3</sub> L]·H <sub>2</sub> O. Application of its solution to increase the productivity of red clover .....	125
--	-----

## Organic chemistry

RYBAKOVA A.V., DMITRIEV M.V., KIM D.G. Synthesis and electrophilic heterocyclization of 3-allylsulfanyl-1,2,4-triazino[6,5- <i>b</i> ]indole .....	135
---	-----

## Physical chemistry

EREMYASHEV V.E., OSIPOV A.A., KORINEVSKAYA G.G., ZHIVULIN D.E., BLINOV I.V. Spectroscopic study of model matrix borosilicate glasses .....	144
MATVEEV K.V., BEZHIN V.K., GEITS N.S., ZHEREBTSOV D.A. Preparation of glassy carbon microspheres for use in electrochemical analysis .....	152
TOLSTOGUZOV D.S., SHTIN S.V., SMOLYAKOVA K.R., ZHANAKHOVA A.N., MATVEEV K.V., KHASANOVA G.A., DUBININA E.I., NEKORYSNOVA N.S., CHERNUKHA A.S., BEZHIN V.K., PALADIY M.A., TARASOV A.M., GALIMOV D.M., ZHEREBTSOV D.A. Optimal composition of paste composite electrodes based on glassy carbon matrix and iron oxides .....	161

## Ecology

NITSKAYA S.G., HERREINSTEIN A.V., DROZIN D.A., ZAMYSHLYAEVA A.A., ELSAKOV S.M., SURIN V.A., OLENCHIKOVA T.Y., BASMANOV A.P. Some approaches to modeling the dispersion of pollutants in urban development .....	171
SHINKARUK N.A., NITSKAYA S.G. Dephenolization of wastewater: techniques and prospects .....	182

## Brief reports

SHARUTIN V.V. A new method for synthesis of tetraphenylbismuth arenesulfonates Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> Ar, Ar = C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH-2) .....	190
SHARUTIN V.V., MEKHANOSHINA E.S. Reactions of oximates, aroxides, carboxylates, carbonate, nitrite and tetraarylantimony nitrate with arenesulphone acids .....	194

# Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 546.812+546.814+548.312.2+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem240301

## ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2022 г.г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений олова и примеры их возможного использования. Рассмотрены некоторые реакции органических соединений олова и приведены сведения о возможности их практического использования.

**Ключевые слова:** обзор, методы синтеза, органические соединения олова, синтез, строение, практическое применение

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Органические соединения олова. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 5–88. DOI: 10.14529/chem240301

Review article

DOI: 10.14529/chem240301

## ORGANIC TIN COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** On the basis of analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023, methods of preparation, some reactions, structural features of organic tin compounds and examples of their possible use are systematized and described. Some reactions of organic tin compounds are considered and information is given on the possibility of their practical use.

**Keywords:** review, methods for the synthesis, structure, organic tin compounds, synthesis, structure, practical application

**For citation:** Sharutin V.V. Organic tin compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):5–88. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240301

### Введение

Органические соединения олова (ОСО) представляют практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются во многих сферах. Показано, что соединения олова проявляют противовоспалительные, противомикробные и противогрибковые свойства. В то же время известны многочисленные примеры применения комплексов олова как катализаторов, например, в реакциях этерификации, метатезиса, восстановления, перераспределения лигандов.

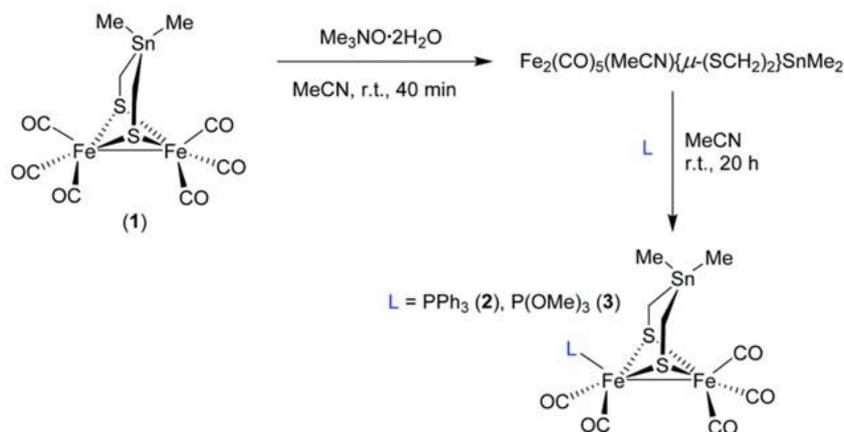
С момента выхода из печати монографии [1], наиболее полно освещающей вопросы синтеза и реакционной способности органических соединений олова, прошло более 50 лет. В последнее время в литературе эти темы не обсуждались, поэтому появление обзорной статьи по органиче-

© Шарутин В.В., 2024.

ским соединениям олова своевременно и актуально. Органические соединения олова могут содержать в своем составе четыре, три, две и одну связь Sn–C, поэтому в настоящем обзоре органические соединения олова рассматриваются именно в такой последовательности, причем особое внимание уделяется методам их получения, реакционной способности, особенностям строения и примерам возможного использования. Все органические алкильные, смешаннолигандные и арильные соединения олова условно можно также разделить на три группы, содержащих четыре, три, две или одну связь Sn–C.

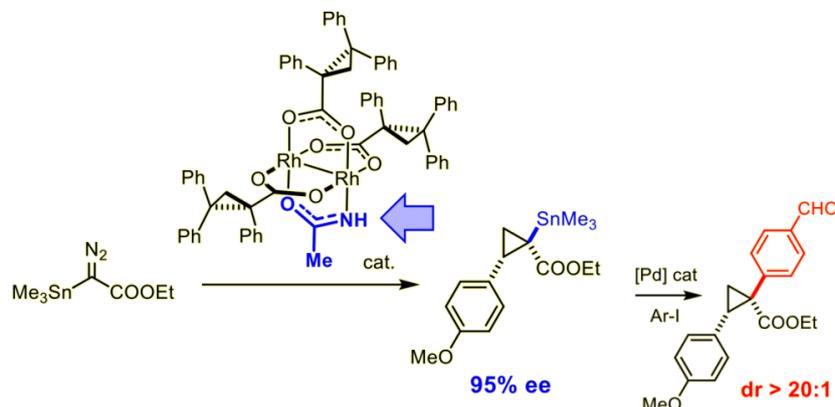
### Синтез органических соединений олова R<sub>4</sub>Sn

Так, в работе [2] описаны синтез и характеристики алкильных производных олова, полученных из гексакарбонильного комплекса Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>{μ-(SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}SnMe<sub>2</sub> (**1**). В то время как **1** демонстрирует уникальную плоскую структуру, рентгеноструктурный анализ показал, что апикальная ориентация L в комплексах **2** и **3**, содержащих карбонилсодержащие фрагменты железа и фосфины Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>(L){μ-(SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}SnMe<sub>2</sub> (L = PPh<sub>3</sub> (**2**) и P(OMe)<sub>3</sub> (**3**)), приводит к конформации ванна шестичленных колец Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Sn, которая типична для дитиолатных комплексов дижелеза.



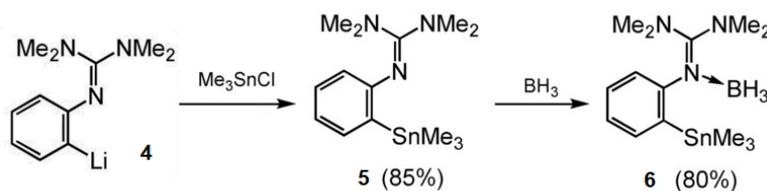
В растворе методы ЯМР- и FTIR-спектроскопии свидетельствуют о динамическом процессе обмена апикально-базальным сайтом лиганда L в **2** и **3**. Эксперименты по протонированию **2** и **3** в MeCN с использованием CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, HCl или HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O предполагают повышенную протофильность лиганда L. Связь Fe–Fe обусловлена наличием лигандов-доноров электронов L. В то время как карбонильные лиганды в **2** растягиваются при более низких волновых числах ν(CO), чем в **3**, циклическое вольтамперометрическое восстановление **2** непредсказуемо происходит при менее отрицательном потенциале, чем у **3**. В отличие от **1**, присутствие PPh<sub>3</sub> и P(OMe)<sub>3</sub> в **2** и **3** соответственно допускает протонирование до восстановления, как показано с помощью FTIR-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Убрав один хиральный лиганд из стандартного комплекса тетракарбоксилата диродия с лопастным колесом и заменив его ацетамидом, можно использовать выдающуюся энантиоселективность производного родия в циклопропанировании с α-станнированными α-диазоэфирами [3].



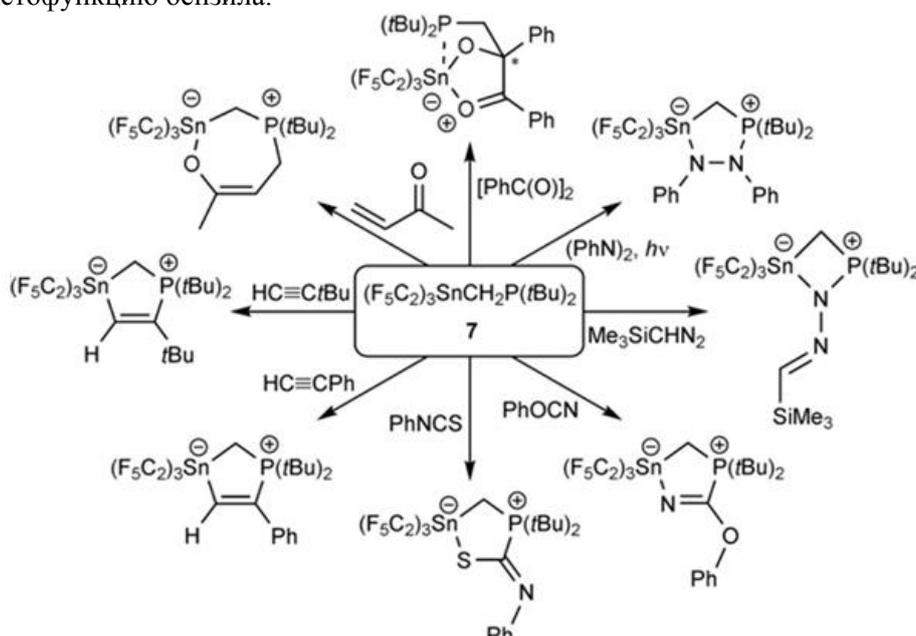
Несмотря на то, что продукты содержат *трет*-алкилстаннанный фрагмент, показано, что возможно «стереоретентивное» *кросс*-сочетание Стилла.

Из литийорганического соединения **4** и хлорида триметилолова получены триметилстаннильные производные **5** [4], способные реагировать с малыми молекулами, например:



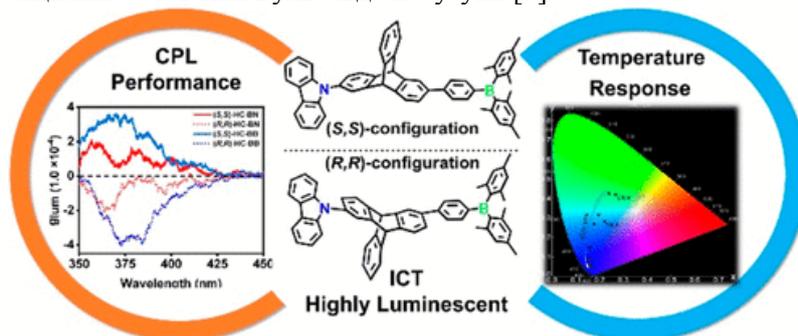
Реакционную способность производного олова  $(F_5C_2)_3SnCH_2P(t-Bu)_2$  (**7**) исследовали на примерах реакций с различными малыми молекулами ( $PhOCN$ ,  $PhNCS$ ,  $PhCCH$ ,  $t-BuCCH$ ,  $H_3CC(O)CH=CH_2$ ,  $Ph[C(O)]_2Ph$ ,  $PhN=NPh$  и  $Me_3SiCHN_2$ ), имеющими полярные или неполярные кратные связи и/или представляющими собой  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные системы [5].

В то время как большинство аддуктов образуются легко, для связывания азобензола требуется фотоизомеризация, индуцированная УФ-излучением, что приводит к высокоселективному комплексообразованию *цис*-азобензола. В случае бензила реакция приводит не к ожидаемым продуктам 1,2- или 1,4-присоединения, а к нестереоселективному  $(t-Bu)_2PCH_2$ -переносу на прохиральную кетофункцию бензила.



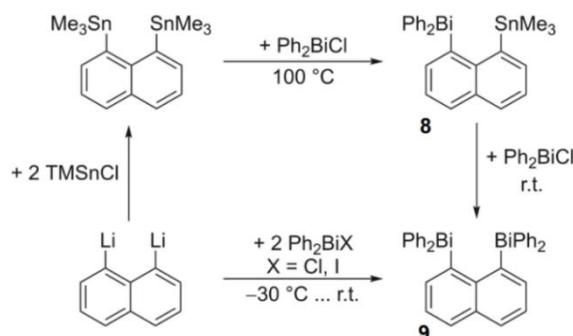
Все аддукты **7** охарактеризованы с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа.

Хиральные люминесцентные триптицины (HC-BN и HC-BB), функционализированные электронодонорным карбазолом и электроноакцепторным триарилбораном, были синтезированы классическими реакциями сочетания Бухвальда и Сузуки [6].



Соединение, содержащее карбазол и триарилборан, HC-BN, проявляет значительный термохромный сдвиг эмиссии из-за характера внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Их хиральные оптические свойства, включая круговой дихроизм (CD) и круговую поляризованную люминесценцию (CPL), дополнительно изучаются из-за присущей производным триптицена хиральности. Эта работа может способствовать разработке новых хиральных люминесцентных материалов на основе жестких, гомосопряженных и структурно необычных трехмерных триптиценовых каркасов.

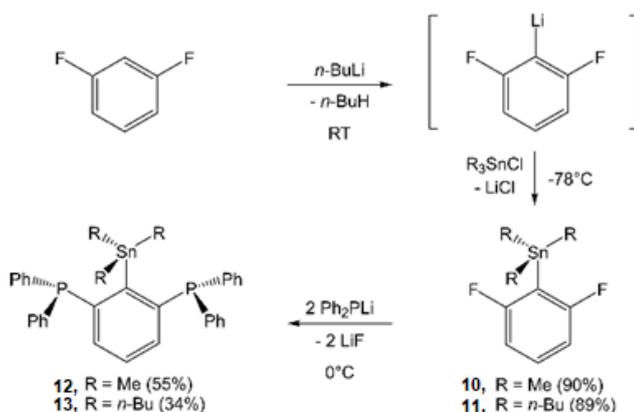
Синтезирован перизамещенный нафталиновый комплекс  $(\text{Ph}_2\text{Bi})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Naph}$  (**8**) и охарактеризован в растворе ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК) и в твердом состоянии (РСА) [7]. Изучены некоторые его реакции. Для **8**, **9** в твердом состоянии найдены различные типы нековалентных межмолекулярных взаимодействий, включая контакты  $\text{Naph-H}\cdots\pi$ , которые были обнаружены с использованием расчета теории функционала плотности и теории локальной связанной электронной структуры кластера, демонстрирующие, что контакт  $\text{Bi}\cdots\pi$  вносит основной стабилизирующий вклад.



Расчеты теории межмолекулярных возмущений с учетом симметрии показали, что в этом и других контактах преобладают лондоновские дисперсионные взаимодействия.

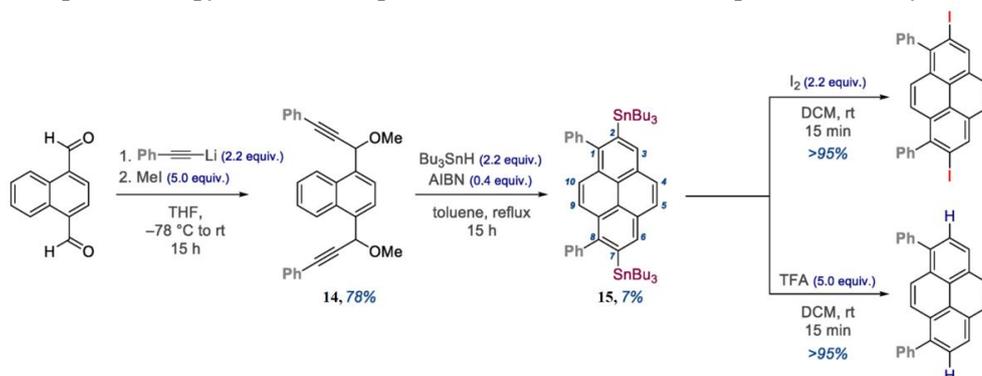
Производные 1,2-дибромбензола, 1,2,3,4-тетрафторбензола, диметил(2-(триметилстаннил)фенил)фосфана  $\text{Me}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{SnMe}_3$ , диметил-[2,3,4,5-тетрафторбензола-6-(триметилстаннил)фенил]фосфана  $\text{Me}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{F}_4)\text{SnMe}_3$  были синтезированы и использованы в реакциях обмена олова и золота для получения двух димеров золота(I): бис[(2-диметилфосфино)фенил]дизолота(I),  $[\text{Au}_2(\mu\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{PMe}_2)_2]$  и бис[(2-диметилфосфино)-3,4,5,6-тетрафторфенил]дизолота(I),  $[\text{Au}_2(\mu\text{-2-C}_6\text{F}_4\text{PMe}_2)_2]$  соответственно [8]. Молекулы-предшественники олова, а также комплексы золота(I) были охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, CHN-анализа и рентгеноструктурного анализа. Оба димера золота(I) были дополнительно исследованы с помощью вычислительных, а также фотофизических методов.

2,6-Дифторфенилтриалкилстаннаны **10**, **11** ( $\text{R}=\text{Me}$ ; **11**,  $\text{R}=\text{Bu}$ ) получали из коммерческих продуктов. С  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  соединения **10** и **11** подверглись нуклеофильному замещению с образованием 2,6-бис(дифенилфосфино)фенилтриалкилстаннанов **12**, **13** ( $\text{R}=\text{Me}$ ; **13**,  $\text{R}=\text{Bu}$ ). Реакция **12** с  $n\text{-BuLi}$  и  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  дает 2,6-бис(дифенилфосфино)бромбензол  $(2,6\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br})$ , окисление которого дает родственный бис(фосфиноксид)  $2,6\text{-[Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  [9].



Соединение **12** обладает потенциалом для нового анионного тридентатного PCP-координирующего лиганда, а именно бис(2,6-дифенил)фосфинофенил-иона  $[2,6\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ .

Универсальный путь синтеза дистаннилзамещенных полиаренов был разработан с помощью двойных радикальных перианнелений [10]. Предшественники циклизации были снабжены пропаргильными OMe бесследными направляющими группами (TDG) для региоселективной атаки Sn-радикалов по тройным связям. Две перианнеления сходятся в различных полициклических ядрах, образуя расширенные дифункционализованные полициклические ароматические углеводороды.



Этот подход можно распространить на тройные перианнеления, где аннеления сочетаются с радикальным каскадом, который соединяет два ранее существовавших ароматических ядра через формальную стадию активации C–H. Установленные группы  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  задействуют для дальнейшей функционализации путем прямого *кросс*-сочетания, йодирования или протодестаннирования. Фотофизические исследования показывают, что  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -замещенные умеренно флуоресцируют, а их протодестаннирование приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции до 10 раз. Расчеты DFT определили наиболее вероятный возможный механизм этого сложного химического превращения, включающего две независимые перициклизации в центральном ядре.

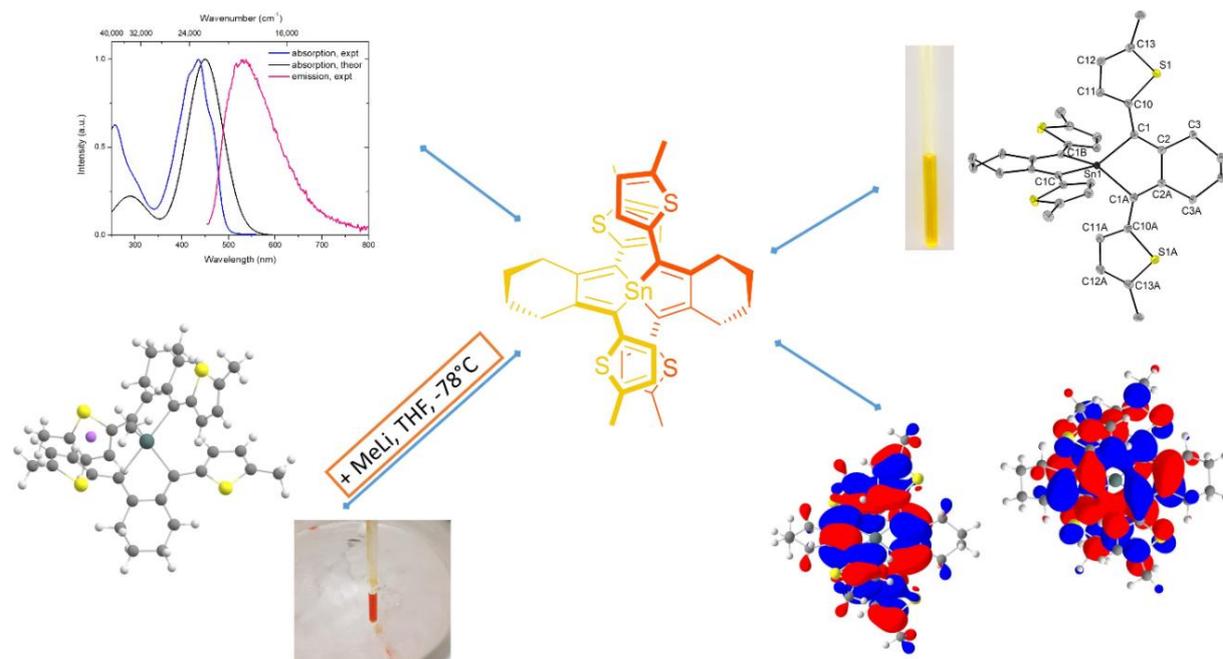
Активные частицы для координационной полимеризации обычно состоят из катиона переходного металла и некоординирующего противоиона. Такие соединения часто образуются *in situ* из предшественников нейтральных металлов и сокатализаторов, таких как фторарилзамещенные боратные соли. Однако эти соли малорастворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, которые часто необходимы для высокостереоспецифичной полимеризации олефинов. В работе [11] описано получение нейтрального фторарилборана (**16**), который превращается в анион бората бензола в присутствии основания из-за его высокопротонной связи C–H в 10-м положении.



Этот боран служит как обычной кислотой Льюиса, так и кислотой Бренстеда при взаимодействии с  $\text{Cr}_2\text{ZrMe}_2$  с образованием катионных цирконоценовых частиц. Хотя его кислотность по Льюису была ниже, чем у  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , этот вид успешно активировал катализатор  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{NtBu})\text{TiMe}_2$  и способствовал полимеризации пропилена как в толуоле, так и в гептане с получением полипропилена со сверхвысокой молекулярной массой ( $> 10^6$ ).

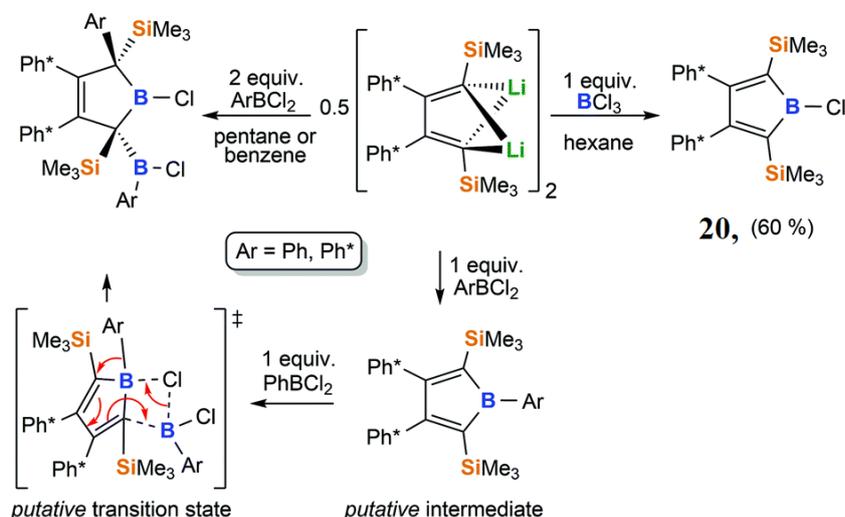
В диметил-бис(4-бромфенил)олове(IV) (**17**), полученном из 4-бромфенилмагнийбромида и дихлорида диметилолова с выходом 35 %, диапазон углов  $\text{CSnC}$  при атоме олова составляет от  $104,88(10)$  до  $116,74(10)^\circ$ , что согласуется с искаженной тетраэдрической геометрией для олова [12]. Длины связей  $\text{Sn}-\text{C}$  варьируют от  $2,134(3)$  Å для  $\text{Sn}-\text{C}(1)$  до  $2,147(3)$  Å для  $\text{Sn}-\text{C}(9)$ . Двугранный угол между фенильными кольцами равен  $68,47(12)^\circ$ .

Синтезирован новый спиростаннол 1,1',3,3'-тетракис(5-метилтиофен-2-ил)-4,4',5,5',6,6',7,7'-октагидро-2,2'-спироби[бензо[с]станнол] (**18**), молекулярную структуру которого сравнивают с оптимизированной геометрией из расчетов DFT [13].



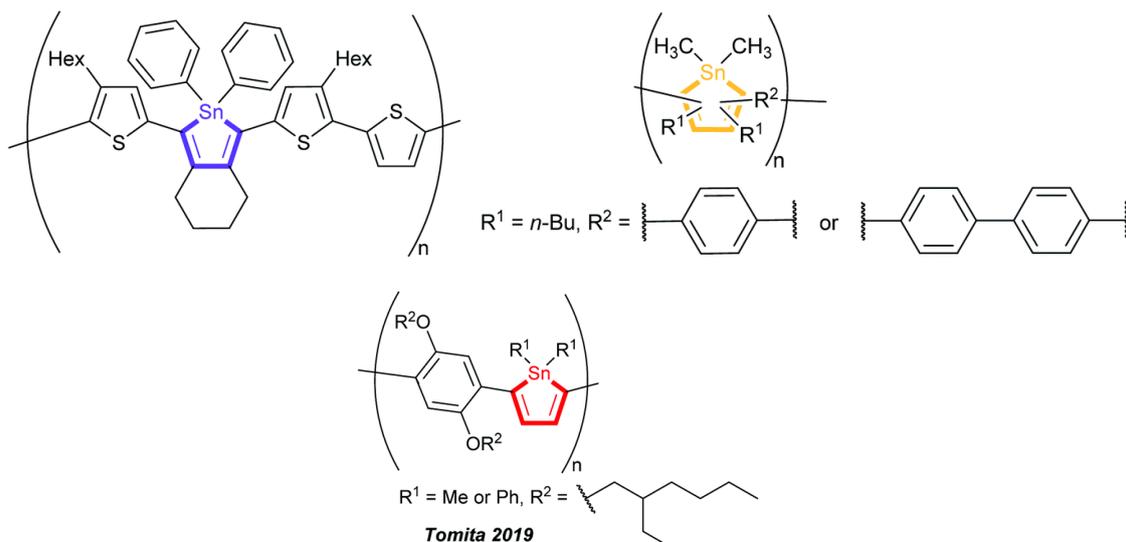
Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и нижняя незанятая молекулярная орбиталь (НСМО) дважды вырождены и имеют небольшую энергетическую щель ВЗМО–НСМО в 3,2 эВ. Кроме того, проводятся измерения циклической вольтамперометрии и наблюдаются три окислительно-восстановительных процесса. Спектры поглощения и испускания имеют максимумы при  $\lambda_{\text{abs,max}}$  436 нм и  $\lambda_{\text{em,max}}$  533 нм соответственно. Спироспираниол **18** – сильно поглощающий материал, но крайне слабый излучатель в растворе при 295,15 К. Однако при охлаждении раствора от 280 до 80 К излучение становится видимым. Реакцию спироспираниола **18** с метиллитием контролируют с помощью ЯМР-спектроскопии при 238,15 К. Сигнал ЯМР  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  смещается от  $-36,0$  (**18**) до  $-211,0$  м. д., что свидетельствует об образовании пентаорганостанната лития **19**. Комплекс термически нестабилен при 295,15 К, но понимание молекулярной структуры и электронного поведения получено с помощью расчетов DFT и TD-DFT.

Реакцией треххлористого бора с 2,3-Ph\*2-1,4-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,4-дилитиобута-1,3-диеном (Ph\* = 3,5-t-Bu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)) получен 1-хлор-2,5-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4-(Ph\*)<sub>2</sub>-борол (**20**) с выходом 60%. В отличие от 2,3,4,5-тетрафенилгалоборолов, этот 2,5-бис-триметилсилилзамещенный хлорборол термически стабилен в растворе до 130°C. Реакции метатезиса хлорборола с арилами металлов или дилитиобутадиена с арилбордигалогенидами открывают доступ к 1-Ar-2,5-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4-(Ph\*)<sub>2</sub> боролам (Ar = Ph, Mes, Ph\*, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) [14].



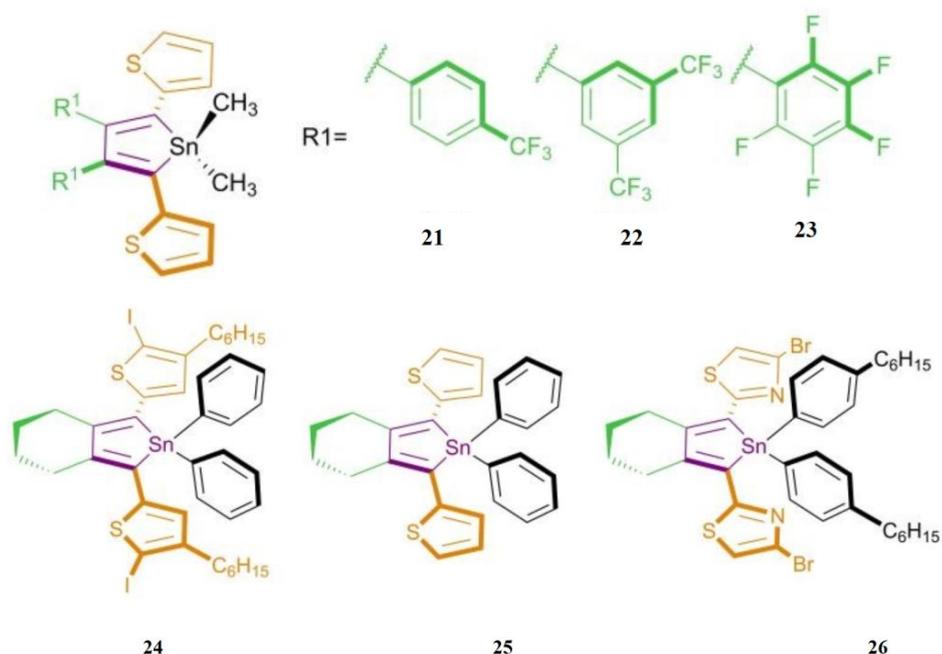
В отличие от интенсивно сине-зеленых 2,3,4,5-тетраарилборолов, ярко-оранжевые/красные 2,5-бис-триметилсиллилзамещенные боролы обнаруживают сдвинутые в область синего цвета  $\pi/\pi^*$ -переходы из-за отсутствия взаимодействия  $\pi$ -системы между боролом и 2,5-связанными арилами. В то время как прямая обработка соответствующего 1,1-диметилстаннола  $\text{AgBCl}_2$  с помощью хорошо известных реакций обмена B/Sn не приводит к ожидаемому продукту, селективность реакций 2,3-Ph\*2-1,4-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,4-дилитиобута-1,3-диена с  $\text{AgBCl}_2$  зависит от растворителя и приводит к перегруппированным 3-бороленам в углеводородах. Анализ Гутмана – Беккета показывает пониженную льюисовскую кислотность дилитилборолов по сравнению с пентафенилборолом.

В работе [15] сообщается о синтезе четырех сопряженных полимеров, содержащих необычные гетероциклические звенья в основной цепи, а именно станнольные звенья в качестве строительных блоков.



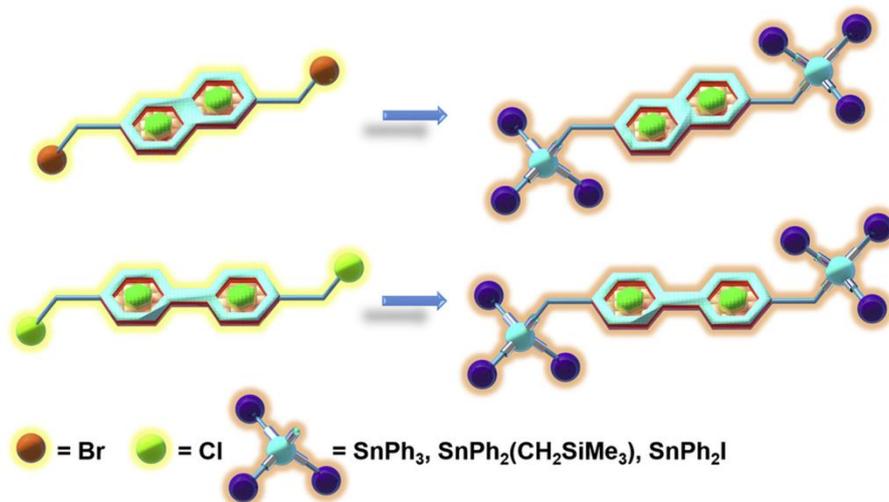
Сополимеры станнола и тиофена были получены с помощью реакций сочетания Стилле, селективных к олову, с почти количественным выходом от 94 до 98 %. Данные ЯМР показывают, что атомы олова в кольцах остаются неизменными. Средневесовые молекулярные массы ( $M_w$ ) были высокими (4900–10 900 и 9600–21 900), и молекулярно-массовые распределения ( $M_w/M_n$ ) находились между 1,9 и 2,3. Новые материалы сильно поглощают и выглядят от сине-черного до пурпурно-черного. Все иодтиофенил-станнольные мономеры и полученные сополимеры бистиофенил-станнола были исследованы на оптоэлектронные свойства. Максимумы поглощения полимеров сильно батохромно сдвинуты по сравнению с их мономерами примерно на 76–126 нм в хлороформе. Расчеты теории функционала плотности подтверждают экспериментальные результаты для одиночных станнолов, показывающие небольшие энергетические щели HOMO–LUMO 3,17–3,24 эВ. Оптические запрещенные зоны полимеров значительно меньше и составляют всего 1,61–1,79 эВ. Кроме того, как молекулярные структуры станнолов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов, так и результаты оптимизации геометрии с помощью DFT подтверждают высокую планарность остова молекулы, приводящую к эффективному сопряжению внутри молекулы.

Флуоресцентные соединения очень полезны для биологических и медицинских применений, а также в материаловедении. Однако в литературе описано, что многие люминесцентные соединения проявляют тушение, вызванное агрегацией (ACQ), которое снижает или разрушает квантовые выходы флуоресценции. Это затрудняет использование таких соединений в устройствах, даже если они кажутся многообещающими в растворе. Однако для других классов соединений наблюдается эмиссия, индуцированная агрегацией (AIE). Один из этих интересных классов состоит из металлолов 14 группы. В прошлом только силолы привлекали большое внимание из-за их многообещающих оптоэлектронных свойств в области материаловедения, биологической визуализации, биологического зондирования, обнаружения взрывчатых веществ, но гермолы, станнолы и плумболы мало исследованы в отношении их свойств и приложений. В работе [16] сообщается об оптоэлектронных и структурных свойствах шести станнолов.



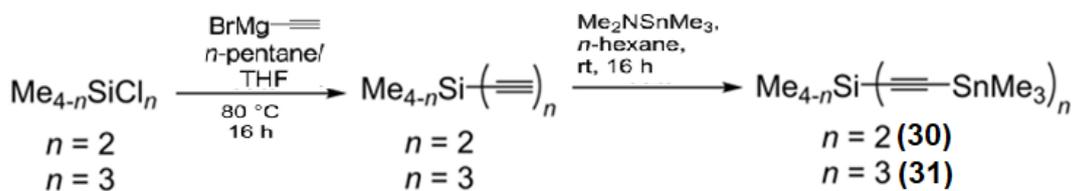
Все они показали чрезвычайно слабое излучение в растворе при 295 К, но интенсивную флуоресценцию в твердом состоянии с квантовыми выходами до 11,1 % в кристалле и до 24,4 % в тонкой пленке.

Реакции  $\text{XMg-CH}_2\text{-Y-CH}_2\text{-MgX}$  [ $\text{Y} = 2,6\text{-нафтилен (-C}_{10}\text{H}_6\text{-)}$  или  $1,1'\text{-бифенилен (-C}_{12}\text{H}_8\text{-)}$ ];  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ] с двумя молярными эквивалентами  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  или  $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnI}$  давали  $\text{Ph}_3\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-CH}_2\text{-SnPh}_3$  (**27**),  $\text{Ph}_3\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-SnPh}_3$  (**28**) и  $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-Sn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Ph}_2$  (**29**) соответственно с хорошими выходами [17].



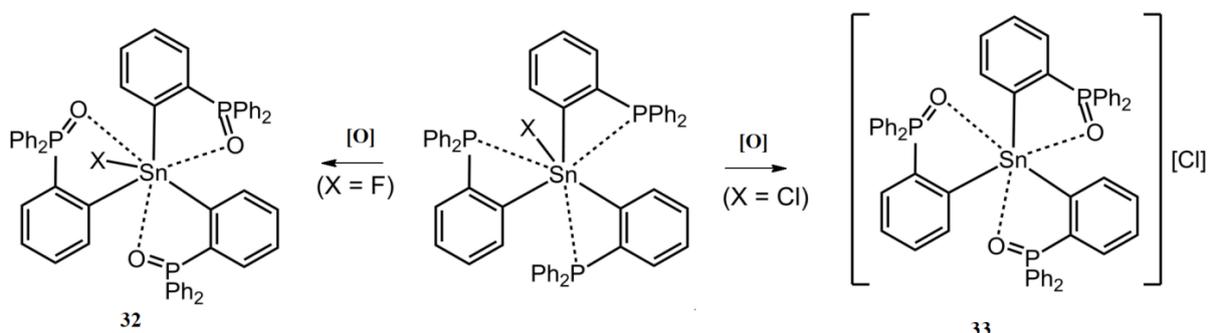
Реакция соединения **28** с элементарным йодом дает путем селективного разрыва связи  $\text{Sn-Ph}$  соответствующее производное *бис*(иоддифенилстаннила)  $\text{Ph}_2\text{ISn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-SnIPh}_2$  и иодбензол. Соединения охарактеризованы спектроскопическими методами, масс-спектрометрией и РСА. Центры олова имеют тетраэдрическую координационную геометрию как в растворе, так и в твердом состоянии.

Соединение нескольких органических функций с помощью кремниевых стержней приводит к различным органосиланам, которые превосходно подходят в качестве основы для поликислот Льюиса (PLA). Используя этилиловые спейсерные группы, были получены жесткие *бис*- и *трис*-диоксабензоборол (BCat)-замещенные PLA [18].



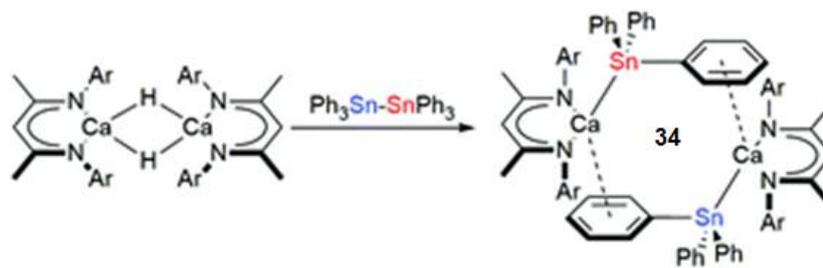
Фиксированная ориентация кислотных функций Льюиса PLA отражается в их твердотельной структуре. Другие гибкие PLA были получены путем гидроборирования винилсиланов с использованием 9-борабицикло[3.3.1]нонана (9-BBN), что показывает гибкость мотива основной цепи. Эксперименты «хозяин – гость» бидентатных представителей с пиридином демонстрируют способность обоих типов PLA (BCat или 9-BBN) образовывать комплексы с нейтральными молекулами-гостями. Жесткая система гость-хозяин дополнительно демонстрирует образование аддукта 1:1 с использованием диамина с мостиковой связью в качестве гостевого соединения.

Высококоординированные оловоорганические соединения с тремя координационными связями O→Sn были синтезированы путем оксигенации фосфиновых групп [19].



Галогеновые заместители при атоме Sn значительно влияют на их геометрию, ковалентное фторидное производное имеет геометрию тригональной бипирамиды, в то время как его аналог хлора имеет ионную структуру с тригонально-пирамидальной геометрией катиона и анионом Cl<sup>-</sup>.

В работе [20] описан синтез гетеролептических комплексов со связями кальций– и магний–олово.



Димерный комплекс β-дикетиминато гидроксида кальция [(BDI)Ca(μ-H)]<sub>2</sub> реагирует с Ph<sub>3</sub>Sn–SnPh<sub>3</sub> с образованием димера станнида кальция с мостиком μ<sub>2</sub>-H, [(BDI)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SnPh<sub>3</sub>)(μ-H)] (34). Вычислительная оценка этой реакции подтверждает механизм, включающий промежуточное соединение гипервалентного станната, образованное нуклеофильной атакой гидроксида на дистаннан. Мономерные станниды кальция, [(BDI)Ca(SnPh<sub>3</sub>)·OPPh<sub>3</sub>](8·OPPh<sub>3</sub>) и [(BDI)Ca(SnPh<sub>3</sub>)·TMTHF](8·TMTHF, TMTHF = 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран) получены добавлением к 34 ОПФ<sub>3</sub> или ТМТГФ, либо Ph<sub>3</sub>SnH в присутствии основания Льюиса. Аддукты кальция и магния с ТГФ, [(BDI)Ca(SnPh<sub>3</sub>)·THF<sub>2</sub>](8·THF<sub>2</sub>) и [(BDI)Mg(SnPh<sub>3</sub>)·THF](9·THF), получали аналогичным образом. Избыток ТГФ или ТМТГФ был необходим для получения 8·ТМТГФ, 8·ТГФ<sub>2</sub> и 9·ТГФ с высокими выходами, избегая при этом перераспределения фенилолово-лиганда. Полученные комплексы олова были использованы в качестве источника [Ph<sub>3</sub>Sn]- в солевом метатезисе, чтобы получить известный тристаннан Ph<sub>3</sub>Sn-Sn(t-Bu)<sub>2</sub>-SnPh<sub>3</sub>. Нуклеофильное присоединение или встраивание с N,N'-диизопропилкарбодиимидом дало станниламиднатные комплексы [(BDI)Mg{(iPrN)<sub>2</sub>CSnPh<sub>3</sub>}] и [(BDI)Ca{(iPrN)<sub>2</sub>CSnPh<sub>3</sub>}] (13·ТМТГФ, 13·ТГФ, L=TMTГФ,

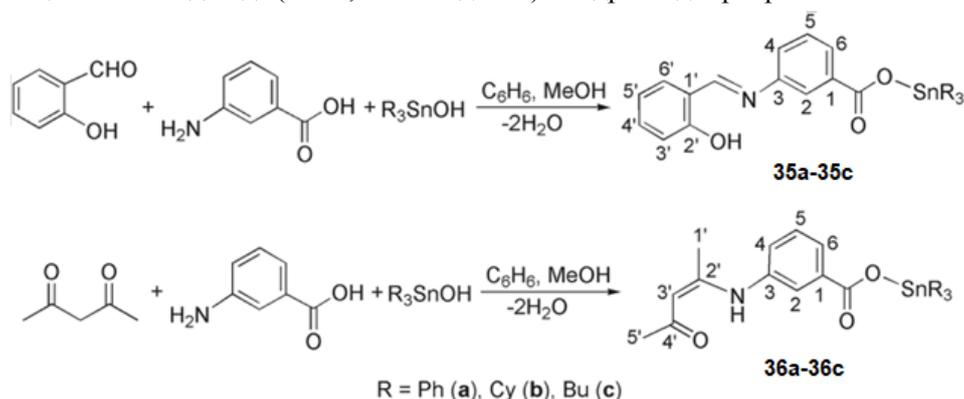
ТГФ). Реакции и продукты контролировали и характеризовали с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии и РСА.

Гидрид трифенилолова вступает в радикальную реакцию с аза-1,6-енинами, что приводит к радикальному присоединению к алкену, 5-экзоциклизации, миграции 1,4-олова, 3-экзоциклизации, отщеплению циклопропана и отщеплению водорода [21].



Кинетические исследования показывают, что реакция миграции 1,4-олова и реакция расширения кольца протекают очень быстро, а константы скорости оцениваются в  $10^8 \text{ c}^{-1}$  и  $10^5 \text{ c}^{-1}$  порядков соответственно. Обработка соединений 1,6-азаенина  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  приводила к стереоселективному образованию 5-(E)-алкилиден-2,3-цис-пиперидина с выходами от умеренных до хороших. Промежуточные продукты, в том числе метиленипиролидин и станнометиленипиролидин, также были обнаружены в реакционной смеси, что свидетельствует о том, что реакция протекает по высококумулятивному радикальному каскадному процессу, включающему последовательные шесть радикальных процессов, т.е. радикальное присоединение, 5-экзоциклизацию, замещение (миграция 1,4-олова), 3-экзоциклизация, расщепление кольца циклопропана и отщепление водорода от  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ . Распределение продуктов зависело от более низкой концентрации  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ , что приводило к более высоким выходам пиперидина. Селективность E/Z экзометиленового звена также чувствительна к температуре реакции. Винильная группа трифенилолова была преобразована в водород и йод. Кинетический анализ реакции показал, что миграция 1,4-олова и расширение кольца протекают как необратимые реакции и что скорости их реакций достаточно велики для плавного протекания каскадной реакции и предотвращения побочных реакций, таких как отщепление водорода от  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ .

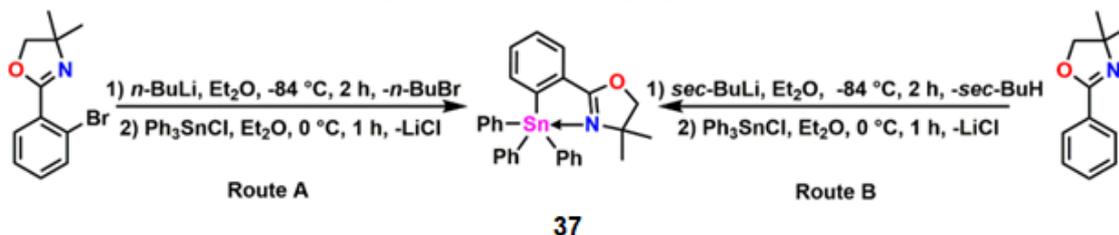
В работе [22] описан синтез шести новых 3-(салицилиденамино)бензоатов (**35a–35c**) и 3-(4-оксо-2-пентен-2-иламино)бензоатов (**36a–36c**) триорганолова 3-(2-( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH=N}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOSnR}_3$ ) и 3-( $\text{CH}_3\text{COCH=C}(\text{CH}_3)\text{NH}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOSnR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , a;  $\text{Cy}$ , b;  $\text{Bu}$ , c) которые получали из 3-аминобензойной кислоты, салицилового альдегида (или 2,4-пентандиона) и гидроксида триорганолова.



Соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, инфракрасного спектра и спектров ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ). Кристаллические структуры **35a**, **35b** и **36a–36c** были определены методом рентгеновской дифракции монокристаллов. Комплексы **35a** и **36a** представляют собой 44-членный макроциклический тетрамер и полимерную зигзагообразную цепь соответственно, в которой атомы олова имеют *транс*- $[\text{C}_3\text{SnO}_2]$  тригонально-бипирамидальную геометрию с аксиальными позициями, занятыми атомом кислорода карбоксилата и фенольным (или кетоновым) атомом. Комплекс **35b** принимает искаженную тетраэдрическую геометрию на олове, и имеются две молекулы, отличающиеся относительной ориентацией карбоксилата по отношению к иминогруппе. Соединения **36a**· $\text{CH}_3\text{OH}$ , **36b**· $\text{H}_2\text{O}$  и **36c**· $\text{H}_2\text{O}$  представляют собой пятикоординированные мооядерные аддукты с одной координированной молекулой растворителя и имеют различную надмолекулярную организацию, в которой присутствуют

центросимметричные макроциклические мотивы, образованные водородными связями O–H···O, N–H···O и C–H···O. Спектры флуоресценции указывают на то, что комплексы могут быть исследованы на наличие потенциальных синих люминесцентных материалов. По сравнению с цисплатином эти соединения проявляют повышенную цитотоксическую эффективность и могут рассматриваться как противораковые средства для дальнейшего изучения.

Соединения тетраорганолова (**37**), содержащие гибкую или жесткую ( $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ ;  $\text{Ph}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{R}$ , R = 2-оксазолинил) хелатирующую оксазолиновую функциональность, были получены с хорошими выходами по реакции литированных оксазолинов и  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  [23]. Реакция  $\text{Ph}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{R}$  с избытком HCl привела к выделению соединения монохлорида олова ( $\text{ClSn}[\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ ). Превращение трифенилстаннанов в соответствующие дибромиды было успешно достигнуто в результате взаимодействия с  $\text{Br}_2$  и получением  $(\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$  и  $(\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ .

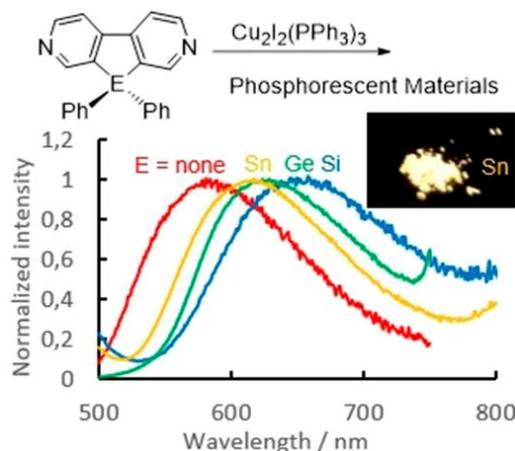


37

Рентгеновская кристаллография показывает, что все структуры принимают искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию вокруг Sn в твердом состоянии. Соединение с дополнительной метиленовой спейсерной группой демонстрирует сравнительно большое расстояние связи Sn–N по сравнению с соединениями дибромидолова. Соответствующие дигидриды ( $\text{H}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ ,  $\text{H}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ ) были получены путем обмена Br–H с высоким выходом по реакции с  $\text{NaBH}_4$ . Полимеризация дигидридов с катализатором позднего переходного металла дает низкомолекулярный полистаннан ( $-\text{[Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]_n-$ , Mw = 10100) и олигостаннан ( $-\text{[Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]_n-$ , Mw = 3200) соответственно.

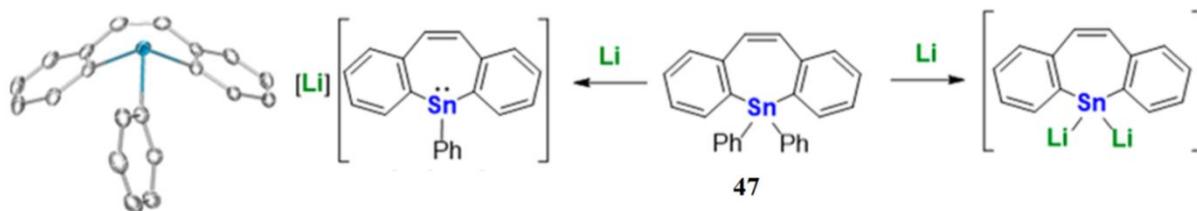
Гидролиз  $2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3$  (**38**) приводит к выделению  $2-\{(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\}\text{[SnPh}_3$  (**39**) с очень хорошим выходом. Восстановление **39**  $\text{NaBH}_4$  дает почти количественный выход  $2-\{(\text{HOCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{[SnPh}_3$  (**40**), когда **39** обрабатывают соответствующими аминами в отсутствие какого-либо растворителя,  $2-\{4\text{'-PyCH}_2\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3$  (**41**) и  $2-\{3',5\text{'-(MeOOC)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3$  (**42**) выделяют с высоким выходом. Добавление  $\text{NaBH}_4$  к раствору соединения **41** в ТГФ приводит к  $2-\{4\text{'-PyCH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3 \cdot \text{BH}_3$  (**43**), первому соединению арилолова(IV) с лигандом, содержащим функциональную группу вторичного амина, координированную с металлом [24]. Реакцией **41** с  $[\text{PdCl}_2(\text{NMe}_2)_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$  (hfac = гексафторацетилацетонат) в молярном соотношении 2:1 получены соответствующие гетерометаллические комплексы  $[\{2-\{4\text{'-PyCH}_2\text{N}=\text{CH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3\}_2\text{PdCl}_2]$  (**44**) и  $[\{2-\{4\text{'-PyCH}_2\text{N}=\text{CH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{[SnPh}_3\}_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  (**45**) соответственно, строение которых установлено с помощью рентгеновской дифракции монокристаллов.

Был получен дифенилдипиридиностаннол (**46**) и исследованы его оптические и электрохимические свойства в сравнении со свойствами родственных ему силолов и гермолов [25].



Из них производное олова продемонстрировало фосфоресценцию с наибольшим красным смещением при 77 К в твердом состоянии. Фосфоресценция в твердом состоянии при комнатной температуре и кристаллическая структура комплексов меди этих дипиридинометаллолов также были исследованы и показали четкую зависимость от металлольного элемента.

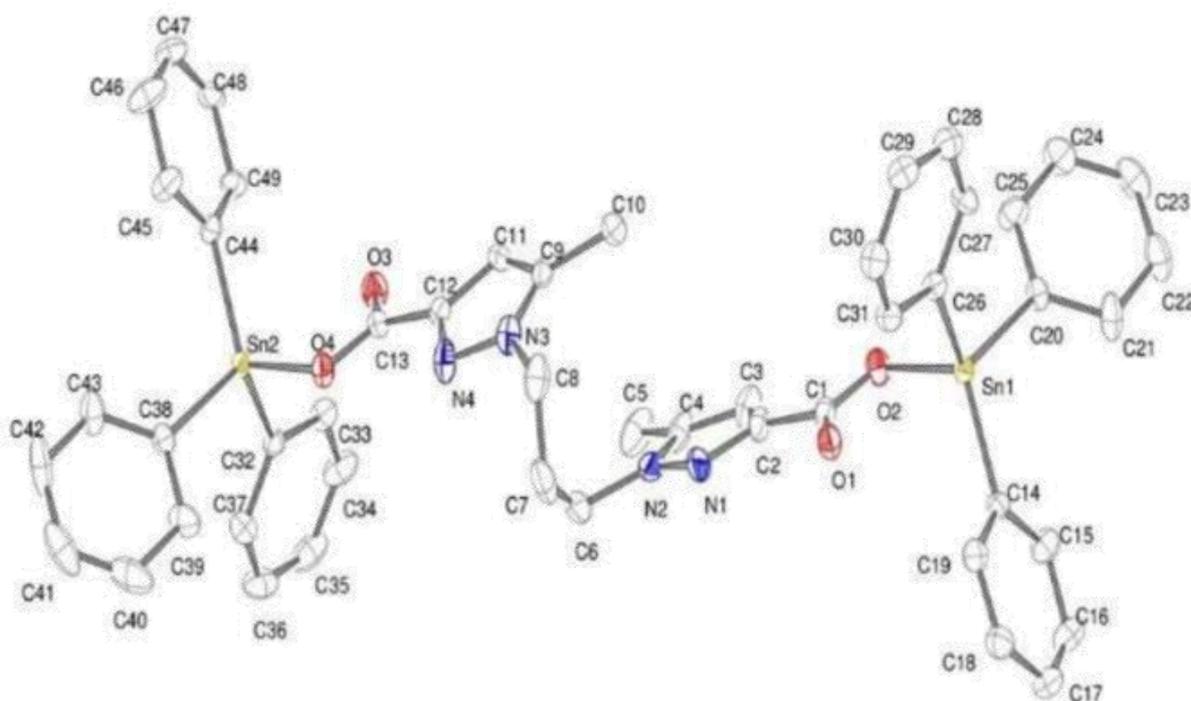
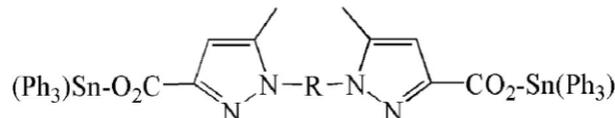
Описаны синтез и электронное строение оловянного аналога циклогептатриенильного аниона [26]. Реакция 5,5-дифенилдибензо[*b,f*]станнепина (**47**) с литием при низких температурах приводит к восстановительному разрыву связи Sn–Ph с образованием литиевой соли станнепинильного аниона, строение которой установлено рентгеноструктурным анализом. Увеличение времени реакции привело к дальнейшему восстановлению другой связи Sn–Ph с образованием частиц дилития, образование которых было подтверждено реакцией захвата с использованием MeI.



В отличие от обычных циклогептатриенильных анионов было доказано, что моноанионные соединения неароматичны на основании исследований ЯМР и рентгеновской дифракции. Когда восстановление проводили при комнатной температуре, распад семичленного цикла с последующей изомеризацией *Z/E*, прототируемой литием, продолжался с образованием (*E*)-2,2'-дилитиостильбена, который образует димер в кристаллическом состоянии.

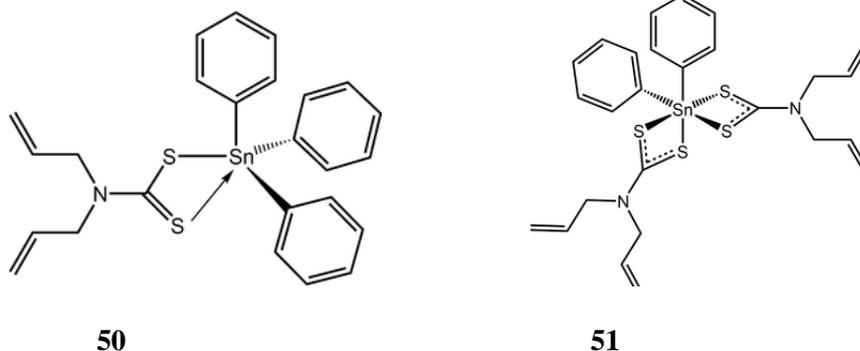
### Синтез органические соединения олова R<sub>3</sub>SnX

Ряд дикарбоксилатных комплексов трифенилолова(IV) общей формулы (Ph<sub>3</sub>SnOOC-Pz)<sub>2</sub>R (Pz – пиразол) синтезированы из бипиразолдикарбоновой кислоты и гидрокситрифенилолова [27].



Эти комплексы были охарактеризованы с помощью ИК-,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии. Молекулярные структуры 1,3-бис[(5-метил-2-Н-3-трифенилоловокарбоксилатпиразол)]пропана (**48**) и бис[(2-метил-2-Н-3-трифенилоловокарбоксилатпиразол)этил]оксида (**49**) были подтверждены рентгеновской дифракцией монокристаллов. В кристаллах два кристаллографически независимых атома олова имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Противогрибковая активность этих оловоорганических комплексов и соответствующих им бипиразолдикарбоновых кислот (лигандов) оценивалась в отношении патогенного *Fusarium oxysporum* f. sp. альбединис. Эта активность сильно зависит от природы лигандов и используемой дозы. Присутствие фрагмента трифенилолова значительно улучшает противогрибковую активность, приближаясь к активности бензила (фунгицида).

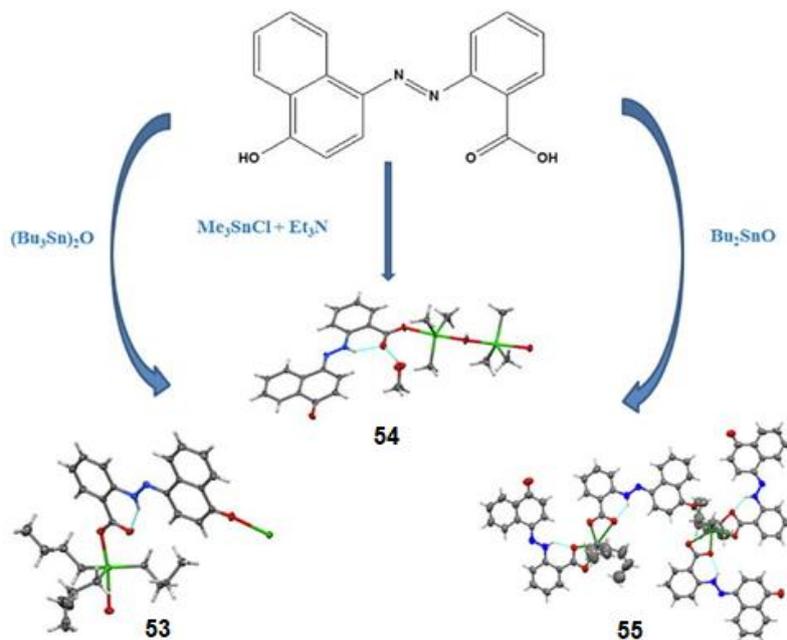
Ряд работ посвящен исследованию строения оловоорганических производных этого типа. Так, кристаллическая и молекулярная структуры оловоорганических дитиокарбаматных соединений,  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NS}_2)]$  (**50**) и  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]$  (**51**), полученных по реакции замещения, несмотря на большое сходство, имеют различную координацию атомов олова [28].



В (**50**) дитиокарбаматный лиганд асимметрично координируется с результирующим набором доноров  $\text{C}_3\text{S}_2$ , определяя координационную геометрию, промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной. В (**51**) две независимые молекулы, которые различаются конформациями аллильных заместителей и относительной ориентацией связанных с оловом фенильных колец, составляют асимметричную единицу. Дитиокарбаматные лиганды в (**51**) координируются асимметрично, но связи Sn–S более симметричны, чем в (**50**). Полученный набор доноров  $\text{C}_2\text{S}_4$  приближается к октаэдрической координационной геометрии с *цис*-расположением *imco*-углеродных атомов. Единственные направленные межмолекулярные контакты в кристаллах (**50**) и (**51**) относятся к типу фенил–С–Н... $\pi$ (фенил) и винилиден–С–Н... $\pi$ (фенил) соответственно, причем каждый что приводит к надмолекулярной цепи, распространяющейся вдоль направления оси а. Рассчитанные поверхности Хиршфельда подчеркивают важность контактов Н...Н в кристалле (**50**), т. е. их вклад в общую поверхность составляет 62,2 %. Единственные два других существенных контакта также связаны с водородом, то есть С...Н/Н...С (28,4 %) и S...Н/Н...S (8,6 %). Аналогичные наблюдения относятся к отдельным молекулам (**51**), которые хорошо различимы по своим поверхностным контактам, причем Н...Н явно преобладает (59,9 и 64,9 % соответственно) наряду с С...Н/Н...С (24,3 и 20,1 %) и S...Н/Н...S (14,4 и 13,6 %) контактами. Расчеты энергий взаимодействия показывают, что значительный вклад в стабилизацию кристаллов вносят дисперсионные силы. Исключение составляют контакты С–Н... $\pi$  в (**51**), где помимо дисперсионного вклада играют роль существенные электростатические силы.

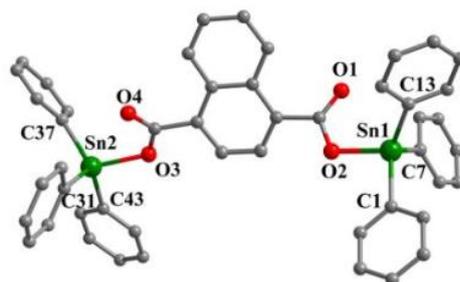
Введение в координационную сферу атома олова такого донорного лиганда, как оксид трифениларсина, приводит к увеличению координационного числа атома металла до пяти. Так, молекулы бромидо-трифенил-(трифениларсиноксид-кО)олова (**52**) обладают тригонально-бипирамидальной геометрией с атомом брома и атомом кислорода в аксиальных позициях [29].

По реакции 2-(4-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты с бис-трибутилолово(IV)оксидом, дибутилолово(IV)оксидом или триметилолово(IV)оксидом синтезированы три оловоорганических комплекса **53–55** [30].



Кристаллическая структура всех комплексов установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Геометрия вокруг атомов олова в **53** и **54** представляла собой тригонально-бипирамидальную геометрию, где экваториальная плоскость была занята тремя алкильными группами (Bu или Me), а аксиальные положения в **53** были заняты карбоксилатными и феноксидными атомами кислорода, что приводило к полимерной структуре. В **54** гидроксильный атом кислорода связывает два атома олова, занимающих аксиальное положение, в то время как другие аксиальные положения в каждом атоме олова были заняты карбоксилатным атомом кислорода или атомом кислорода молекулы воды соответственно, тем самым завершая тригонально-бипирамидальную геометрию. Структура **55** представляла собой двухъядерный комплекс с шестикоординатной искаженной косо́й трапециевидальной и семикоординатной пентагональной бипирамидальной геометрией вокруг атомов олова соответственно. В биядерной структуре один из атомов олова координируется концевым азолигандом, а другой атом олова координируется двумя концевыми азолигандами. В дополнение к этому другой азокарбоксилатный лиганд связывает два атома в биядерной структуре. ЯМР-исследование показало, что в растворе комплексы **53** и **54** имеют четырехкоординатную геометрию, а комплекс **55** имеет пятикоординатную структуру. Комплексы **53** и **55** подвергали скринингу на их антидиабетическую активность в отношении фермента  $\alpha$ -глюкозидазы, и результаты анализа показали, что соединение **55** проявляет значительную ингибирующую активность.

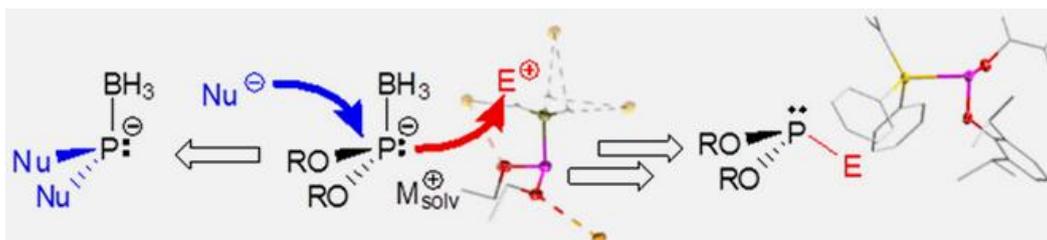
Из 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ ) синтезировали семь оловоорганических комплексов:  $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{L}]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **56**,  $\text{R} = n\text{-Bu}$  **57**),  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{L}]$  (**58**),  $[(\text{R}_2\text{Sn})_2\text{L}(\mu_3\text{-O})]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **59**,  $\text{R} = n\text{-Bu}$  **60**),  $[\text{R}_2\text{SnL}(1,10\text{-фен})]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **61**),  $[(\text{R}_2\text{SnCl})_2\text{L}(1,10\text{-фен})_2]$  ( $\text{R} = n\text{-Bu}$  **62**), которые охарактеризовали с помощью элементного анализа, FT-IR, PXRD, ЯМР и рентгеновской кристаллографии [31].



**58**

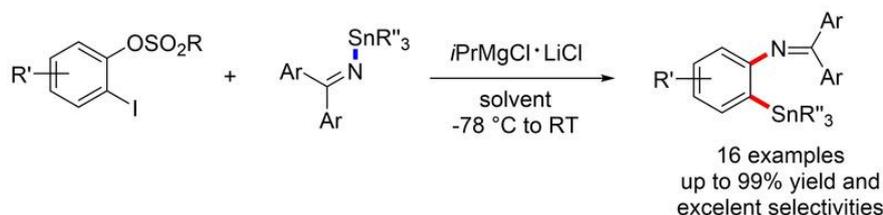
Дифракция монокристалла показывает, что комплексы **56** и **57** представляют собой двумерные сетчатые структуры, которые оба содержат тетраядерные 26-членные макроциклы. Комплексы **58** и **62** представляют собой двухъядерные мономеры олова, которые образуют 1D бесконечную цепь за счет взаимодействий C-H...O и C-H...л. Между тем, комплексы **59** и **60** демонстрируют двумерную сеть, содержащую тетраорганодистанноксановое звено, в то время как комплекс **61** принимает одномерную структуру с бесконечной цепью, которая дополнительно создает двумерную надмолекулярную архитектуру посредством межмолекулярных взаимодействий C-H...O. Более того, *in vitro* была исследована цитостатическая активность комплексов **56–58** в отношении клеточных линий карциномы шейки матки (HeLa), клеточных линий гепатоцеллюлярной карциномы (HepG-2) и нормальных клеточных линий молочной железы человека (HBL-100). Установлено, что оловоорганические производные с *n*-бутильной и фенильной группами (**57** и **58**) проявляют значительно более высокую противораковую активность, чем комплекс **56** с метильной группой. В то же время оловоорганические комплексы **56–58** проявляют более низкую цитотоксичность, чем соответствующие предшественники оловоорганических соединений (IV) [хлорид триметилолова, оксид *бис*(три-*n*-бутилолова) и хлорид трифенилолова] в клетках HBL-100. Кроме того, цитостатические оценки комплекса **58** в отношении клеток HepG-2 показывают, что эффект цитостатического и апоптотического действия может осуществляться через ROS-опосредованный путь.

Металлирование диорганофосфонитоборанов дало беспрецедентные O-замещенные фосфидные реагенты в виде спектроскопически обнаруживаемых и даже выделяемых частиц [32].



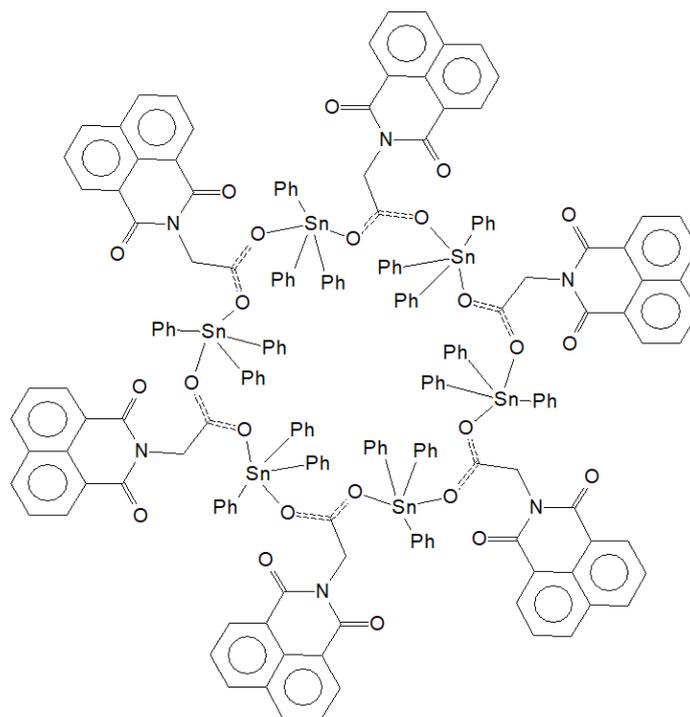
Целевые соединения представляют собой амфибилы, которые при обработке нуклеофилами претерпевают функционализацию связи P–O и действуют как нуклеофильные строительные блоки по отношению к электрофилам. Последние реакции позволяют получить доступ к фосфинам с непревзойденным набором заместителей.

В работе [33] сообщается о синтезе *орто*-станнированных анилинов путем  $\sigma$ -встраивания аринов в связи Sn–N.



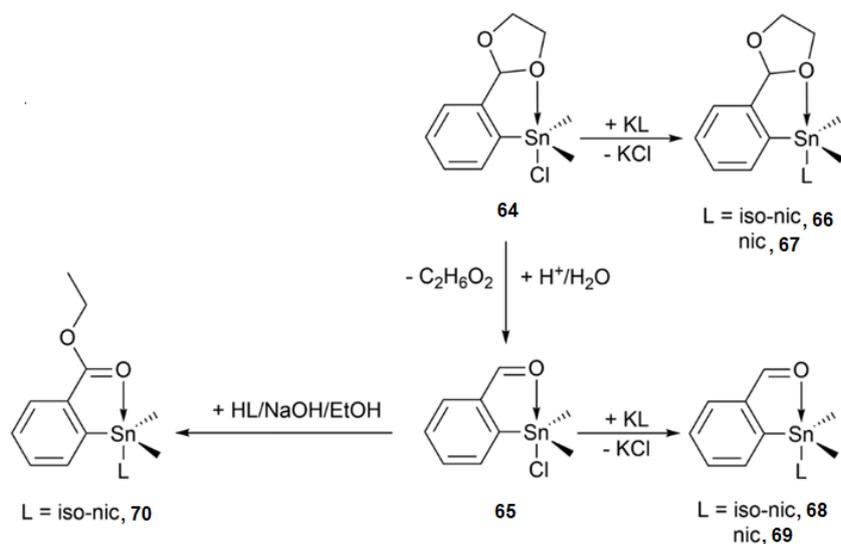
Легко приготовленные станнированные имины были идентифицированы как подходящие доноры N–Sn, что дает возможность модифицировать оба введенных заместителя в последующих реакциях с использованием богатой Sn-химии и снятия защиты с ими́на.

Метод синтеза оловоорганического карбоксилата на основе амида карбоновой кислоты  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{L})_6$  (**63**) (L = 2-(1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил) уксусная кислота) был разработан в работе [34]. Комплекс охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс представляет собой шестиядерный макроцикл карбоксилата трифенилолова.



Каждый мостиковый лиганд макроцикла координируется с двумя атомами Sn. Межмолекулярные  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия связывают комплекс в сложную надмолекулярную структуру, которая подробно обсуждается. Также были изучены флуоресцентная и противоопухолевая активность комплекса **63**.

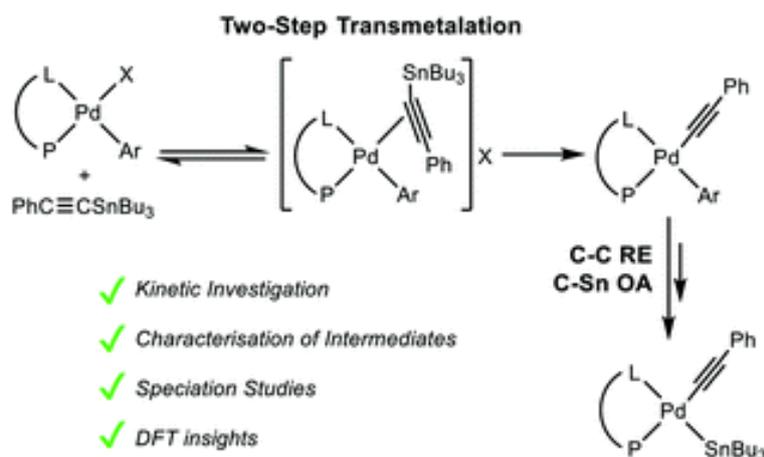
Целью исследования [35] была оценка антипролиферативной активности нескольких оловоорганических соединений (IV) для лучшего понимания взаимосвязи структура-активность (SAR). Представлены синтез и структурные особенности оловоорганических соединений (IV). Так, обработка  $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{SnCl}$  (**64**) и  $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{SnCl}$  (**65**) калиевыми солями изоникотиновой и никотиновых кислот были выделены  $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$  (**66**),  $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]$  (**67**),  $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$  (**68**) и  $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]$  (**69**) соответственно с высокими выходами. Однореакторная реакция соединения **65**, изоникотиновой кислоты и гидроксидом натрия позволяет получить  $[2-(\text{EtOOC})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$  (**70**) с умеренным выходом.



Соединения были охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Молекулярная структура соединений **66–68** и **70** установлена методом РСА; во всех случаях была обнаружена искаженная тригонально-бипирамидальная координационная геометрия вокруг металлического центра в результате сильной внутримолекулярной координации O→Sn. Соединения **66–69** исследовали на их антипролиферативную активность *in vitro* по отношению к клеточной линии карциномы толстой кишки мыши C26, и предварительные результаты показали лучшую активность, чем у 5-фторурацила.

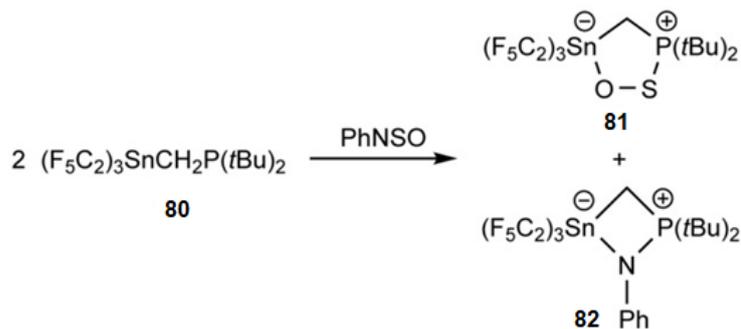
Серия производных олова  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{L}1)$  (**71**),  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{L}1)$  (**72**),  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}1)]_2\text{O}\}_2$  (**73**),  $[\text{BzSn}(\text{O})(\text{L}1)]_6$  (**74**),  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{L}2)\text{OH}_2$  (**75**),  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{L}2)]_n$  (**76**),  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{L}2)_2$  (**77**),  $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{L}2)_2\text{OH}_2$  (**78**) и  $[\text{BzSn}(\text{O})(\text{L}2)]_6$  (**79**) были получены реакцией соответствующих оловоорганических предшественников с кислотными формами пролигандов адамантан-1-карбоновой кислоты (HL1) и 2-(адамантан-1-ил)уксусной кислоты (HL2) или их натриевых солей [36]. Соединения **71–79** охарактеризованы спектроскопическими методами, в том числе методом ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  в некоординирующем растворителе для оценки структуры в растворенном состоянии. Молекулярная и кристаллическая структуры соединений **72–78** были установлены с помощью рентгеновской кристаллографии. Упаковка в значительной степени определяется гидрофобными взаимодействиями, за исключением кристаллов **76**, где очевидна вторичная связь Sn...O, и кристаллов **75** и **78**, где присутствуют водородные связи O–H...O, приводящие к двумерному массиву и зигзагообразным цепочкам соответственно. Оловоорганические соединения оценивали на предмет их антибактериальной активности в отношении 15 бактериальных патогенов человека. На основании дисковой диффузии и анализа минимальной ингибирующей концентрации соединения олова **72**, **76**, **77** эффективны как против грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, включая устойчивый к метициллину *Staphylococcus aureus* (MTCC 381123) и *Shigella flexneri* (ATCC 12022), возбудитель шигеллеза. Анализы времени уничтожения показали, что **72** и **76** оказывали зависящее как от времени, так и от концентрации антибактериальное действие против чувствительных бактерий. Анализы жизнеспособности клеток показали, что **72** и **76** были умеренно токсичными для нормальной клеточной линии, то есть эмбриональной почки человека 293T (HEK293T).

Синтезированы оловоорганические комплексы палладия(II), которые могут участвовать в алкинильном *транс*-металлировании [37].



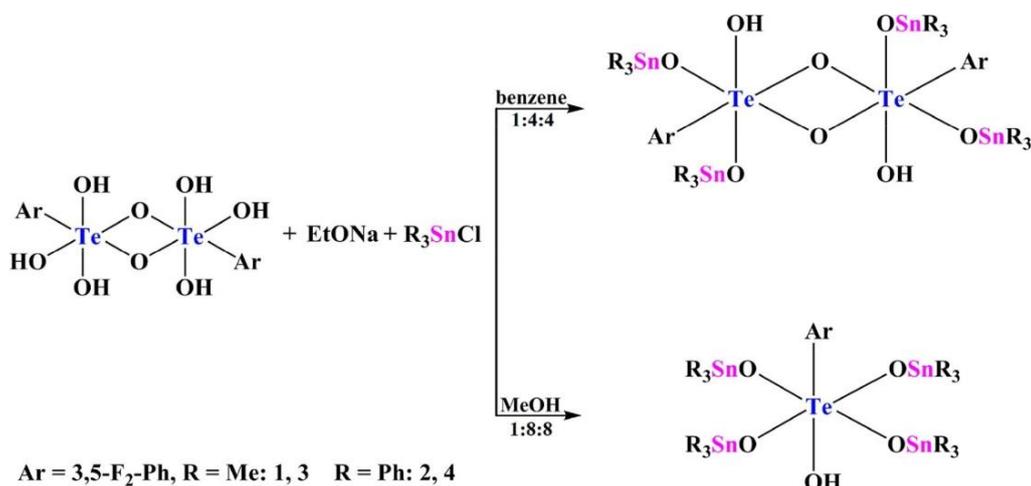
Была получена богатая информация об эволюции этих систем Стилле после *транс*-металлирования, которая приводит к предположению об общем поведении комплексов с  $\text{dprpe}$  и  $\text{PPh}_2(\text{bzN})$ , но иной эволюции комплексов с  $\text{dppf}$ : это различие приводит к образованию  $\text{PhC}\equiv\text{CRf}$  и черного Pd, тогда как два первых дают  $\text{PhC}\equiv\text{CRf}$  и  $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{SnBu}_3)(\text{dpppe})]$  или  $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{SnBu}_3)\{\text{PPh}_2(\text{bzN})\}]$ .

Геминальная фрустрированная пара Льюиса  $(\text{F}_5\text{C}_2)_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Bu}-t)_2$  (**80**) реагирует с N-сульфиниланилином  $\text{PhNSO}$  с образованием аддукта монооксида серы металла главной группы,  $(\text{F}_5\text{C}_2)_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Bu}-t)_2\cdot\text{SO}$  (**81**), который содержит кольцо SnCPSO [38].



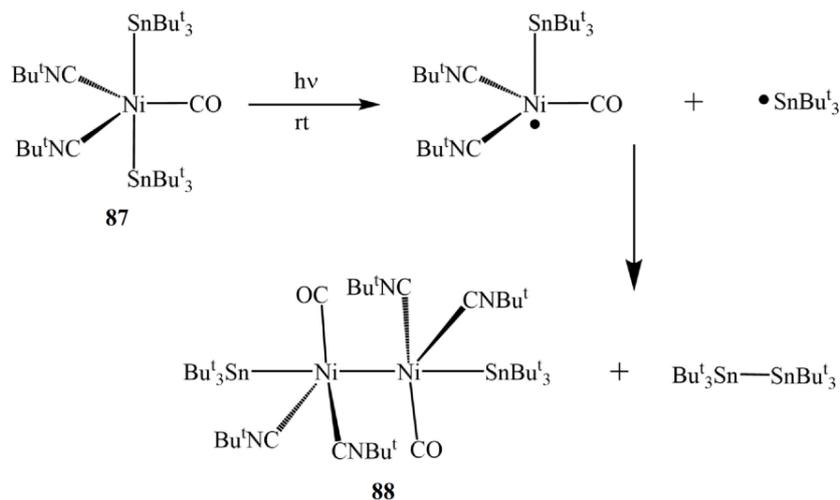
Второй продукт (**82**) представляет собой фенилнитреновый аддукт. Неожиданную стабильность **81** сравнивали со стабильностью пока недоступных  $\text{O}_2$  и  $\text{S}_2$  аддуктов **80**. Попытки получить их из **80** и элементарных халькогенов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{Se}_{\infty}$ ,  $\text{Te}_{\infty}$ ) привели к четырехчленным кольцевым системам  $\text{SnCPE}$ . Квантово-химические исследования **81** демонстрируют полярность связи звена  $\text{SO}$  для стабилизации **81**.

Четыре новых эфира 3,5-бифторбензотеллуруновой кислоты триорганололова, а именно (3,5- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeOH}$ ) $_2(\mu\text{-O})_2(\text{OSnR}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **83**,  $\text{R} = \text{Ph}$  **84**) и (3,5- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeOH}$ )( $\text{OSnR}_3$ ) $_4$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **85**,  $\text{R} = \text{Ph}$  **86**), синтезированы и охарактеризованы взаимодействием депротонированного лиганда 3,5-бифторбензотеллуруновой кислоты и соответствующего  $\text{R}_3\text{SnCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) [39].



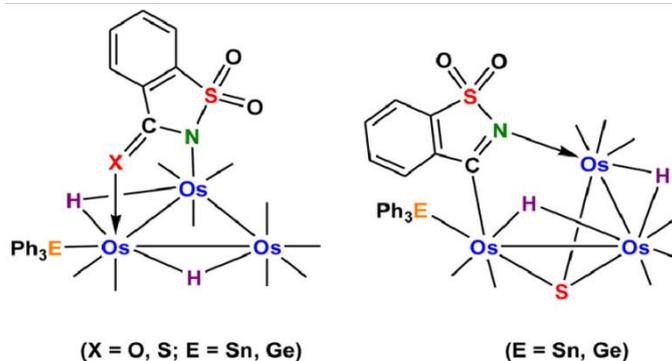
Все комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-Фурье, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Структурный анализ этих комплексов показывает, что комплексы **83** и **84** имеют centrosymmetric димерную структуру с почти плоским четырехчленным ядром  $\text{Te}_2(\mu_2\text{-O})_2$  в центре, тогда как комплексы **85** и **86** образуют мономерную структуру с одним центром  $\text{Te}$ . Атомы  $\text{Te}$  принимают октаэдрическую геометрию во всех комплексах. Комплексы **83–86** могут образовывать 2D- или 3D-супрамолекулярные структуры за счет межмолекулярных взаимодействий  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  или  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ . Предварительные исследования цитостатиков *in vitro* показывают, что комплексы **83–86** проявляют эффективную цитостатическую активность в отношении клеточных линий аденокарциномы шейки матки (HeLa) и клеточных линий гепатоцеллюлярной карциномы человека (HepG-2). Для дальнейшей оценки апоптотических свойств комплекса **84** исследовали уровни апоптоза. Связывающие свойства БСА исследовали с помощью флуоресцентного титрования. Результаты показывают, что комплексы **83–86** могут гасить собственную флуоресценцию БСА.

Взаимодействием  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  с  $t\text{-Bu}_3\text{SnH}$  и  $\text{CNBu-t}$  при комнатной температуре получен тригонально-бипирамидальный комплекс  $\text{Ni}(\text{Sn}(\text{Bu}^t)_2(\text{CNBu}^t))_3$ , воздействие на раствор которого газообразного  $\text{CO}$  приводит к обмену лигандов с образованием бледно-желтого комплекса  $\text{Ni}[\text{Sn}(\text{Bu-t})_3]_2(\text{CNBu-t})_2(\text{CO})$  **87** [40].



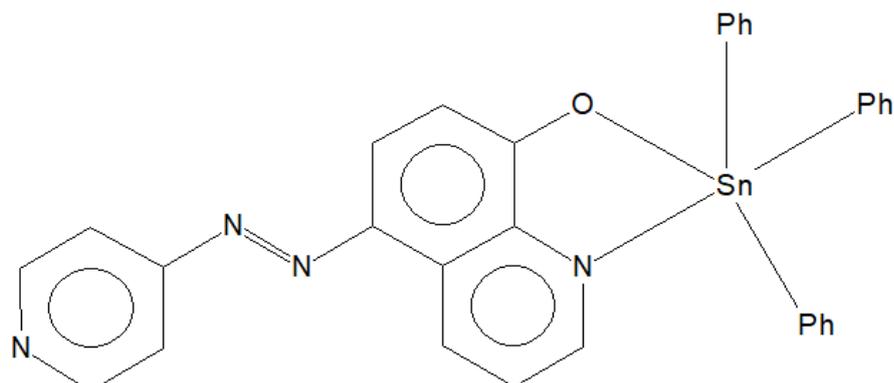
В присутствии света связь Ni–Sn в **87** расщепляется, превращая два эквивалента соединения **87** в темно-фиолетовый димер  $[\text{Ni}(\text{SnBu-}t)_3(\text{CNBu-}t)_2(\text{CO})_2]$  **88**. Предполагается, что реакция протекает по радикальному механизму.

Рассмотрены реакции триосмиевых кластеров, несущих мостиковый сахаринатный (sac) или тиосахаринатный (tsac) лиганд, с  $\text{Ph}_3\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) [41]. Сахаринатный кластер  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N,O-sac})]$  реагирует с  $\text{Ph}_3\text{EH}$  при  $110^\circ\text{C}$  с образованием  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,O-sac})]$  (**89a**,  $\text{E} = \text{Sn}$ , **89b**,  $\text{E} = \text{Ge}$ ) за счет окислительного присоединения связи E–H к исходному кластеру. Аналогичная реакция между тиосахаринатным кластером  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N,S-tsac})]$  и  $\text{Ph}_3\text{EH}$  при  $98^\circ\text{C}$  дает  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,S-tsac})]$  (**90a**,  $\text{E} = \text{Sn}$ ; **90b**,  $\text{E} = \text{Ge}$ ) и  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,C-C}_6\text{H}_4\text{CNSO}_2)(\mu\text{-S})]$  (**91a**,  $\text{E} = \text{Sn}$ ; **91b**,  $\text{E} = \text{Ge}$ ), последний выделяется как основной продукт.

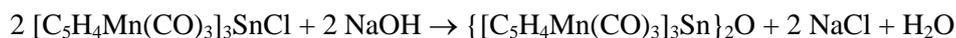


Контрольные эксперименты показывают, что продукты образуются по отдельным направлениям реакции. Молекулярные структуры различных типов продуктов, выделенных в результате этих реакций, подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

Шесть новых нейтральных оловоорганических комплексов, а именно  $[\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$  **92**,  $[\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$  **93**,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$  **94**,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L3-PyAQ})_2]$  **95**,  $[\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})]$  **96** и  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})]$  **97**, были синтезированы из пролигандов 3/4-пиридилхиолин-8-ола с соответствующими предшественниками оксида диорганолова и гидроксида триорганолова соответственно [42]. Соединения **92–97** охарактеризованы в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии, а твердотельные структуры соединений **92**, **97** и сольватов **93**· $1,5\text{C}_6\text{H}_6$ , **94**· $0,25\text{C}_6\text{H}_6$ , **93**· $4\text{C}_6\text{H}_6$  и **96**· $0,5\text{H}_2\text{O}$  были подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов [42]. В твердом состоянии центры олова в **92–93**· $4\text{C}_6\text{H}_6$  гексакоординированы и имеют искаженное *цис*-октаэдрическое окружение. В **96**· $0,5\text{H}_2\text{O}$  и **97** центры олова имеют пентакоординацию и демонстрируют координационное окружение между тригонально-бипирамидальным и квадратно-пирамидальным.

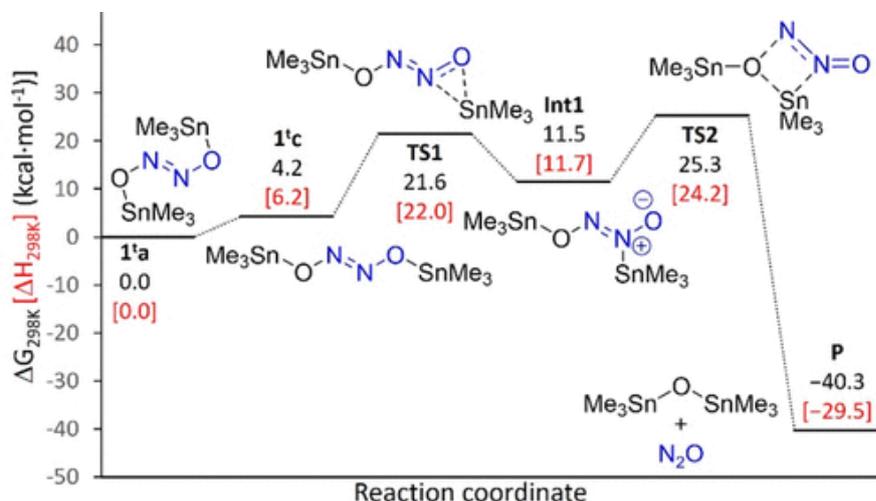


Известно, что взаимодействие цимантрениллития в растворе тетрагидрофурана с дихлоридом дицимантренилолова(IV) (мольное соотношение 1:1) или цимантрениллития с хлоридом олова (мольное соотношение 4:1) приводит к образованию хлорида трицимантренилолова [43]. Увеличение концентрации цимантрениллития в реакционной среде не приводит к образованию тетрацимантренилолова, что можно объяснить стерическими затруднениями, вызванными присутствием в хлориде трицимантренилолова трех большеобъемных цимантренильных лигандов. Отметим, что на возможность подобных пространственных затруднений в реакции трицимантренилсурьмы с иодом указывали авторы работы [44]. Установлено, что реакция хлорида трицимантренилолова с гидроксидом натрия не приводит к образованию гидроксида трицимантренилолова, однако единственным продуктом реакции, протекающей в водном растворе ацетона, являлся оксид трицимантренилолова (**98**) [45].



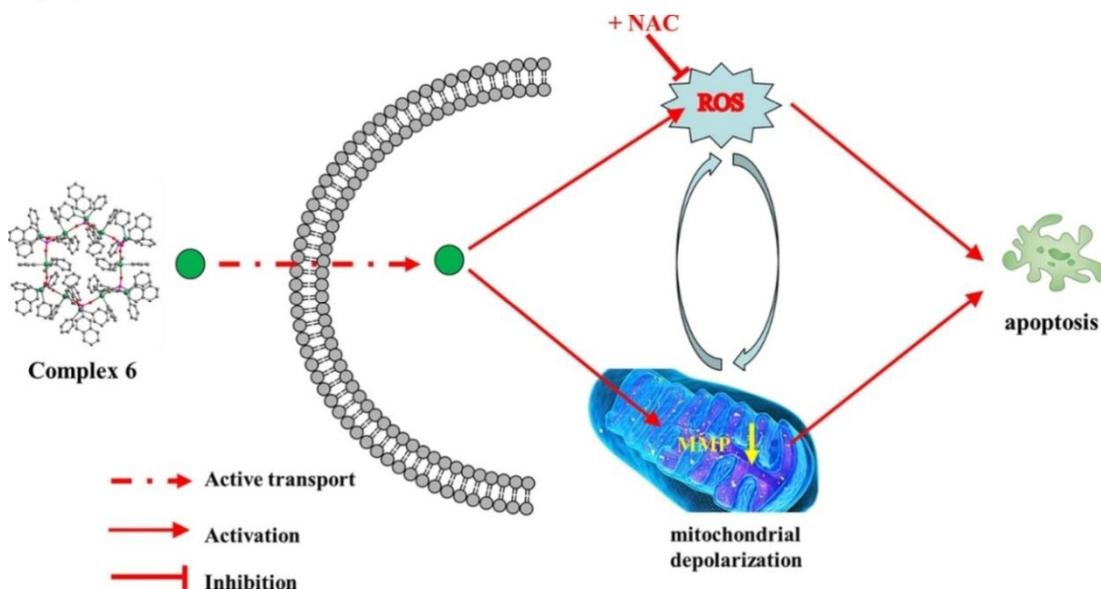
Комплекс **98** представляет собой светло-желтые кристаллы, строение которых было исследовано методом РСА. По данным РСА атом олова в молекуле соединения имеет тетраэдрическую координацию (углы  $\text{CSnC}$  и  $\text{OSnC}$  изменяются в интервалах  $102,3(2)–120,1(2)^\circ$  и  $102,3(3)–109,6(2)^\circ$  соответственно). Биядерная молекула **98** изогнута (угол  $\text{SnOSn}$  составляет  $133,2(5)^\circ$ ), цимантренильные лиганды при атомах олова развернуты карбонильными группами от мостикового атома кислорода. Связи  $\text{Sn–C}$  изменяются в узком интервале  $2,107(6)–2,119(7) \text{ \AA}$ ; расстояния  $\text{Sn–O}$  составляют  $1,945(4)$  и  $1,959(4) \text{ \AA}$ , что меньше суммы ковалентных радиусов атомов олова и кислорода ( $2,05 \text{ \AA}$ ) [46].

Скорость и механизм отщепления  $\text{N}_2\text{O}$  от *транс*- $\text{R}_3\text{Sn–O–N=N–O–SnR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) с образованием  $\text{R}_3\text{Sn–O–SnR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) были изучены с использованием методов ЯМР и ИК для мониторинга реакций в диапазоне температур  $39–79^\circ\text{C}$  в  $\text{C}_6\text{D}_6$  [47].



Добавление  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  или  $PPh_3$  к ЯМР-экспериментам в закрытых пробирках не изменяло заметным образом скорость или распределение продуктов реакций. Вычислительные исследования удаления гипонитрита из *транс*- $Me_3Sn-O-N=N-O-SnMe_3$  методом DFT выявили механизм, включающий первоначальную миграцию группы  $R_3Sn$  от O к N, проходящую через промежуточный продукт с минимальной стабильностью, и последующее удаление  $N_2O$ . Реакции с протонными кислотами  $HX$  протекают быстро и приводят к образованию  $R_3SnX$  и *транс*- $H_2N_2O_2$ . Реакция с радикалом  $\bullet Cr(CO)_3C_5Me_5$  при низких концентрациях приводит к быстрому выделению  $N_2O$ . При более высоких концентрациях  $\bullet Cr(CO)_3C_5Me_5$  наблюдается выделение  $CO_2$ , а не  $N_2O$ . Добавление 1 атм или менее  $CO_2$  к бензольным или толуольным растворам исходных веществ приводило к очень быстрой реакции с образованием соответствующих карбонатов  $R_3Sn-O-C(=O)-O-SnR_3$  ( $R = Ph, Cy$ ) при комнатной температуре. Вакуумирование приводит к быстрой потере связанного  $CO_2$ . Были проведены исследования DFT, которые дают дополнительное представление об энергетике и механизмах реакций.

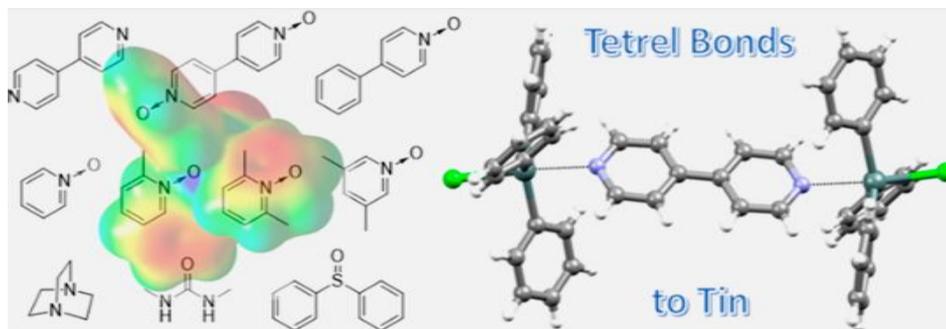
Шесть новых оловоорганических фосфонатных комплексов,  $[(Me_3Sn)_4(HL^1)_4]_n$  **99**,  $[(Me_3Sn)_2(HL^2)_2]_n$  **100**,  $[(Me_3Sn)_2L^3(H_2O)]_n$  **101**,  $[(Ph_3Sn)(HL^1)]_6$  **102**,  $[(Ph_3Sn)_2L^2]_n$  **103** и  $[(Ph_3Sn)_2L^3]_6$  **104**, полученные из лигандов фосфоновой кислоты [ $NaHL^1 = 1-C_{10}H_7OPO_2(OH)Na$ ,  $H_2L^2 = 1-C_{10}H_7PO(OH)_2$ ,  $H_2L^3 = 2-C_{10}H_7PO(OH)_2$ ], были синтезированы и охарактеризованы с помощью элементного анализа, FT-IR, ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  и  $^{119}Sn$ ) спектроскопии и рентгеновской кристаллографии [48].



Структурный анализ показывает, что комплексы **99** и **103** демонстрируют одномерные бесконечные зигзагообразные цепные структуры, а комплекс **100** – одномерную правостороннюю спирально-цепочечную структуру, тогда как комплекс **101** имеет одномерную левостороннюю спирально-цепочечную структуру. Комплексы **102** и **104** представляют собой 24-членные макроциклические кольца, связанные между собой атомами P, O и Sn. Кроме того, молекулы комплексов **99** и **101** дополнительно связаны межмолекулярными  $\pi \cdots \pi$ - и  $O-H \cdots O$ -взаимодействиями в надмолекулярные структуры соответственно. Кроме того, оценена цитостатическая активность комплексов **99–104** *in vitro* в отношении клеток опухоли шейки матки человека (HeLa), клеток гепатоцеллюлярной карциномы человека (HepG-2) и нормальных клеток молочной железы человека (HBL-100). Важно отметить, что антипролиферативные свойства и возможный путь комплекса **104** исследованы, и результаты демонстрируют, что комплекс **104** может вызывать апоптозную гибель клеток за счет перегрузки уровней внутриклеточных активных форм кислорода (АФК) и дисфункциональной деполаризации митохондриальных мембран.

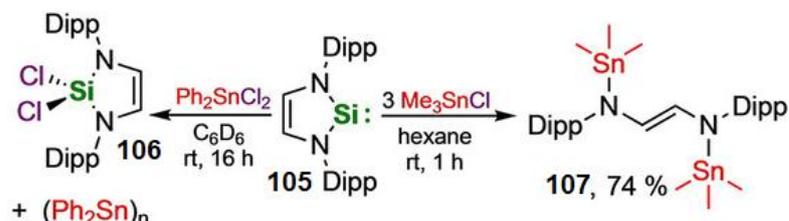
Связи  $Sn \cdots O$  являются результатом притяжения между электрофильной областью, связанной с атомом Sn в молекулярном объекте, и нуклеофильным районом в другом или том же молекулярном объекте. В работе [49] проведено систематическое исследование потенциальной полезности подобных связей для разработки новых сокристаллических архитектур, которые были полу-

чены из хлорида трифенилолова и различных оснований Льюиса, содержащими атомы-доноры электронов кислорода и азота.



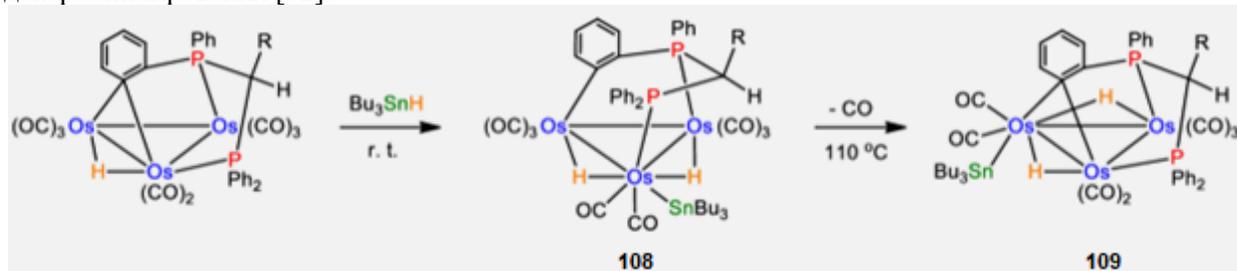
Рентгеноструктурные исследования монокристаллов показывают, что образование коротких и направленных тетрарельных связей  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  и  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  вдоль протяженности ковалентной связи  $\text{Cl}-\text{Sn}$  в основном ответственно за самосборку двух дополняющих компонент. Нормированные контактные параметры, валентные углы связей  $\text{Sn}\cdots\text{O}$ ,  $\text{Sn}\cdots\text{N}$  и удлинение ковалентной связи  $\text{Sn}-\text{Cl}$  на 6–9 % при сокристаллизации характерны для подобных известных соединений олова [50].

В работе [51] исследованы реакции N-гетероциклического силилена  $\text{Dipp}_2\text{NHSi}$  (1,1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-диза-2-силациклопент-4-ен-2-илидена) с соединениями третьей группы  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ), элементарными галогенидами  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), хлоридами олова  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , галоидоуглеводородами  $\text{PhCH}_2-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и  $\text{Me}-\text{I}$  (в качестве органоазидов представлены Ад-НЗ, ТМС-НЗ, 2,6-(дифенил)фенил-НЗ).



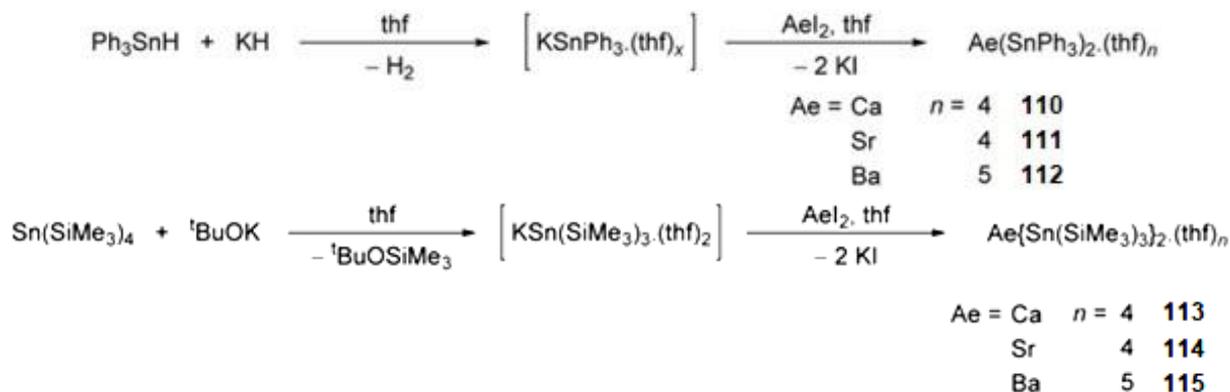
Реакцией  $\text{Dipp}_2\text{NHSi}$  (**105**) с  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  был получен дихлорсилан  $\text{Dipp}_2\text{NHSiCl}_2$  (**106**), который был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии. Силилен действует здесь как восстанавливающий реагент для дихлорстаннана, и термодинамическая движущая сила может быть легко объяснена различными энтальпиями связи. Соединение **107** было выделено из гексана с выходом 74 % и охарактеризовано с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Реакции ненасыщенных  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) с  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  при комнатной температуре приводят к образованию  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{SnBu}_3)\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}$  (**108**) за счет окислительного присоединения связи  $\text{Sn}-\text{H}$  к исходному кластеру. Нагревание **108** в кипящем толуоле приводит к образованию  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{SnBu}_3)\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}$  (**109**) путем декарбонилирования [52].



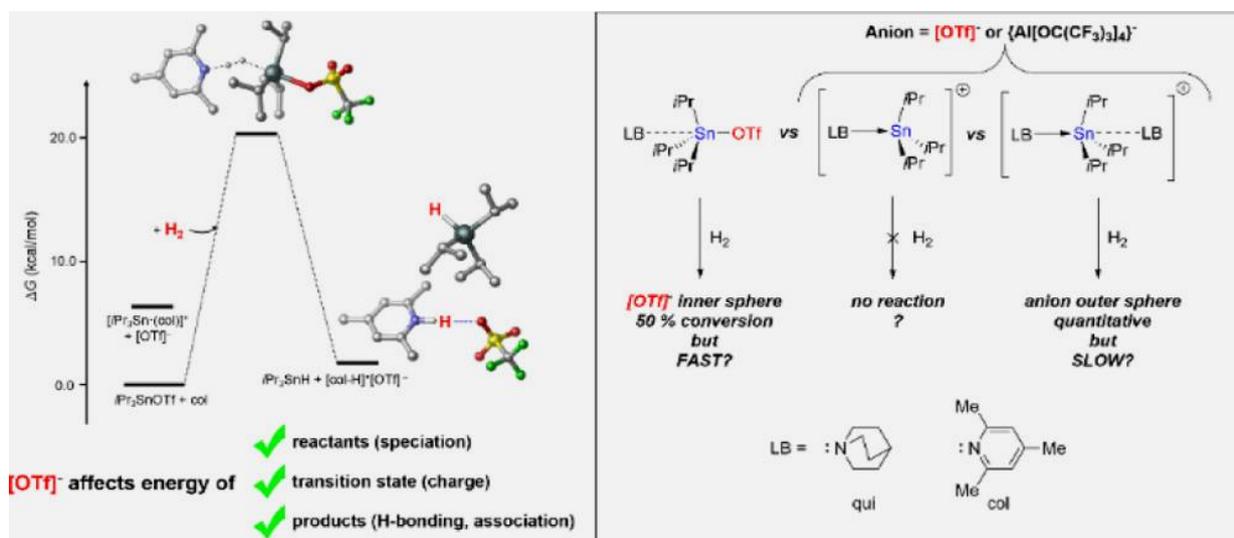
Кластер **109** существует в растворе в двух изомерных формах, что было исследовано с помощью ЯМР-спектроскопии. Новые биметаллические кластеры  $\text{Os}-\text{Sn}$  были охарактеризованы комбинацией аналитических и спектроскопических данных вместе с рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

В работе [53] описаны синтез и строение щелочноземельных станнилидов  $[\text{Ae}(\text{SnPh}_3)_2 \cdot (\text{thf})_x]$  ( $\text{Ae} = \text{Ca}$ , **110**;  $\text{Sr}$ , **111**;  $\text{Ba}$ , **112**) и  $[\text{Ae}\{\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3\}_2 \cdot (\text{thf})_x]$  ( $\text{Ae} = \text{Ca}$ , **113**;  $\text{Sr}$ , **114**;  $\text{Ba}$ , **115**), в которых присутствуют связи  $\text{Ae-Sn}$ .



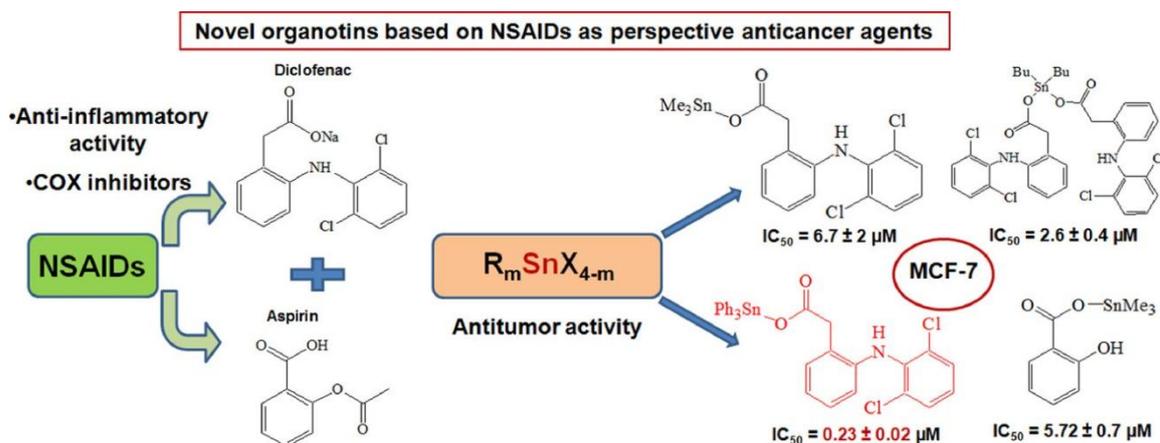
Все комплексы охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии растворов с высоким разрешением, включая ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ , и рентгеновской дифракционной кристаллографии. Молекулярные структуры **110–115** установлены с помощью рентгеноструктурного анализа; экспериментально определенные углы  $\text{Sn-Ae-Sn}'$  лежат в диапазоне  $158,10(3)–179,33(4)^\circ$ . Комбинированный спектроскопический, кристаллографический и компьютерный анализ комплексов дает некоторое представление об основных особенностях этих уникальных семейств гомолептических комплексов. Всестороннее исследование DFT (индекс связи Виберга, QTAIM и анализ энергетического разложения) указывает на преимущественно ионную связь  $\text{Ae-Sn}$  с небольшим ковалентным вкладом в этих комплексах; угол  $\text{Sn-Ae-Sn}'$  связан с плоской поверхностью энергетического потенциала вокруг его минимума, что согласуется с широким диапазоном значений, определенных экспериментальными и расчетными методами.

Катионные кислоты Льюиса (LA) вызывают интерес как мишени для катализа, опосредованного фрустрированными парами Льюиса (FLP). В отличие от нейтральных боранов, которые являются наиболее распространенными LA для гидрирования FLP, кислотность катионов по Льюису можно регулировать путем модуляции противоаниона; однако в настоящее время в литературе отсутствуют подробные исследования таких анионных эффектов. В работе [54] представлены экспериментальные и вычислительные исследования механизма активации  $\text{H}_2$  с использованием  $i\text{-Pr}_3\text{SnOTf}$  (1-OTf) в сочетании с координирующим (хинуклидин; qui) и некоординирующим (2,4,6-коллидин; col) основанием и сравнивают его реакционную способность с системами  $\{i\text{-Pr}_3\text{Sn} \cdot \text{base}\} \{[\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4]^- \}$  (основание = qui/col), в которых отсутствует координирующий анион, чтобы исследовать активные частицы, ответственные за активацию  $\text{H}_2$ , и, следовательно, разрешить любые механистические роли OTf<sup>-</sup> в  $i\text{-Pr}_3\text{SnOTf}$ .



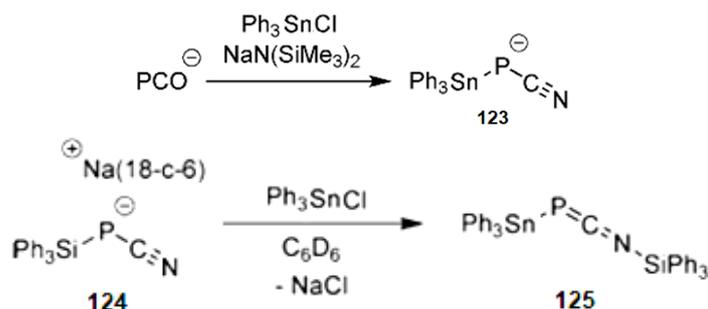
Эти результаты показывают, что трифлат-ион в LP 1-OTf/LB оказывает значительное влияние как на термодинамику (относительная стабильность частиц в основном состоянии до активации  $H_2$  и продуктов после нее), так и на кинетику (энергетические барьеры TS) активации  $H_2$ . Показана важность того, как противоанион может влиять на реакционную способность катионных ЛА, помимо простой модуляции кислотности по Льюису. Обнадуживает то, что возможность варьировать анион-партнер катионов ЛА предлагает принцип дизайна, недоступный для нейтральных ЛА, что будет способствовать дальнейшим исследованиям анионной перестраиваемости для адаптации реактивности ЛА, особенно в отношении реакций малых молекул.

Две серии оловоорганических (IV) комплексов на основе диклофенака L1Na и аспирина L2H:  $Me_3SnL1$  (**116**);  $Ph_3SnL1$  (**117**);  $Bu_2Sn(L1)_2$  (**118**);  $R_2Sn(L1)_2$  (**119**), R = 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил);  $Me_3SnL_2$  (**120**);  $Me_3Sn(2\text{-гидроксибензоат})$  (**121**) и  $Me_2Sn(L2)_2$  (**122**) были синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ , ИК, ESI-MS и элементного анализа [55].



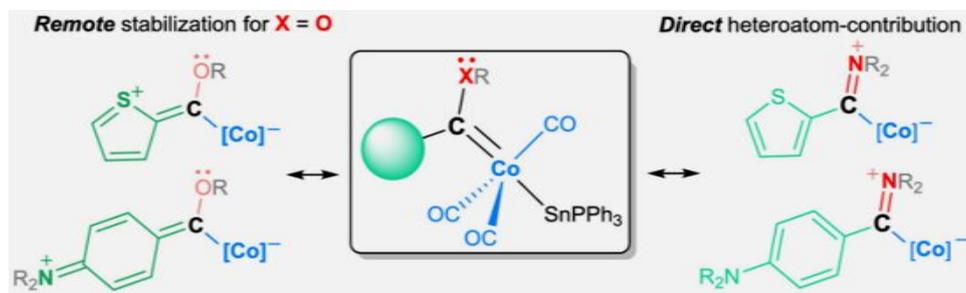
Рентгенофазовым анализом соединения **116** установлено, что карбоксильная группа диклофенака связывает два атома олова, каждый из которых находится в геометрии тригональной бипирамиды и имеет координационное число 5. Установлено, что соединения **121** и **122** являются мономерами в твердом состоянии с тетраэдрической и октаэдрической геометрией атома олова соответственно. Цитотоксичность *in vitro* соединений **116–122** и исходных лигандов оценивали на клетках рака толстой кишки человека (HCT-116), рака молочной железы человека (MCF-7) и аденокарциномных клеток базального альвеолярного эпителия человека (A-549). Значения  $IC_{50}$  варьировали в диапазоне 0,17–200 мкМ для соединений **116–119** и в диапазоне 3,3–200 мкМ для соединений **120–122** в зависимости от заместителей в Sn-центре и структуры лиганда. Установлено, что соединение **117** обладает максимальной цитотоксической активностью и значительно индуцирует апоптоз клеток HCT-116.

В работе [56] описано получение натриевой соли циано(трифенилстаннил)фосфанида из 2-фосфоэтинолата (**123**). Электронные структуры циано(силил)фосфанида и циано(станнил)фосфанида были изучены с помощью вычислительных методов, а их реакционная способность исследована с использованием различных электрофилов и кислот Льюиса.



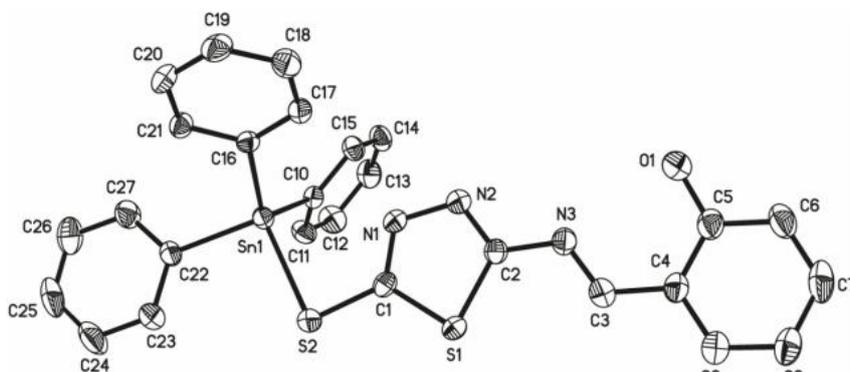
Реакционная способность согласуется с расчетами. Силильная группа проявляет лабильность и поэтому циано(силил)фосфанид можно рассматривать как фосфацианамидный синтон  $[PCN]^{2-}$ , который служит строительным блоком для переноса части PCN.

Продуктами реакций литиевых производных тиофена (ThH), ферроцена (FcH) и *p*-бромдиметиланилина (*p*-DMAr) с карбонилем  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$  являются производные  $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{OEt})\text{R}\}]$  ( $\text{R} = \text{Th}$  **126**, *p*-DMA **127** и  $\text{R} = \text{Fc}$  **128**), которые были проанализированы для выяснения роли арилкарбенового заместителя в стабилизации промежуточных соединений и конечных продуктов [57].



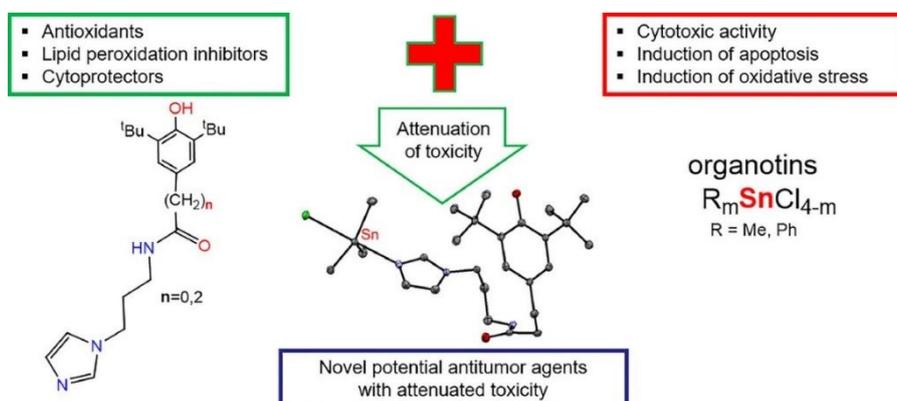
Этоксикарбеновые комплексы подвергали аминолизу с помощью  $\text{HNMe}_2$ , полученного *in situ*, с получением  $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{R}\}]$  ( $\text{R} = \text{Th}$  **129**, *p*-DMA **130**) и с *N,N*-диметилендиамином  $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{R}\}]$  ( $\text{R} = p\text{-DMA}$  **131**) с высокими выходами. Тригональный  $\text{Co}(\text{CO})_3$  в экваториальной плоскости очень стабилен, и попытки вытеснить карбонил в **131** не увенчались успехом как при нагревании, так и при облучении. Роль арилкарбеновых заместителей в стабилизации электрофильного карбенового углерода была исследована и изучена с помощью ЯМР-спектроскопии в растворах и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

(*E*)-2-(((5-((Трифенилстаннил)тио)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино)метил)фенол (**132**) получали в одnoreакторной реакции при кипячении с обратным холодильником алициклового альдегида, 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиола и хлорида трифенилолова в смеси этанол/бензол при соотношении 2:3 в течение 4 часов [58].



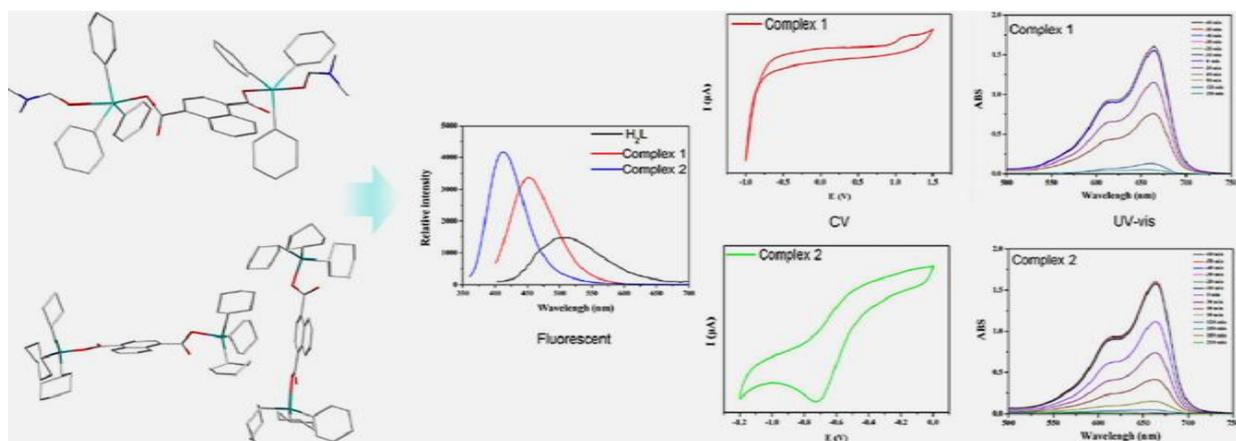
Оранжево-желтый раствор охлаждали и фильтровали. Прозрачный раствор перегоняли и перекристаллизовывали из смеси этанол/бензол (1:2 объем.). Получали желтые кристаллы **132** с выходом 76 %.

Синтезирован ряд новых имидазолсодержащих лигандов и их оловоорганических комплексов, которые охарактеризованы методами ЯМР, ИК и элементного анализа [59].



Окислительно-восстановительное поведение изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Антиоксидантные свойства оценивали в модельных реакциях одноэлектронного восстановления (CUPRAC-тест), удаления 2,2-дифенил-1-пикрилгидраза (DPPH) и  $O_2^-$  анион-радикала, ферментативное окисление линолевой кислоты липоксигеназой и  $Fe^{3+}$ -индуцированное перекисное окисление липидов гомогенатов печени крыс. Установлено, что как лиганды, так и комплексы обладают радикал-акцепторной активностью пролонгированного типа действия. Соединения проявляли заметную антиоксидантную активность в отношении перекисного окисления липидов. Цитотоксичность оценивали в стандартном МТТ-тесте на нескольких клеточных линиях. Соединения продемонстрировали высокую токсичность в отношении клеток карциномы толстой кишки и рака молочной железы, и на основании полученных данных было предложено ведущее соединение. Все оловоорганические комплексы также исследовали на предмет их влияния на полимеризацию тубулина. Показано, что полученные соединения проявляют нестандартную активность, стимулируя скорость сборки микротрубочек, а не ингибируя ее. Полученные результаты открывают возможности для поиска новых противоопухолевых средств для лечения запущенных форм рака.

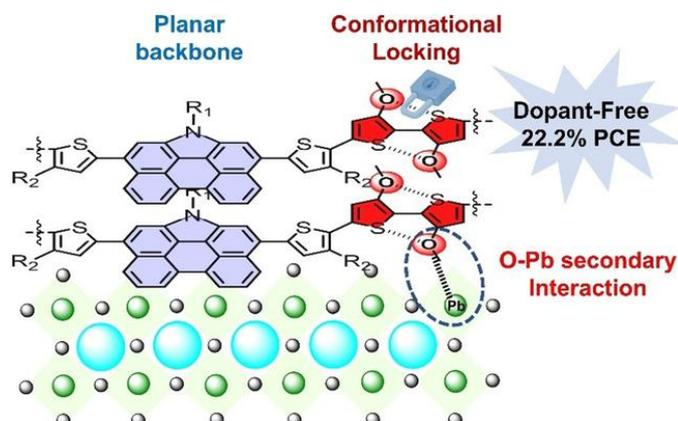
Комплексы олова  $[(Ph_3Sn)_2L(ONC_3H_7)_2]$  (**133**),  $[(Cy_3Sn)_2L]$  (**134**) получали из 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты ( $H_2L$ ) и  $R_3SnOH$  ( $R = Ph, Cy$ ) в соотношении 1:2 [60].



Кристаллические структуры комплексов **133** и **134** были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, 1D-цепи связаны в 2D-слоистую структуру посредством водородных связей в **133**. Кристаллическая структура **134** содержит две независимые субъединицы. Анализ поверхности по Гиршфельду показал, что они имеют водородные связи  $C-H \cdots O$ . Флуоресцентные свойства показали пики эмиссии при 452 (1) и 412 (2) нм; флуоресценция может быть вызвана электронным переходом внутри лиганда. В фотокаталитических реакциях пик УФ-поглощения уменьшается со временем в условиях освещения, метиленовый синий (МС) полностью разрушается. Эксперимент показал, что комплекс **133** более эффективен, чем комплекс **134**. Также были исследованы спектроскопия ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{119}Sn$ ), циклическая вольтамперометрия и анализ термической стабильности.

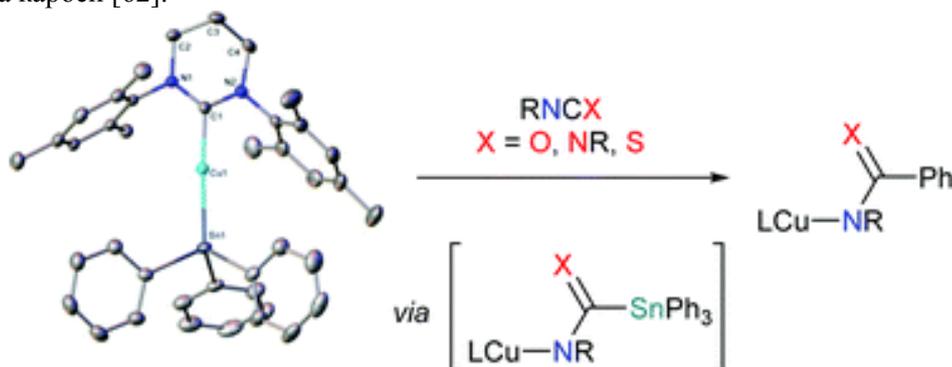
Функциональные молекулы на основе производных фенантрокарбазола, как правило, обладают высоким выходом люминесценции и выдающейся фотостабильностью, что стимулирует их широкое применение в качестве флуоресцентных липидных зондов, автомобильных красок и фотосенсибилизаторов. Перовскитные солнечные элементы, использующие фенантрокарбазол (PC6) в качестве полимерного материала для переноса дырок (НТМ) без примесей, обеспечивают превосходную эффективность преобразования энергии (PCE) 22,2 % и долговременную стабильность. НТМ на основе производного фенантрокарбазола характеризуется двумерно сопряженным фенантрокарбазолом и нековалентной конформационной блокировкой SO. Чтобы подтвердить плоскую структуру алкоксизамещенного битиофена, исследованы монокристаллы аналогов битиофена [61]. Цепочки S-H-Br и S-O-Sn отображают плоскую геометрию, а двугранные углы между двумя звеньями тиофена стремятся к нулю. Примечательно, что атом кислорода находится на той же стороне, что и

сера, у соседнего тиофена для SO-Sn, а расстояние между серой и кислородом составляет примерно 2,84 Å, что намного меньше, чем обычное ван-дер-ваальсово расстояние.



Кроме того, энергетические барьеры ( $\Delta E$ ) двух тиофенов, вращающихся в обратном направлении, также оценивались с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT) для исследования ограничения вращения полимеров. Показано, что звену S-O требуется гораздо больше энергии по сравнению с S-H, если активировать свои термодинамически стабильные плоские конфигурации по отношению к другим скрученным. Следовательно, образование нековалентной конформационной блокировки S-O может в значительной степени ограничивать ненужное вращение между соседними группами и, как ожидается, снизит энергию реорганизации. Из расчетов  $E_{\text{rot}}$  для PC4-M и ПК6-M следует, что молекулярная геометрия PC4-M и PC6-M имеет тенденцию быть плоской при переходе из основного состояния в окисленное состояние. Следовательно, плоская и конформационно заблокированная структура претерпит меньшие изменения конфигурации и приведет к уменьшению  $E_{\text{rot}}$ . В результате PC6-M обладает гораздо меньшим  $E_{\text{rot}}$ , равным 0,01 эВ, чем у PC4-M, равным 0,21 эВ, что демонстрирует потенциал PC6 как превосходного НТМ без примесей.

Реакцией (RE-NHC)CuOBU-*t* с трифенилстаннаном (RE-NHC = 6-Mes, 6-Dipp, 7-Dipp) были синтезированы три N-гетероциклических трифенилстаннила меди(I) с расширенным кольцом, нанесенных на карбен [62].

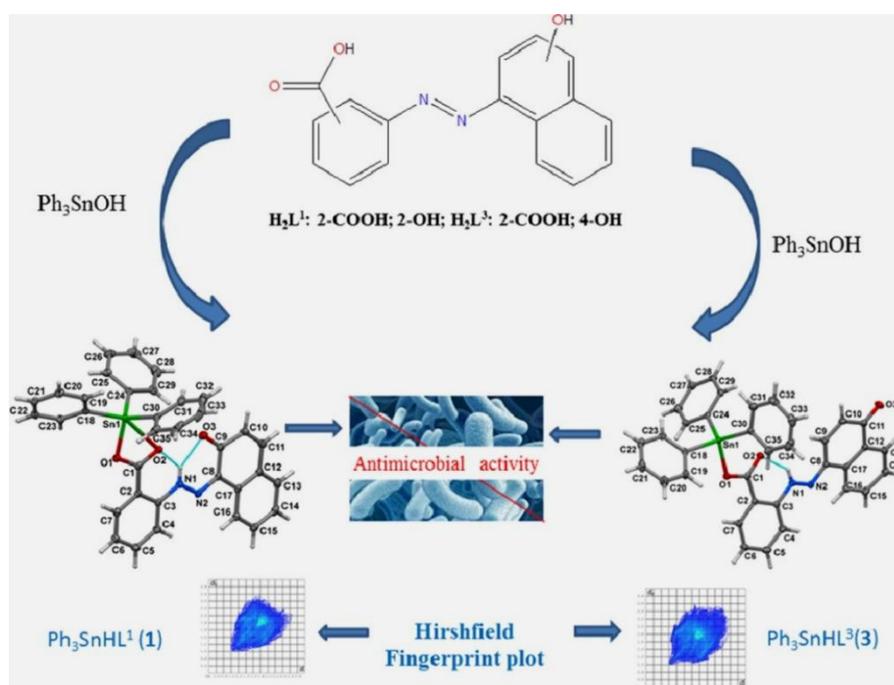


Соединения охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Реакция (6-Mes)CuSnPh<sub>3</sub> с ди-*para*-толилкарбодиимидом, фенилизотиоцианатом и фенилизотиоцианатом дает доступ к бензамидинату, бензамиду и бензотиамиду меди(I) соответственно посредством переноса фенила от трифенилстаннил-аниона с сопутствующим образованием (Ph<sub>2</sub>Sn)<sub>n</sub>. Попыткам использовать эту реакционную способность в каталитическом режиме препятствовала быстрая катализируемая медью(I) дисмутация Ph<sub>3</sub>SnH в Ph<sub>4</sub>Sn, различные олигомеры перфенилированного олова, H<sub>2</sub> и металлическое олово. Понимание механизма было получено путем мониторинга реакции с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Полиморфизм и сольватоморфизм могут существенно повлиять на физико-химические свойства кристаллического молекулярного соединения и предоставить ценную информацию для инженерии кристаллов. В работе [63] сообщается о рентгеноструктурном анализе монокристаллов

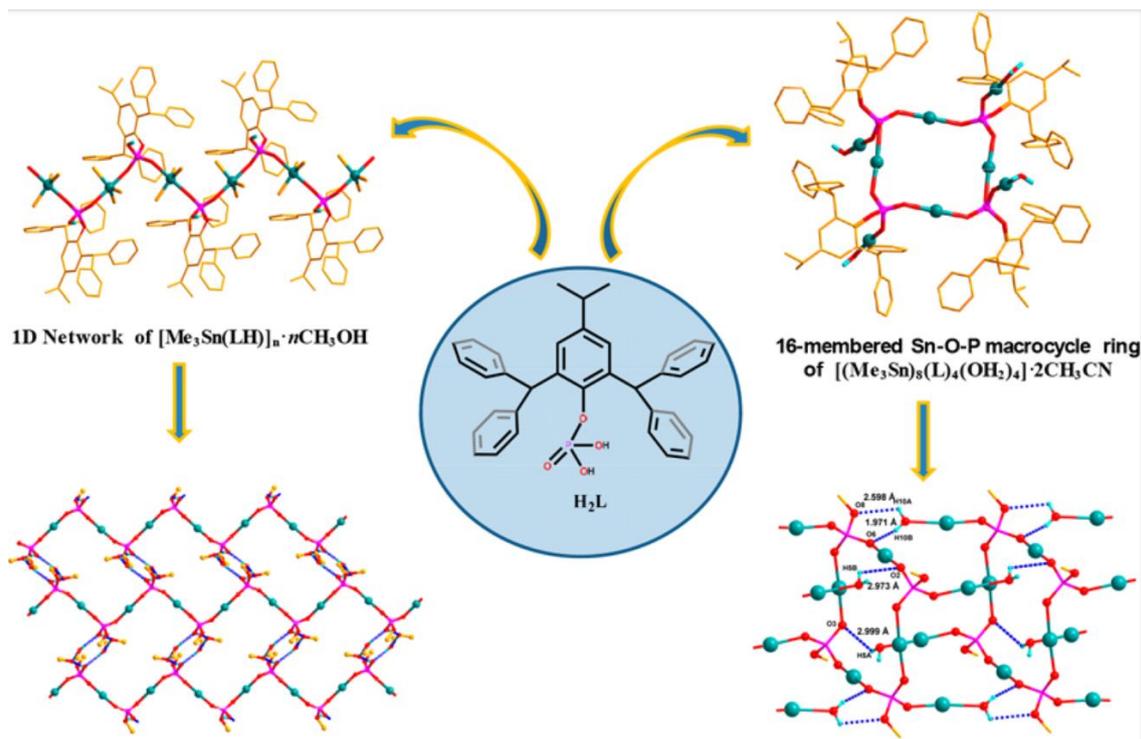
первого кристаллического эфирного сольвата гексафенилдистаннана  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2 \cdot 2 \text{ ТГФ}]$  (**135**), кристаллизованного из смеси растворителей тетрагидрофуран/диэтиловый эфир/пентан (2:1:1) при  $-30^\circ\text{C}$  в триклинной кристаллической системе. Кристаллографическая асимметричная единица содержит половину молекулы гексафенилдистаннана и одну молекулу тетрагидрофурана, расположенных вокруг центра инверсии. Две молекулы ТГФ расположены на обоих концах оси вытянутой связи Sn–Sn. Фенильные группы вдоль оси Sn–Sn расположены в гош-конформации (углы C–Sn–Sn–C:  $180,00^\circ$ ;  $58,20^\circ$ ;  $59,96^\circ$ ;  $61,84^\circ$ ). Кратчайшие межмолекулярные расстояния наблюдаются между атомом кислорода молекулы тетрагидрофурана и атомами водорода фенильных колец гексафенилдистаннана в интервале 2,628–2,715 Å. Такие слабые взаимодействия C–H $\cdots$ O считаются притягивающими и направленными, и предполагается, что они могут вносить значительный вклад в упаковку кристалла.

Сообщается о синтезе трех новых соединений трифенилолова(IV) (**136–138**) по реакции 2/4-(2-гидроксинафтилазо)-бензойных кислот (соединения **136** и **137**) или 2-(4-гидроксинафтилазо)-бензойной кислоты (соединение **138**) с гидроксидом трифенилолова(IV) [64].



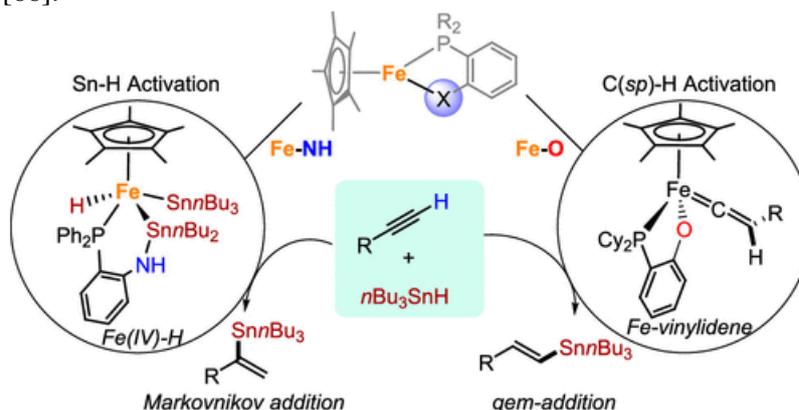
Соединения полностью охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и многоядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) ЯМР-спектроскопии. Способ координации и геометрия вокруг атомов олова в соединениях **136** и **138** определены методом РСА. Показано, что комплексы **136** и **138** демонстрируют мономерную структуру с промежуточной деформацией между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной геометрией (для **136**) или искаженной тетраэдрической геометрией вокруг атома олова (для **138**). Также был выполнен анализ поверхности Хиршфельда для обеих структур. Основное различие между **136** и **138** наблюдается для стекинговых взаимодействий. Спектральное исследование ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  всех соединений показало, что соединения принимают 4-координированные тетраэдрические структуры в растворе. Антимикробная активность соединений показала эффективную антибактериальную активность в отношении *S. aureus* и противогрибковую активность в отношении *F. oxysporum*. Установлено, что противомикробная активность этих соединений выше, чем у испытанных стандартных соединений в отношении некоторых избранных микробов.

Оловоорганические фосфаты  $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_2(\text{LH})_2(\text{O}_2\text{NO})_2]$  (**139**),  $[(\text{Me}_3\text{SnLH})_2(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Cl})\text{LH}_2)_2] \cdot (\text{LH})_2 \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$  (**140**),  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_8(\text{L})_4(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**141**) и  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{LH})]_n \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  (**142**) получали при комнатной температуре по реакции стерически затрудненного лиганда 2,6-дибензгидрил-4-изопропилфенилдигидрофосфат (LH2) с различными исходными оловоорганическими материалами [65].



Были выделены как молекулярные соединения **139** (двухядерный), **140** (тетраядерный), **141** (октаядерный), так и одномерный координационный полимер **142**. Исследования монокристаллической рентгеновской дифракции этих соединений выявили значительные надмолекулярные взаимодействия в их твердом состоянии, опосредованные множеством вторичных взаимодействий, включая взаимодействия CH-π.

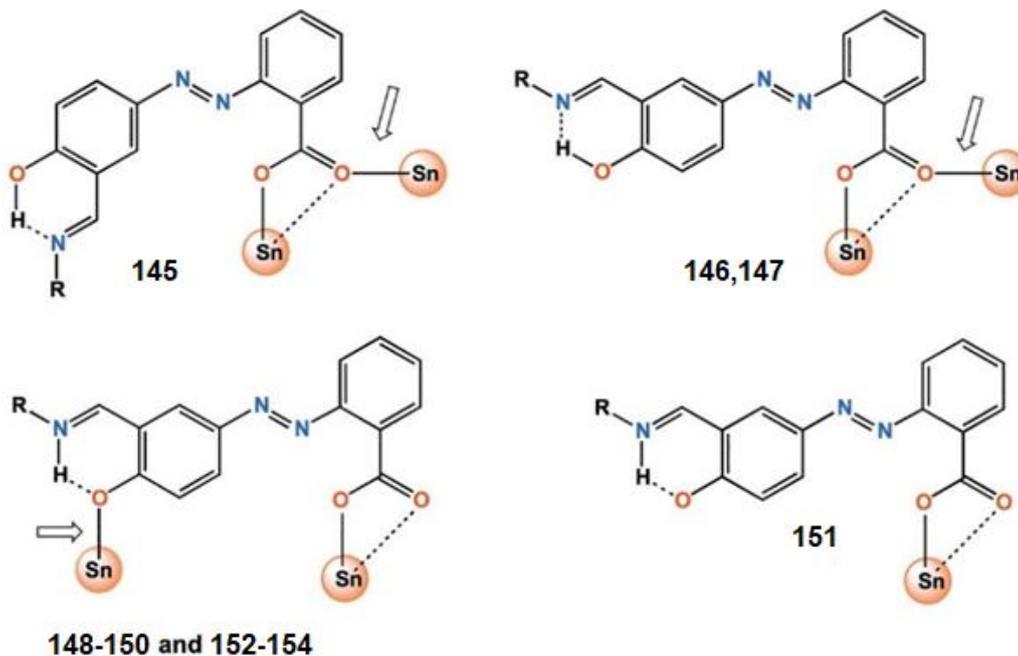
Соединение  $\text{Cr}^*\text{Fe}(1,2\text{-R}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X})$  контролирует марковниковское и антимарковниковское гидростаннирование алкинов путем настройки реакционной способности ионных связей металл – гетероатом (Fe–X) [66].



Последовательное добавление  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$  к железо-амидному катализатору (**143**, X = NH–, R = Ph) приводит к образованию дистанционной формы Fe(IV)–H, ответственной за *син*-присоединение связи Sn–H по связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  для получения разветвленных  $\alpha$ -винилстанныанов. Активация связи C(sp)–H алкинов железо-арилоксидным катализатором (**144**, X = O–, R = Cy) дает винилиденное промежуточное соединение железа(II), через которое протекает *гем*-присоединение Sn–H к концевому углероду с образованием  $\beta$ -винилстанныанов. Эти каталитические реакции демонстрируют превосходную региоселективность и широкую совместимость функциональных групп и позволяют осуществлять крупномасштабный синтез различных винилстанныанов. На основе такой синтетической платформы Fe–X было установлено множество новых

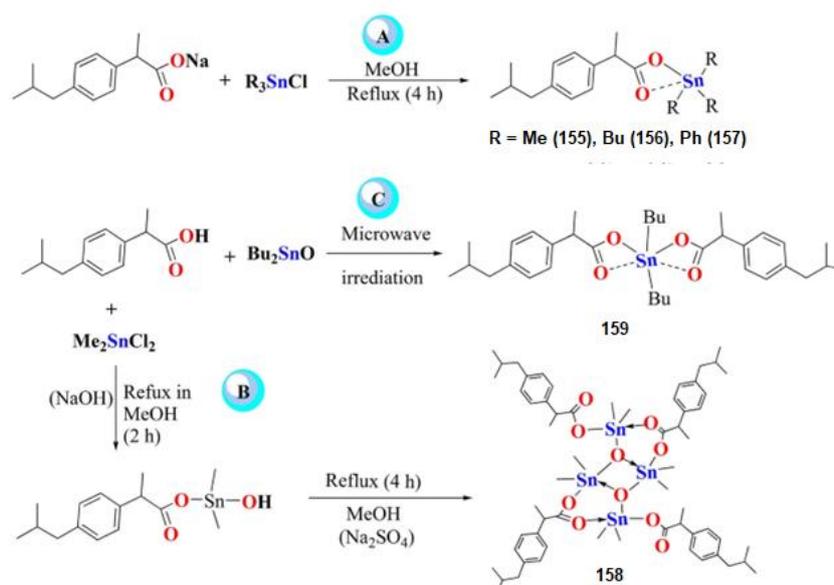
реакций, которые продемонстрируют, что начальную стадию катализа удобно контролировать путем активации либо гидрида олова, либо алкинового субстрата.

Взаимодействие гидроксикарбоновых кислот, разделенных полужестким ароматическим диазакаркасом и несущих алкильные группы с различными стерическими затруднениями (H'HL1, циклопропил; H'HL2, циклогексил; H'HL3, адамантил), с оловоорганическими предшественниками приводит к образованию комплексов олова:  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n \cdot 0,5n\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  **145**,  $[\text{Et}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$  **146**,  $[\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$  **147**,  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$  **148**,  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  **149**,  $[\text{Et}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_2$  **150**,  $\{[\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL2})][\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL2})(\text{H}_2\text{O})]\}$  **151**,  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_n \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  **152**,  $[\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL3})]_n$  **153** и  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL3})]_n$  **154** [67]. Строение **145–154** и двух пролигандов H'HL1 и H'HL2 было доказано методом рентгеновской дифракции монокристаллов.



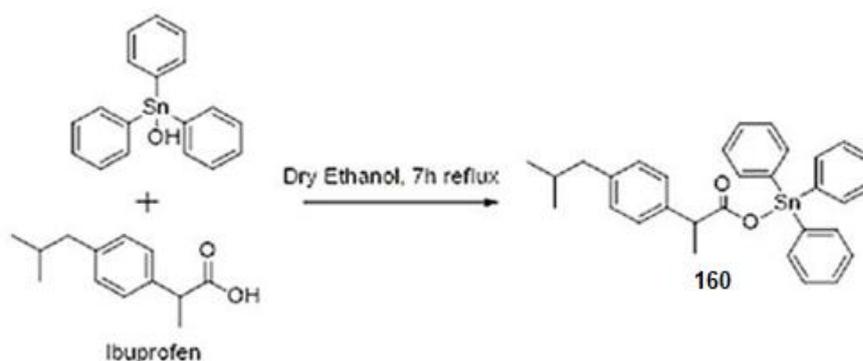
В соединениях **145–147** с алифатическими заместителями при атомах олова и малым заместителем у лигандного остова (циклопропил) наблюдались 1D-координационные полимеры на основе карбоксилатных мостиков, тогда как соединения **148** и **152–154** с большими заместителями, присоединенными к металлу, и лиганд (циклогексил и адамантил) представляли собой 1D-координационные полимеры, основанные на гетеродитопном связывании лигандов. Соединения, имеющие одинаковую конформацию лиганда и меньшие заместители у атомов олова (**149**, R = Me; **150**, R = Et), содержат 24-членные макроциклические кольцевые структуры. В **151** молекулы воды координируются с половиной атомов олова, давая биядерные фрагменты  $\{[\text{HL2}][\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}][\text{HL2}][\textit{n}\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})]\}$ , которые связаны водородными связями  $\text{O}_w\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{sal}}$  в 1D-водород-склеенные ленты. В растворе атомы олова в **145–154** координируются с одной молекулой моноанионного [HL1–3]-лиганда с использованием анизобидентатной координации с карбоксилатной группой, как показано из результатов спектров ядерного магнитного резонанса  $^{119}\text{Sn}$ . Антипролиферативную активность соединений три-*n*-бутила и трифенилолова **147**, **148** и **151–154** оценивали в отношении клеток рака шейки матки (HeLa) и нормальных клеток почки (HEK) с использованием бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2)-ил)-2,5-дифенилтетразолия. Из них адамантилзамещенные комплексы олова **9** и **10** обладают повышенной активностью со значениями  $\text{IC}_{50}$   $0,51 \pm 0,01$  и  $0,41 \pm 0,03$  (мкМ) и хорошей селективностью. Механизм гибели клеток был идентифицирован как апоптоз на основании двойного окрашивания флуоресцентными красителями (Hoechst 33342/йодид пропидия и акридиновый оранжевый/бромид этидия) и может быть связан с активными формами кислорода.

В работе [68] описаны синтез и свойства оловоорганических производных нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена (IBF)  $[(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{IBF})]$  (**155**),  $[(\text{Bu}_3\text{Sn})(\text{IBF})]$  (**156**),  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{IBF})]$  (**157**),  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IBF})]_2\text{O}\}_2$  (**158**) и  $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IBF})_2]$  (**159**).



В кристалле комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{IBF})$  атомы олова имеют сильно искаженную тетраэдрическую геометрию с анизобидентатной координацией карбоксилатной группы с атомом олова, и аналогичная структура была предложена для двух других триорганолово(IV) производных. Кроме того, расчет DFT (теория функционала плотности) и другие исследования подтвердили структуру димерного дистанноксанового типа для комплекса  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IBF})_2\text{O}]_2\}$  **158**. Было обнаружено, что комплекс **159** демонстрирует сильно искаженную октаэдрическую геометрию вокруг атома олова. Для исследования профиля связывания ДНК синтезированных комплексов проводили измерение вязкости, УФ-видимое и флуоресцентное титрование, которые выявили интеркалативный тип связывания с ДНК для ИБФ и комплекса **159** и внешнее связывание в случае комплексов **155** и **156**; комплексы **157** и **158** не удалось изучить из-за их недостаточной растворимости. Исследования фрагментации плазмидной ДНК ИБФ и комплексов **155**, **156** и **159** показывают, что они потенциально расщепляют плазмиду pBR322.

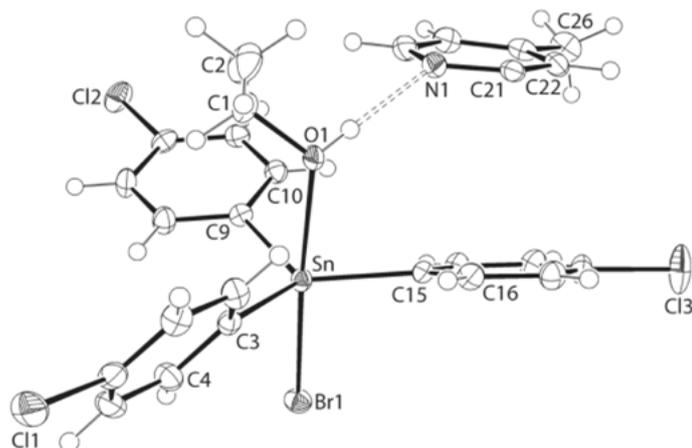
Оловоорганический ибупрофен (ТРТДИ) синтезировали реакцией ибупрофена с гидроксидом трифенилолова (гидроксидом фентина) в сухом этаноле в кислых условиях [69].



Было обнаружено, что данные характеристики соединения, полученные с помощью спектроскопических методов (FTIR,  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР), элементного анализа и РСА монокристалла, подтверждают стехиометрию и структуру указанного оловоорганического эфира. Детальный анализ поверхности Хиршфельда для выяснения возможных межмолекулярных взаимодействий показал, что наиболее важный вклад в кристаллическую упаковку вносят  $\text{H}\dots\text{H}$  (66,7%),  $\text{H}\dots\text{C}/\text{C}\dots\text{H}$  (27,9%) и  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$  (5,3%) взаимодействий. Водородные связи и взаимодействия Ван-дер-Ваальса были доминирующими взаимодействиями в кристаллической упаковке. ТРТДИ-исследования связывания ДНК проводились с помощью DFT, молекулярного докинга, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, циклической вольтамперометрии (CV) и измерения вязкости при нейтральном pH (7,0) и при 37 °C. Теоретические и экспериментальные исследования были признаны совместимыми и выявили значительную реактивность ТРТДИ с ДНК посред-

ством смешанного режима взаимодействия. Параметры связывания ( $\Delta G$ ,  $K_b$  и  $n$ ) подтвердили спонтанность реакции и интеркаляцию в качестве заметного режима наряду со связыванием в бороздках. Активность линии раковых клеток Huh-7 *in vitro* позволяет предположить, что TPTDI является потенциальным кандидатом в противораковые препараты. Молекулярные, химические и биологические результаты показали хорошие корреляции.

При растворении эквимольных количеств тетра(4-хлорфенил)олова и пербромид гидробромида 4-(диметиламино)пиридина с последующим прибавлением раствора 4,4'-диметил-2,2'-дипиридила в этаноле и кипячением с обратным холодильником (2 ч), фильтрованием и удалением растворителя получен аддукт бромидо-три(4-хлорфенил-к<sup>1</sup>C)-(этанол-к<sup>1</sup>O)олова(IV) с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (**161**) с выходом 50,6 % [70].



Атом олова в **161** пентакоординирован атомом брома [2,6050(3) Å], тремя *inco*-атомами углерода трех 4-хлорфенильных групп [Sn–C3, C9, C15 = 2,141(2), 2,131(2) и 2,119(2) Å] и атомом кислорода [2,4634(15) Å] молекулы этанола. Заместители 4-хлорфенила занимают экваториальные положения в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии. Аксиальный угол Br(1)SnO(1) составляет 176,63(4)°, а атом олова лежит на 0,2174(12) Å вне плоскости атомов C(3), C(9) и C(15) в направлении атома Br(1). Агрегаты собираются в кристалле за счет комбинации слабых нековалентных взаимодействий за счет четырех основных контактов, вносящих вклад в общую поверхность Хиршфельда в порядке убывания H⋯H [33,2 %], Cl⋯H/N⋯Cl [25,3 %], C⋯H/N⋯C [18,9 %] и Br⋯H/N⋯Br [10,7 %].

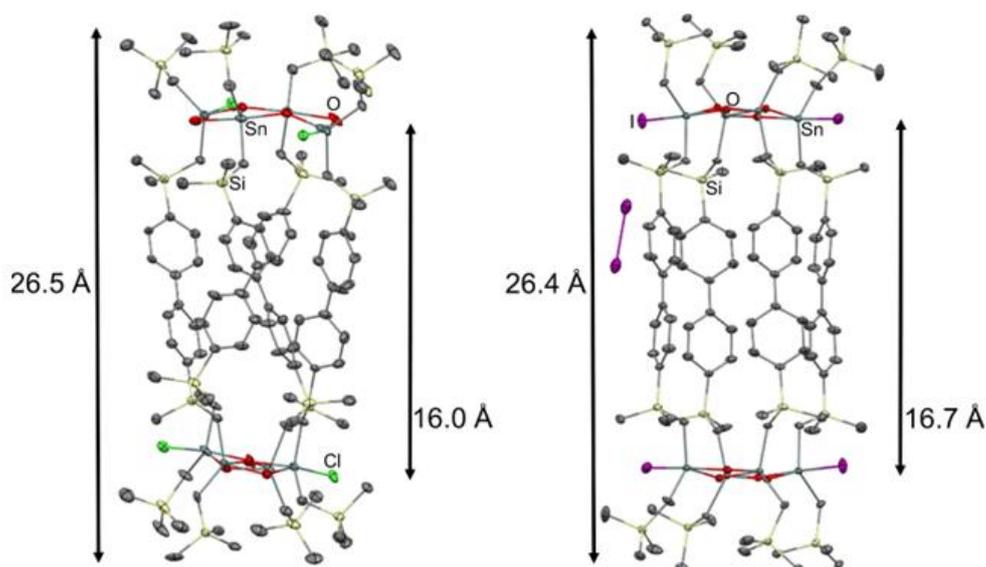
В литературе описано более 30 примеров кристаллических структур фосфиноксидных аддуктов оловоорганических соединений [50]. В работе [71] сообщается о синтезе и особенностях строения подобного аддукта Me<sub>2</sub>(Ph)SnBr·O=PPh<sub>3</sub> (**162**), который получали с выходом 62 % из диметилди(4-толил)олова и брома в растворе диметилформамиде с последующим прибавлением оксида трифенилфосфина в хлороформе. В аддукте **162** атом олова пентакоординирован атомом брома [2,6725(4) Å], двумя метилуглеродами [Sn–C 2,124(3) и 2,121(3) Å], атомом *inco*-углерода 4-толильного заместителя [Sn–C 2,120(3) Å] и атомом кислорода фосфиноксида O [2,378(2) Å]. Органические заместители, связанные с оловом, занимают экваториальное положение в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии, при этом атом Sn находится на расстоянии 0,1854(19) Å от экваториальной плоскости в направлении атома Br. Аксиальный угол BrSnO равен 178,54(6)°, угол SnOP – 157,10(15)°. Несмотря на различие между органическими заместителями, связанными оловом, углы, образуемые при атоме олова, близки к идеальному значению 120° (118,58(12)°–119,66(13)°).

По аналогичной методике из иодида трифенилолова и оксида трифенилфосфина в хлороформе с выходом 28 % получен аддукт подобного строения (**163**) [72], в котором тригонально-бипирамидальный атом олова имеет три *inco*-углеродных атома фенильных заместителей [Sn–C 2,122(2)–2,138(2) Å] и атомом йода [Sn–I 2,8699(2) Å] с атомом кислорода фосфиноксида-O(1) [2,3517(15) Å] в аксиальных положениях. Аксиальный угол ISnO равен 178,43(4)°. Органические заместители, связанные оловом, занимают экваториальное положение с диапазоном углов CSnC 117,73(8)–119,98(8)°. Атом Sn выходит из экваториальной плоскости C<sub>3</sub> на расстоянии 0,1910(12) Å в направлении атома I. Длина связи P–O составляет 1,5044(15) Å, угол SnOP – 146,39(9)°.

Аддукт хлорида три(4-метилбензил)олова с оксидом трифениларсина с выходом 57 % синтезировали нагреванием эквимольных количеств исходных реагентов в 95%-ном этаноле в течение 1 часа [73]. В кристалле аддукта (**164**) пятикоординированный центр олова имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию с тремя 4-метилбензильными заместителями в экваториальной плоскости ( $\text{CSnC}$  117,26(7)–127,65(7)°) и атомами хлора [ $\text{Sn}-\text{Cl}$  2,5683(4) Å] и кислорода оксида трифенилмышьяка – в аксиальных положениях [ $\text{Sn}-\text{O}$  2,2209(11) Å] (угол  $\text{ClSnO}$  составляет 169,90(3)°,  $\text{SnOAs}$  155,50(7)°).

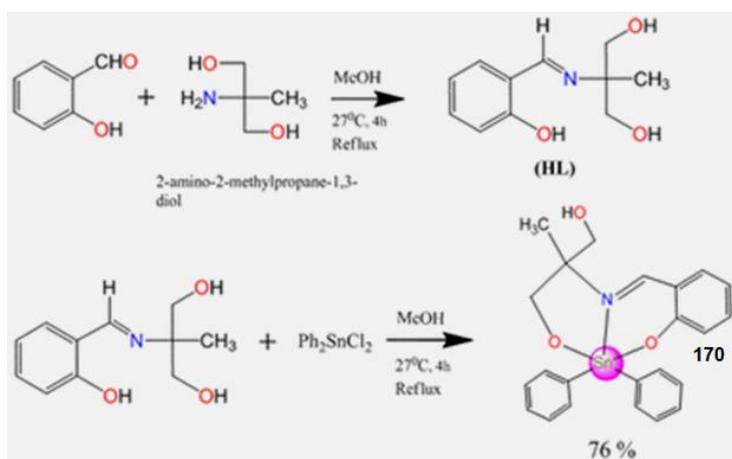
### Синтез органических соединений олова $\text{R}_2\text{SnX}_2$

В альтернативном подходе к металлосодержащим каркасным сборкам было исследовано строение стабильных на воздухе ди-, трех- и четырехъядерных оловоорганических соединений, содержащих мостики  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ , на основе реакций гидролиза двух- и трехъядерных оловоорганических галогенидов [74]. Синтезированы бис(тетраорганодистанноксаны), демонстрирующие структуру типа двойной лестницы с рекордными размерами, а именно [ $\{\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{YCH}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2(\mu-\text{O})_2$ ] $_2$  [ $\text{Y}=\text{p}(\text{Me})_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2$ ] (**165**) и [ $\{\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{I})\text{SnCH}_2\text{YCH}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2(\mu-\text{O})_2$ ] $_2 \cdot 0,48 \text{I}_2$  [ $\text{Y}=\text{p}(\text{Me})_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2$ ] (**166**), и шестиядерное каркасное соединение 1,3,6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{R})_2\text{OSn}(\text{R})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3,6}$  (3,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) (**167**).



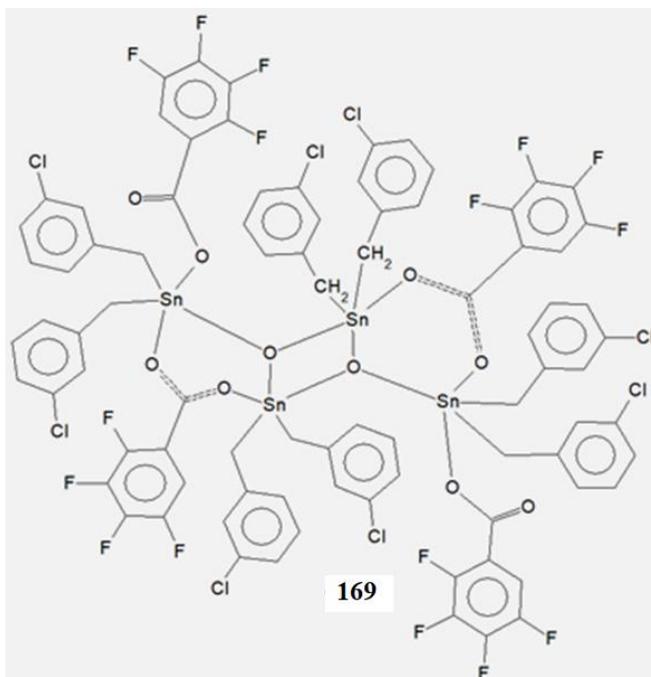
Из них в сокристалле **166** присутствует самый большой интервал 16,7 Å, зарегистрированный на сегодняшний день для двойных лестниц на основе дистанноксана.

Соединение олова [ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{HL})$ ] (**168**) синтезировано по реакции *in situ* лиганда основания Шиффа (HL) с дихлоридом дифенилолова и было охарактеризовано спектроскопическими методами (ИК, УФ и ЯМР  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ) и рентгеноструктурными исследованиями [75].



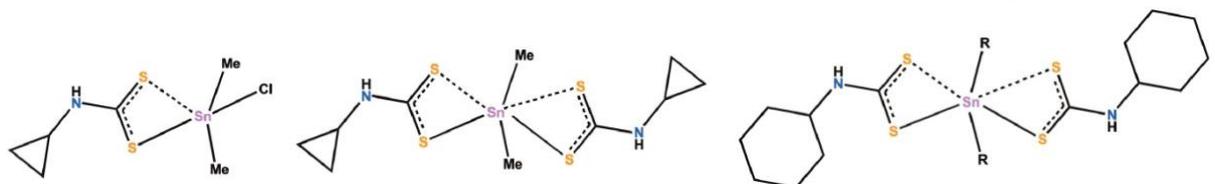
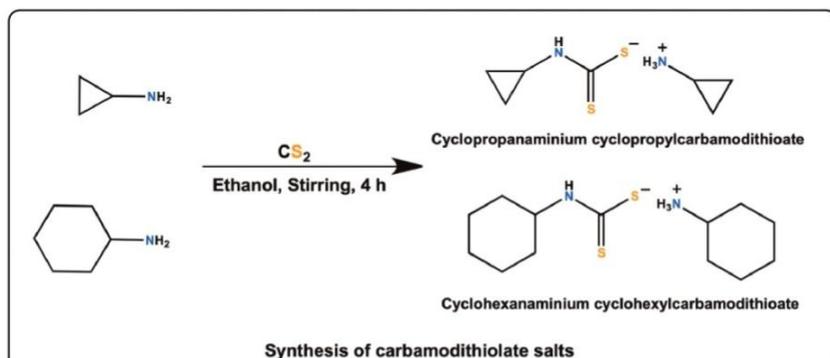
Оптимизация геометрии основного состояния **168** была выполнена с помощью расчетов теории функционала плотности, а взаимодействие **168** с РНК оценивали с помощью абсорбционной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и кругового дихроизма, чтобы определить его способность действовать как противоопухолевый агент. Цитотоксичность **168** проверяли в отношении карциномы печени человека (Huh7), рака предстательной железы (Du145) и нормальной клеточной линии предстательной железы (PNT 2). Результаты показали дозозависимое ингибирование роста двух раковых клеток при концентрациях 2,5–15 мкМ **168** при лечении через 48 часов. Интересно, что **168** показал хорошую избирательную активность в отношении линии клеток рака печени (Huh7). Кроме того, препарат **168** оказался нетоксичным по отношению к нормальной клеточной линии PNT 2. Эти исследования заложили парадигму рациональной разработки эффективных лекарств для химиотерапевтического вмешательства при раке с использованием новых специально подобранных металлоорганических лекарственных соединений; было продемонстрировано, что комплексы олова пригодны для безопасного введения и специфического целевого поглощения лекарств устойчивыми линиями раковых клеток при низких внутриклеточных концентрациях.

Кипячением раствора эквимольных количеств 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты и оксида 3-хлорбензилолова в бензоле получен оловоорганический кластер *бис*( $\mu_3$ -оксидо)-*бис*( $\mu_2$ -2,3,4,5-тетрафторбензоато- $\kappa^2$ O:O')-*бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоато- $\kappa$ O)-октакис(3-хлорбензил- $\kappa$ C)тетраолово(IV) (**169**) [76].



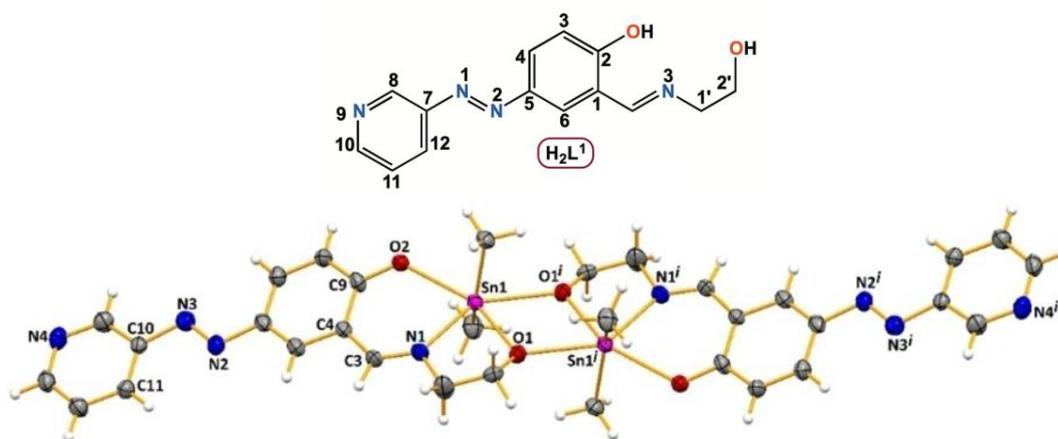
Реакцией диорганолова(IV) с лигандами (HL1 = 3-аминопиридин-2-карбальдегид N(4)метилтиосемикарбазон, HL2 = 3-аминопиридин-2-карбальдегид N(4)-диметилтиосемикарбазон) получены два соединения [PhSn(L1)Cl<sub>2</sub>] (**170**) и [(Ph)<sub>2</sub>Sn(L2)Cl] (**171**) соответственно [77]. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Лиганды и соответствующие комплексы исследовали на их фармацевтическую активность *in vitro* в отношении различных патогенных штаммов бактерий методом дисковой диффузии. Результаты показывают, что соединения **170** и **171** обладают замечательной антибактериальной активностью в отношении золотистого стафилококка (*S. aureus*) и кишечной палочки (*E. coli*). Комплекс **170** проявляет более высокие антибактериальные свойства в отношении *S. aureus* (МИК = 0,00095 мкг/мл) и *E. coli* (МИК = 0,0019 мкг/мл). В одинаковых экспериментальных условиях оба комплекса проявляют себя более активно по сравнению со стандартными антибиотиками канамицином и ампициллином.

Четыре комплекса олова(IV) [Me<sub>2</sub>Sn(L1)Cl] (**172**), [Me<sub>2</sub>Sn(L1)<sub>2</sub>] (**173**), [Me<sub>2</sub>Sn(L2)<sub>2</sub>] (**174**) и [*n*-Bu<sub>2</sub>Sn(L2)<sub>2</sub>] (**175**) получены из карбамодитиолатных солей с-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(L1)<sup>-</sup> и с-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(L2)<sup>-</sup> (L1 = циклопропилкарбамодитиоат, L2 = циклогексилкарбамодитиоат) с R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (R = Me или *n*-Bu) в дихлорметане [78].

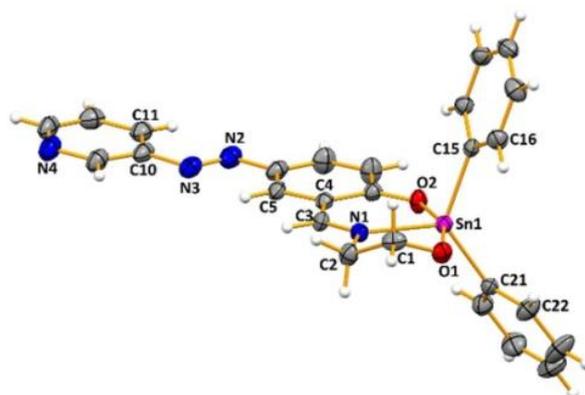


Из данных РСА следует, что комплекс **172** имеет геометрию квадратной пирамиды и скошенных трапециевидных бипирамид для **173–175**. Обсуждается влияние карбамодитиолатного фрагмента на взаимодействия водородных связей и нековалентные контакты, а также на упаковку структур.

Серия комплексов диорганолова(IV) с гетеродитопными пиридил-ONO'-лигандами:  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}1)]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**176**),  $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}1)]_2$  (**177**),  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}1)]$  (**178**),  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}2)]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{L}2)$  (**179**),  $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}2)]_2$  (**180**),  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}2)] \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$  (**181**),  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}3)]_2$  (**182**) и  $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}3)]_2$  (**183**) получена и структурно охарактеризована [79].



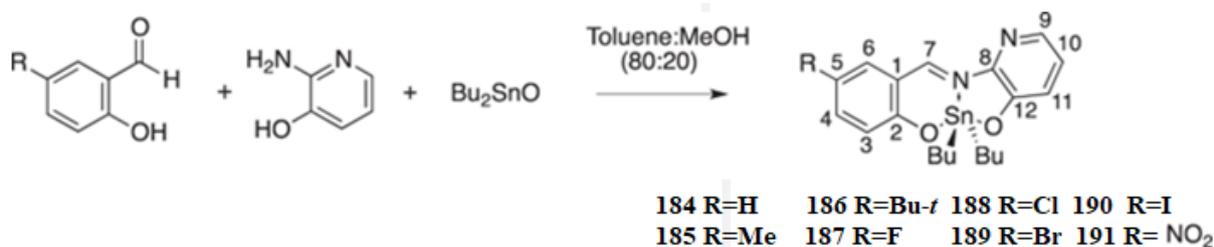
176



178

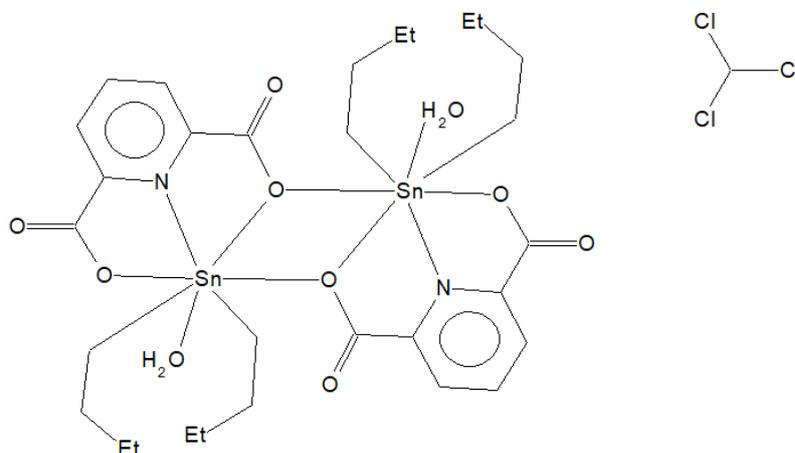
Независимо от типа диазо-лиганда соединения диметил- и ди-*n*-бутилолова(IV) представляют собой биядерные производные с центром инверсии в середине ядер  $\{Sn_2O_2\}$ , в которых атомы олова имеют КЧ = 6. Одноядерные соединения **178** и **181** с объемными фенильными лигандами представляют катионы олова с сильно искаженной геометрией квадратной пирамиды. В спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  растворов соединений **179–181** наблюдается анизохронное поведение диметил-, ди-*n*-бутил- и дифенилолова, а соединений **176–178** – изохронное. Смещения химических сдвигов ЯМР  $^{119}Sn$  всех соединений указывают на пятикоординированные атомы олова, что свидетельствует о диссоциации в растворе биядерных комплексов **176, 177, 179, 180, 182** и **183**.

Синтез оловоорганических комплексов(IV) осуществляли из соответствующих 5-*R*-салициловых альдегидов, 2-амино-3-гидроксипиридина и оксида дибутилолова кипячением их в смеси толуол:метанол (8:2) [80]. Реакции протекают эффективно с выходом продуктов 80–90%.



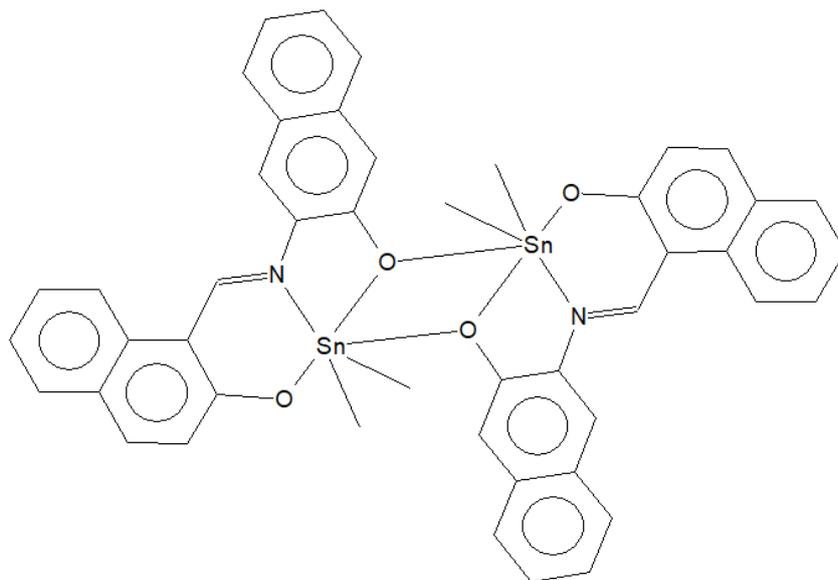
Растворимые в обычных органических растворителях комплексы охарактеризованы методами ИК-, УФ-спектроскопии, МС, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ . Димерная структура комплекса **184** доказано методом рентгеновской кристаллографии. В структуре **184** атом олова имеет искаженное гексакоординированное окружение, в котором депротонированные фенольные атомы кислорода и атом азота азометина из лиганда координированы с металлическим центром, один из атомов кислорода фенокси соединяется с оловом за счет межмолекулярного взаимодействия, образуя плоское ядро  $Sn_2O_2$ . Все оловоорганические соединения оценивали на их цитотоксическую активность *in vitro* в отношении линий раковых клеток К-562 (хронический миелогенный лейкоз), U-251 (глиобластома), НСТ-15 (колоректальный рак человека), MCF-7, MDA-MB-231 (рак молочной железы человека) и SKLU-1 (немелкоклеточный рак легкого). Они свидетельствовали о повышенной цитотоксической активности, а процентные значения ингибирования указывали на более высокую активность, чем у цис-платина. Клетки К-562 и MDA-MB-231 были более чувствительны к оловоорганическим комплексам, чем НСТ-15 и MCF-7. Оловоорганические соединения также были испытаны *in vivo* на летальность артемии для изучения их токсических свойств.

Сольват 2,6-пиридиндикарбоксилата ди-*n*-бутилолова  $[(2,6-CO_2)_2C_5H_3NSnBu_2(H_2O)]_2 \cdot CHCl_3$  (**192**) синтезирован и охарактеризован с помощью элементного анализа, инфракрасной и ЯМР-спектроскопии ( $^1H$  и  $^{13}C$ ) и монокристаллической рентгеновской дифракции [81].



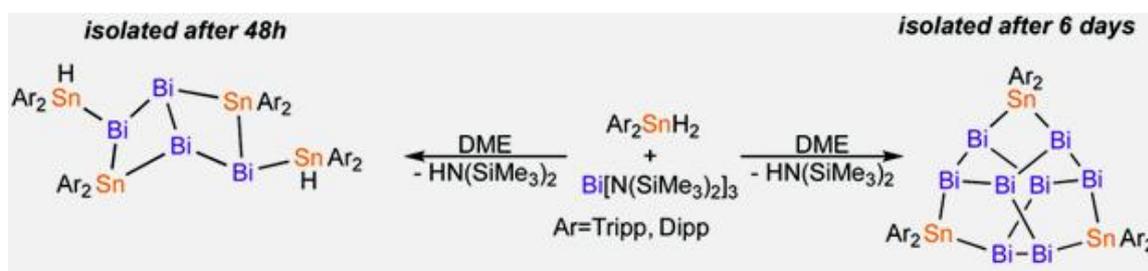
В комплексе 2,6-пиридиндикарбоксилатные группы являются тетрадентатными, хелатирующими и мостиковыми лигандами для атомов олова. Спектры ЯМР показали, что лиганды связываются с атомом олова в анионной (COO-) форме. В асимметричном звене димерного комплекса мономер состоит из звена  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}$ , связанного с одной 2,6-пиридиндикарбоксилатной группой через один атом азота и два донорных атома кислорода. Он также координируется молекулой воды. В димере, образованном карбоксилатным мостиком, устанавливается *транс*-гептакоординированная геометрия вокруг атома олова(IV). Молекула хлороформа связана с димером контактами C–H...O.

Из 2-гидрокси-1-нафталальдегида ( $\text{H}_2\text{L}$ ), 3-амино-2-нафтола и соответствующего оксида диорганололова(IV) были синтезированы с умеренными выходами оловоорганические комплексы  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**193**),  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**194**),  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**195**),  $n\text{-Oct}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**196**),  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**197**) и  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$  (**198**) [82].



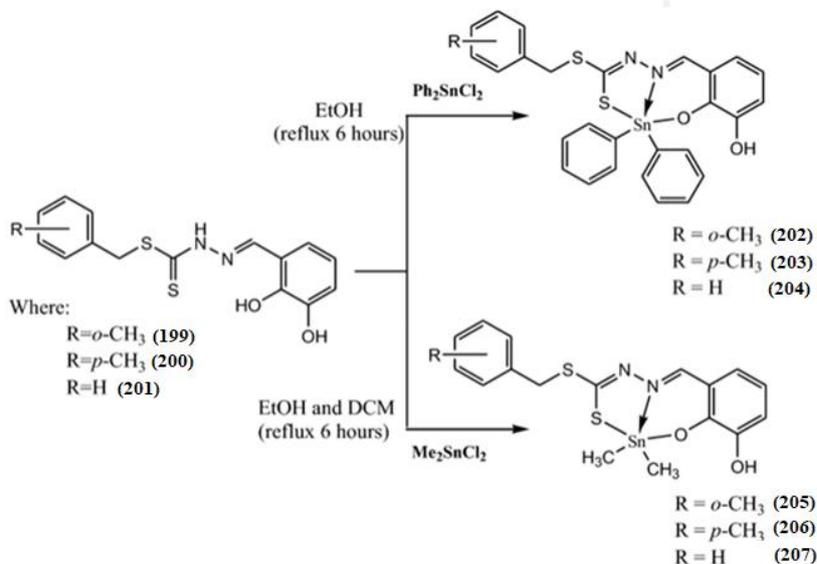
Комплексы были охарактеризованы с помощью обычных спектроскопических методов, таких как FT-IR, UV-vis, масс-спектрометрия и спектроскопия ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ). Спектры ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  показали сигналы в диапазоне  $\delta =$  от  $-143$  до  $-323$  м. д. для всех соединений, что указывает на пентакоординацию атомов олова в растворе. По данным РСА, в комплексе **193** атомы олова имеют искаженную октаэдрическую геометрию из-за наличия межмолекулярных взаимодействий  $\text{Sn}\cdots\text{O}$ .

Из дигидридов диарилолова  $\text{Ar}_2\text{SnH}_2$  ( $\text{Ar} = \text{Tripp}, \text{Dipp}$ ;  $\text{Tripp} = 2,4,6$ -триизопропилфенил,  $\text{Dipp} = 2,6$ -диизопропилфенил) и амида висмута(III)  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  получены первые представители смешанных незаряженных кластеров  $\text{Bi}/\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}_8\text{Sn}_3\text{Ar}_6$  [83].



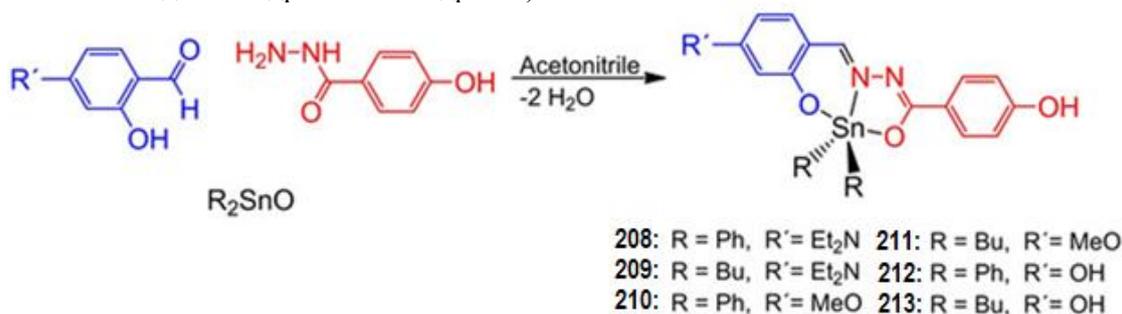
Наряду с беспрецедентными бицикло[2.2.0]гексанами  $(\text{HAr}_2\text{Sn})_2\text{Sn}_2\text{Bi}_4$ , комплексы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции монокристаллов, гетероядерного ЯМР, колебательной и УФ-видимой спектроскопии. Квантово-химические расчеты были проведены для понимания связи внутри выделенных полиэдрических соединений.

Из тридентатных оснований Шиффа ONS, полученных конденсацией путем взаимодействия 2,3-дигидроксibenзальдегида с S-2-метилбензилдитиокарбазатом (S2MBDTC) (**199**), S-4-метилбензилдитиокарбазатом (S4MBDTC) (**200**), S-бензилдитиокарбазатом (SBDTC) (**201**) и дихлоридами дифенилолова(IV) и диметилолова(IV) синтезирован ряд оловоорганических соединений (**202–207**) [84]. Все соединения были успешно охарактеризованы с помощью элементного анализа, FT-IR, многоядерного ЯМР, UV-Vis, масс-спектрологии. Молекулярная геометрия пяти соединений **201**, **203**, **204**, **206** и **207** была установлена с помощью рентгеновской кристаллографии. Пятикоординатная геометрия молекул, промежуточная между идеальными квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной, определялась двумя атомами углерода связанных с оловом заместителей, а также тремя донорными атомами тридентатных дитиокарбазатных лигандов.



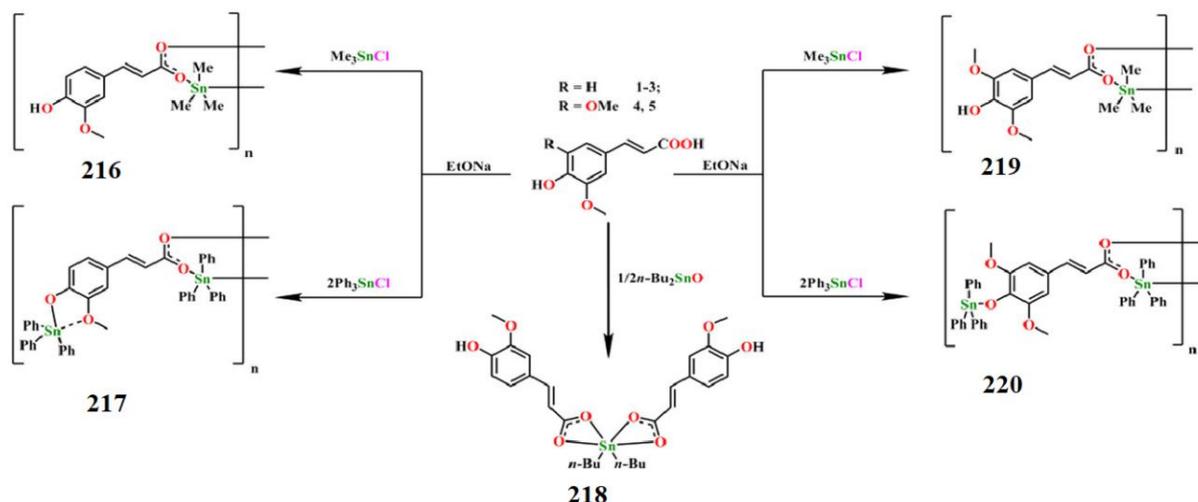
Соединения дифенилолова(IV) (**202–204**) проявляли особенно многообещающую и селективную цитотоксичность в отношении линий раковых клеток A2780 (яичник), BE2-C (нейробластома), SJ-G2 (глиобластома) и MIA (поджелудочная железа). Взаимодействие соединений (**202–207**) с тимусом телят (ЦТ-ДНК) оценивали методом электронной абсорбции, и было обнаружено, что соединения **205–207** обладают хорошей аффинностью связывания с ДНК. Исследования молекулярного докинга соединений (**202–207**) с ДНК показали, что соединения взаимодействуют с дуплексной ДНК посредством водородных связей, гидрофобных и электростатических взаимодействий.

Раннее обнаружение раковых клеток и их визуализация до и после операции имеют важное значение для успешного пред- и послеоперационного лечения заболевания. Хотя флуоресцентная визуализация является чувствительным и универсальным инструментом, который находит все более широкое применение в клинической практике, существует нехватка флуорофоров, нацеленных на опухоль. В работе [85] сообщается флуоресцентных оловоорганических красителей на основе оснований Шиффа (**208**: Et<sub>2</sub>N-L-SnPh<sub>2</sub>, **209**: Et<sub>2</sub>N-L-SnBu<sub>2</sub>, **210**: MeO-L-SnPh<sub>2</sub>, **211**: MeO-L-SnBu<sub>2</sub>, **212**: HO-L-SnPh<sub>2</sub>, **213**: HO-L-SnBu<sub>2</sub>, **214**: HO-L-SnMe<sub>2</sub>, **215**: HO-L-SnPr<sub>2</sub>, где L=2-гидроксибензилиден-4-гидроксибензгидразин).



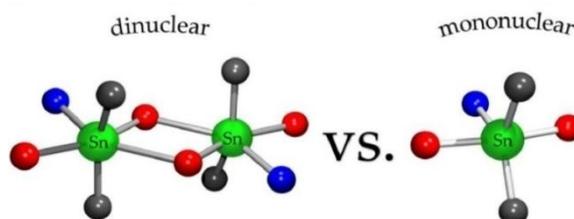
Помимо однофотонного возбуждения флуоресценции в соединениях **208–211** продемонстрировано эффективное двухфотонное возбуждение. Два соединения с гидроксильными заместителями (**212** и **213**) были способны к селективному накоплению в клетках HeLa, что позволяло дифференцироваться от нормальных клеток (клеток периодонтальной связки). Соединения **208** и **210** продемонстрировали превосходное окрашивание раковых клеток (HeLa) с использованием двухфотонной биовизуализации, что является перспективным для применения в биомедицине.

Пять новых оловоорганических (IV) гидроксидциннамов,  $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{HL}^1]_n$  (**216**),  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{L}^1]_n$  (**217**),  $(n\text{-Bu}_2\text{Sn})(\text{HL}^1)_2$  (**218**),  $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{HL}^2]_n$  (**219**),  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{L}^2]_n$  (**220**), были синтезированы реакциями  $\text{R}_3\text{SnCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) или  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  с соответствующими пролигандами гидроксикоричных кислот [ $\text{H}_2\text{L}^1 = 4\text{-OH-3-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , феруловая кислота;  $\text{H}_2\text{L}^2 = 4\text{-OH-3,5-}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , синаповая кислота] [86].



Все комплексы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, элементного анализа, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ), FT-IR и PXRD (рентгенофазового анализа). Структурный анализ показывает, что комплексы **216**, **217** и **220** имеют одномерную бесконечную зигзагообразную цепную структуру, в которой одномерные цепи дополнительно связаны в трехмерную надмолекулярную структуру посредством межмолекулярных взаимодействий  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  (для комплекса **216**) или  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -взаимодействий (для комплекса **220**). Комплекс **218** представляет собой одноядерный мономер олова, имеющий двумерную плоскую надмолекулярную структуру за счет межмолекулярных взаимодействий  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ . Комплекс **219** представляет собой одномерную правостороннюю спиральную цепь, которая дополнительно соединяется с трехмерной надмолекулярной архитектурой посредством межмолекулярных  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -взаимодействий. Кроме того, цитостатическую активность комплексов **216–220** *in vitro* предварительно оценивали методом МТТ, и результаты показали, что комплексы **217**, **218** и **220** проявляют высокую цитостатическую активность. Белок-связывающие свойства комплексов **217**, **218** и **220** также были исследованы. Показано, что эти комплексы могут статически подавлять внутреннюю флуоресценцию BSA.

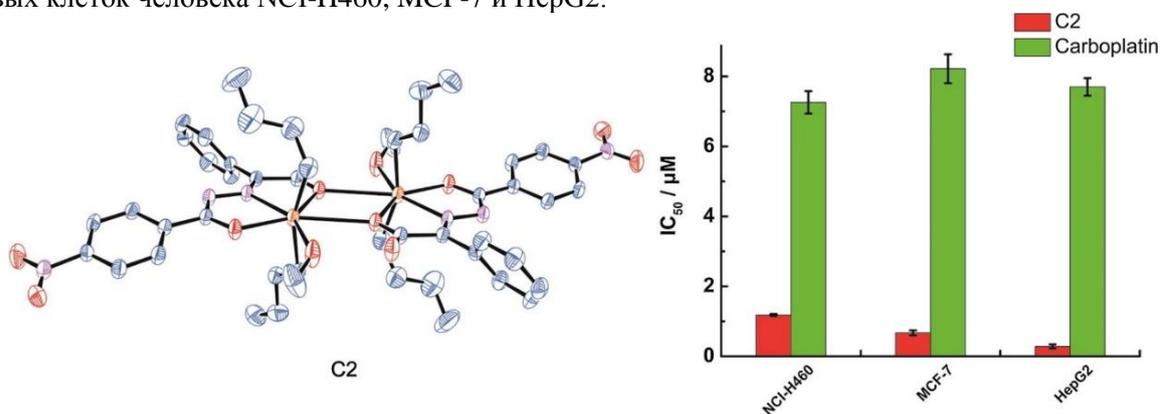
Синтезирована серия комплексов диорганолова(IV) с *O,N,O'*-хелатирующими лигандами:  $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^2)]_2 \cdot 0,25(\text{C}_6\text{H}_{14})$  (**221**),  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}^1)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$  (**222**),  $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^1)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$  (**223**),  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}^3)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$  (**224**),  $2[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^3)]_2 \cdot 4(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^3))$  (**225**),  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^3)$  (**226**),  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^1)$  (**227**),  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^4)$  (**228**) и  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^2)$  (**229**) и структурно охарактеризованы [87].



Из данных РСА следует, что метильные производные являются димерами за счет образования мостиков  $\text{Sn-O-Sn}$ , при этом атомы олова шестикоординированы. Среди биядерных производных более

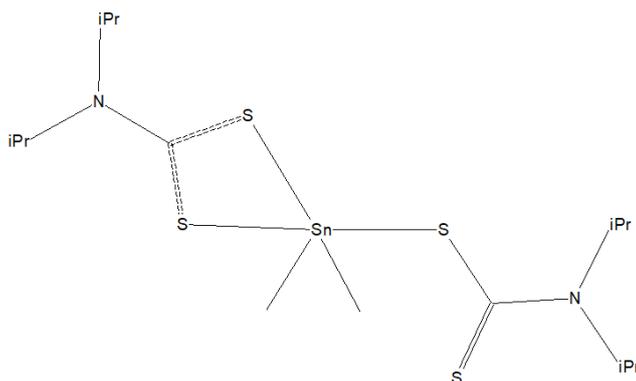
асимметричные кислородные мостики и более длинные расстояния Sn...Sn обнаружены для менее нуклеофильного фенолята. Напротив, объемные фенильные заместители предотвращают агрегацию для обоих классов лигандов и всегда приводят к моноядерным производным пятикоординированного олова. Группы *n*-Bu стерически более требовательны, чем Me, но гибки, что приводит к промежуточному поведению. Когда лиганд *O,N,O'* с фенолятом O координирует фрагмент Sn(*n*-Bu)<sub>2</sub>, возникает пограничная ситуация, когда в одном и том же кристаллическом твердом теле сосуществуют как моно-, так и биядерные комплексы. Из ЯМР <sup>119</sup>Sn спектров следует, что все соединения существуют в растворе в виде одноядерных пентакоординированных молекул.

В работе [88] описан синтез восьми оловоорганических комплексов (**230–237**), охарактеризованных элементным анализом, ИК-спектроскопией, спектрами ядерного магнитного резонанса (ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>119</sup>Sn), масс-спектроскопии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Кристаллографические данные показывают, что **230** представляет собой тетраядерный 16-членный макроциклический комплекс, **231–233** и **236** представляют собой centrosymmetric димеры дистанноксана, в середине молекулы которых имеются четырехчленные кольца Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> соответственно, **234** и **235** представляют собой моноорганоловокомплексы за счет эффект дегидроалкилирования во время реакции, при этом **237** образует одномерную цепную структуру. Цитотоксичность всех комплексов тестировали с помощью анализов 3-(4,5)-диметилтиахиазо(-z-y1)-3,5-ди-фенитетразолиумрида (МТТ) в отношении трех линий опухолевых клеток человека NCI-H460, MCF-7 и HepG2.



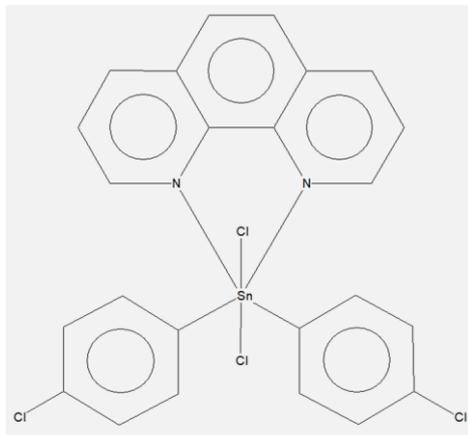
Было показано, что комплекс дибутилолова **231** является более сильным противоопухолевым средством, чем другие комплексы и карбоплатин. Исследование клеточного апоптоза **231** с высокой активностью на линиях раковых клеток HepG2 и MCF-7 было исследовано с помощью проточной цитометрии, было показано, что противоопухолевая активность **231** связана с апоптозом, но он имеет другие характеристики остановки клеточного цикла по сравнению с соединениями платины, и пролиферация ингибировалась путем блокирования клеток в S-фазе. ДНК-связывающая активность **231** была изучена с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ-видимой области, конкурентной флуоресценции, измерения вязкости и гель-электрофореза, результаты показали, что **231** может хорошо встраиваться в двойную спираль ДНК и расщеплять ДНК.

Комплекс диметилбис(диизопропилдитиокарбамато-κ<sup>2</sup>S,S')олова(IV) (**238**) синтезировали прибавлением раствора диизопропиламина и сероуглерода в этаноле с последующим прибавлением раствора дихлорида диметилолова(IV) в этаноле [89].

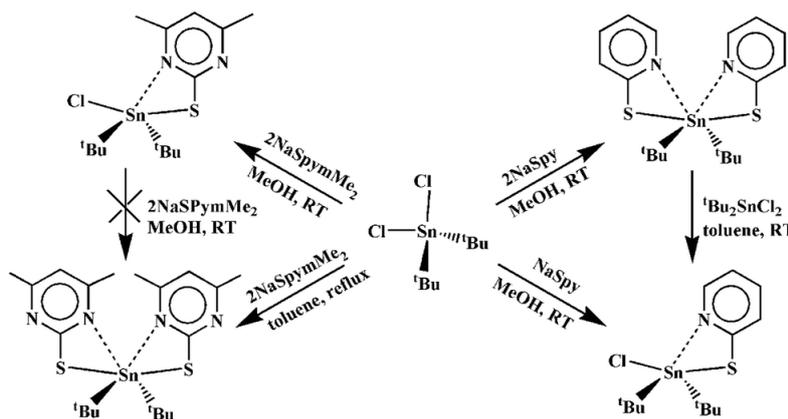


После перекристаллизации целевого продукта из смеси хлороформа и этанола (1:1 объемн.) получили бесцветные кристаллы комплекса с выходом 62 %.

Синтез и особенности строения аддукта дихлорида бис(4-хлорфенил)олова с 1,10-фенантролином исследованы в работе [90]. Показано, что нагревание эквимольных количеств исходных реагентов в 95%-ном этаноле в течение 1 часа приводит к образованию целевого продукта (**239**) с выходом 56 %.



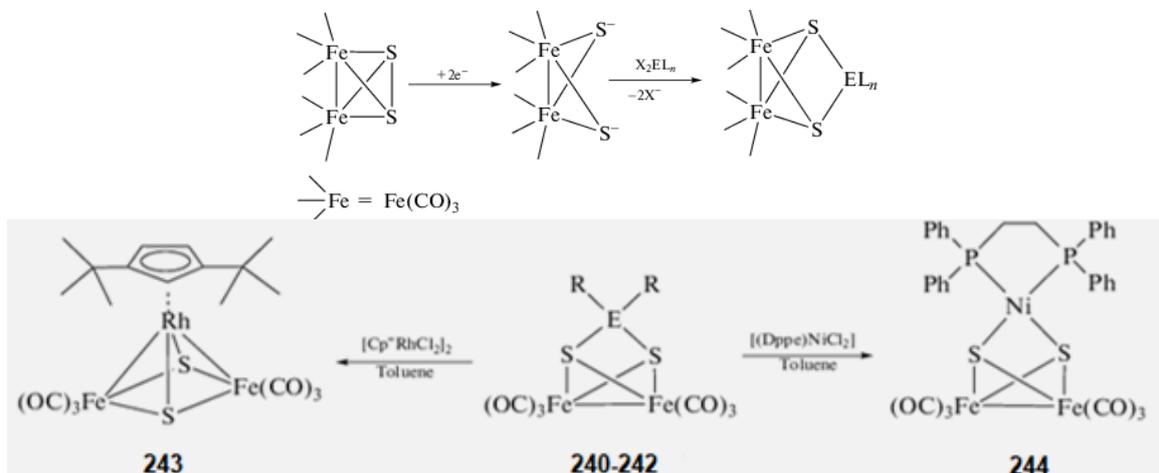
Шестикоординированный атом олова существует в искаженной октаэдрической геометрии, определяемой двумя *транс-инсо*-углеродными атомами, полученными из 4-хлорфенильных заместителей, двумя *цис*-атомами хлорида и двумя атомами азота 1,10-фенантролинового лиганда. Длины связей Sn–Cl экспериментально эквивалентны [2,4934(4) и 2,4960(4) Å], как и две связи Sn–N [2,3611(4) и 2,3659(15) Å]. Основное отклонение от идеальной октаэдрической геометрии прослеживается в остром хелатном угле N(1)SnN(2), равном 70,49(5)°, при противоположном угле Cl(1)SnCl(2), равном 105,214(15)°. По *транс*-углам наибольшее отклонение от 180° составляет 161,21(4)° для Cl(1)SnN(2). Пятичленное хелатное кольцо имеет отклонение 0,093 Å от плоскости. Воздухо- и влагостойкие комплексы ди-*трет*-бутилолова, полученные из 2-меркаптопиридина (HSpy), [tBu<sub>2</sub>Sn(Spy)<sub>2</sub>], [tBu<sub>2</sub>Sn(Cl)(Spy)] и 4,6-диметил-2-меркаптопиримидина (HSpymMe<sub>2</sub>) [tBu<sub>2</sub>Sn(Cl)(SpymMe<sub>2</sub>)], были получены и использованы для получения ромбических нанопластинок SnS методом горячего впрыска и тонких пленок методом химического осаждения из паровой фазы с помощью аэрозоля (AACVD) [91].



Комплексы охарактеризованы методами ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn) и элементного анализа, а их строение однозначно установлено методом РСА. При термолитзе этих комплексов в олеиламине (OAm) образуются нанопластины SnS. Морфологию, элементный состав, фазовую чистоту и кристаллическую структуру полученных нанопластинок, покрытых OAm, определяли с помощью электронной микроскопии (СЭМ, ТЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рXRD. Ширину запрещенной зоны нанопластинок оценивали по данным спектроскопии диффузного отражения (DRS). Обнаружено, что морфология и преимущественный рост нанопластинок значительно изменяются в зависимости от природы используемого молекулярного предшественника. Синтезированные нанопластины SnS были оценены на предмет их эффективности в каче-

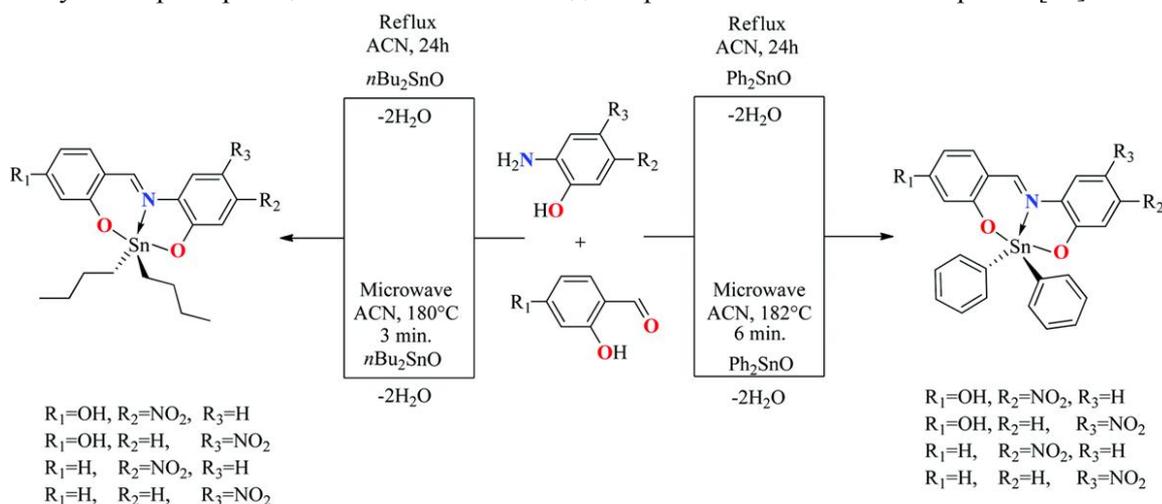
стве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (LIB). Ячейка, состоящая из SnS-электрода, может работать в течение 50 циклов.

Синтезированы биядерные комплексы  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{ER}_2)(\text{CO})_6]$  ( $\text{ER}_2 = \text{SiMe}_2$  (**240**),  $\text{SiEt}_2$  (**241**),  $\text{SnEt}_2$  (**242**)), перспективные прекурсоры гетерометаллических кластеров. Исследованы реакции этих комплексов с комплексами галогенидов переходных металлов  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$ ),  $[(\text{Dppe})\text{NiCl}_2]$  ( $\text{Dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ),  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$  и  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  [92].



В результате реакций образовались гетерометаллические кластеры  $[\text{Fe}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_6\text{Cp}^*]$  (**243**),  $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_6(\text{Dppe})]$  (**244**),  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SSnClEt}_2)(\mu\text{-SAu}(\text{PPh}_3))]_2$  (**245**),  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4, \eta^2\text{-S}_2\text{SnEt}_2)\{\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}\}_2]$  (**246**) и  $[\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_9\text{Mn}(\text{CO})_5(\mu_3\text{-S})(\mu_4\text{-S})]$  (**247**). Обнаружено, что кластер **246** превращается в **247** при фотохимической активации.

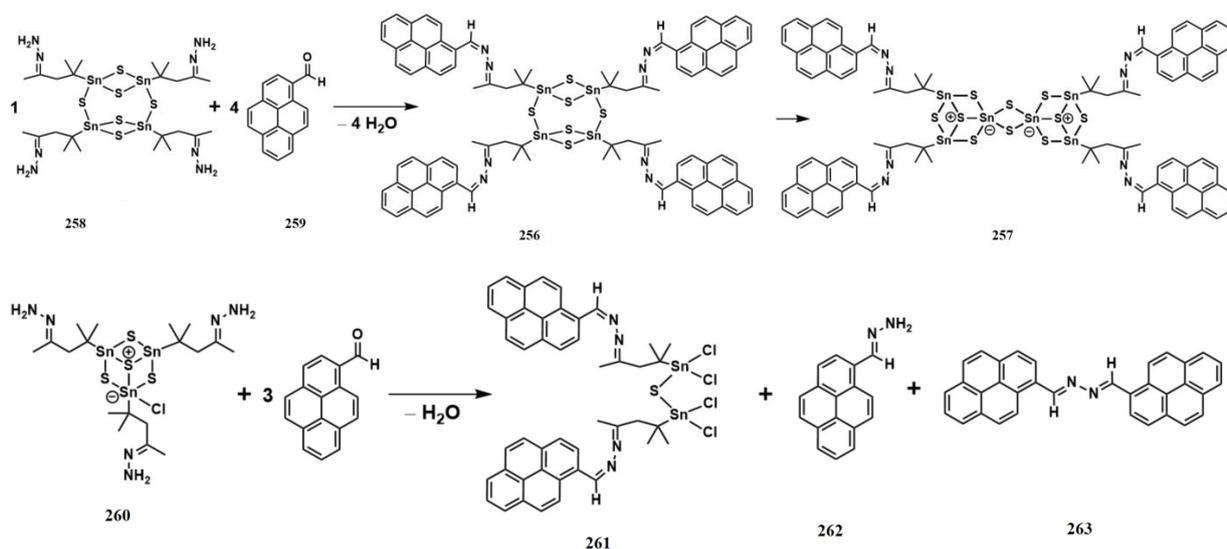
Флуоресцентная биовизуализация – отличный инструмент в клеточной биологии, и она станет мощной техникой современной медицины в качестве неинвазивной технологии визуализации, позволяющей различать опухолевые и нормальные клетки. Одним из различий между нормальными и раковыми клетками является внутриклеточный pH. Следовательно, требуется разработка и синтез pH-чувствительных флуоресцентных материалов. Оловоорганические основания Шиффа показали галофлуорохромное поведение в растворе. Их синтез с помощью микроволн показал лучшее время реакции и химический выход по сравнению с обычным нагревом [93].



Все соединения были полностью охарактеризованы спектроскопическими и спектрометрическими методами. Исследование галофлуорохромизма показало, что некоторые молекулы в кислых средах имеют максимальную интенсивность люминесценции за счет протонирования. Все флуоресцентные комплексы олова показали окрашивание клеток гепатоцитов и клеток MCF-7 с помощью конфокальной микроскопии.

В работе [94] описан синтез двух кластеров, функционализированных пиреном,  $[(\text{RpyrSn})_4\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**256**) и  $[(\text{RpyrSn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot n \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**257**) ( $\text{Rpyr} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}$ -

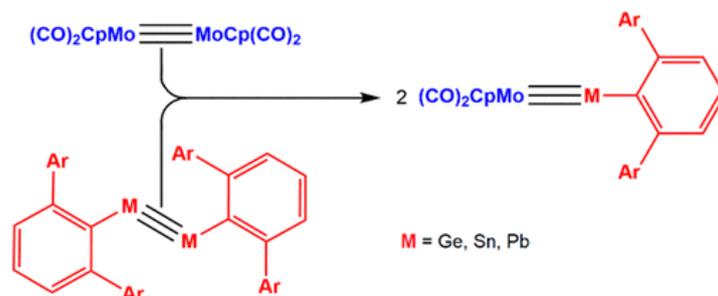
NC(H)C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>), которые образуются в реакциях оловоорганического сульфидного кластера [(RNSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**258**) (RN = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(Me)N-NH<sub>2</sub>) с известным флуоресцентным красителем 1-пиренкарбоксальдегидом (**259**). Напротив, реакции с использованием оловоорганического сульфидного кластера с другой структурой ядра, [(RNSn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**260**), приводят к образованию небольших молекулярных фрагментов, [(R<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn)<sub>2</sub>S] (**261**), (пирен-1-илметил)гидразина (**262**) и 1,2-бис(пирен-1-илметил)гидразина (**263**).



Помимо синтеза и структуры новых соединений сообщается о влиянии неорганического ядра на оптические свойства красителя, которое было проанализировано на примере соединения **257** с помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Этот кластер также использовался для изучения возможности таких нелетучих кластеров для осаждения на металлическую поверхность в условиях вакуума.

О синтезе, строении и биологической активности диорганолово-2-(2-(4-метоксибензоил)гидразино)-3-фенилпропановых карбоксилатных комплексов  $\{[p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{O})\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{PhCH}_2)\text{COO}](n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{OH})\}$  (**264**) и  $\{[p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{O})\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{PhCH}_2)\text{COO}](\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{OH})\}$  (**265**) сообщалось в работе [95]. Комплексы охарактеризованы с помощью ИК-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>119</sup>Sn ЯМР-спектров, HRMS, анализа термостабильности и PCA.

Реакция молибден-молибденового димера с тройной связью (CO)<sub>2</sub>CpMo≡MoCp(CO)<sub>2</sub> (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) с диметаллидами с тройной связью Ar<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>MMAr<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub> или Ar<sup>i</sup>Pr<sub>6</sub>MMAr<sup>i</sup>Pr<sub>6</sub> (Ar<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2),6-Pr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>, Ar<sup>i</sup>Pr<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Pr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>; M = Ge, Sn или Pb) в мягких условиях (80 °C) с получением Ar<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>M≡MoCp(CO)<sub>2</sub> или Ar<sup>i</sup>Pr<sub>6</sub>M≡MoCp(CO)<sub>2</sub> с выходом от среднего до отличного [96].

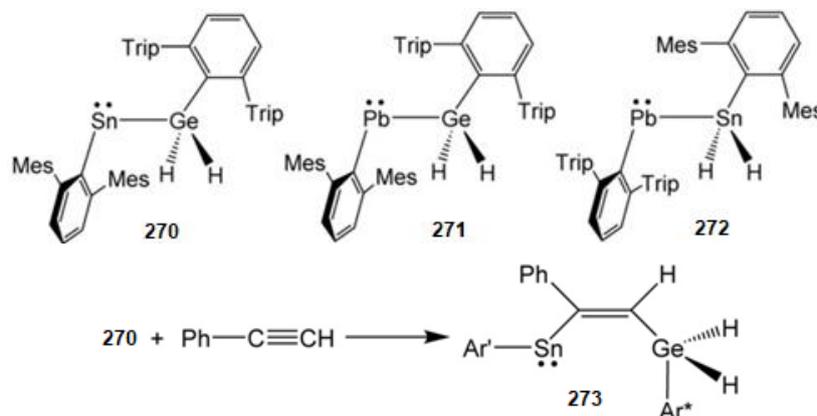


Реакции представляют собой первые выделяемые продукты метатезиса двух тройных связей металл – металл. Аналогичные обменные реакции с одинарной связью (CO)<sub>3</sub>CpMo–MoCp(CO)<sub>3</sub> дали ArM–MoCp(CO)<sub>3</sub> (Ar = Ar<sup>i</sup>Pr<sub>4</sub> или Ar<sup>i</sup>Pr<sub>6</sub>; M = Sn или Pb). Продукты охарактеризованы методами ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn или <sup>207</sup>Pb), электронной, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Четыре новых оловоорганических соединения, полученных из 4-(диэтиламино)салицилового альдегида и L-тирозина, R<sub>2</sub>Sn[2-O-4-Et<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=NCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-4)COO] (R = Me (**266**),

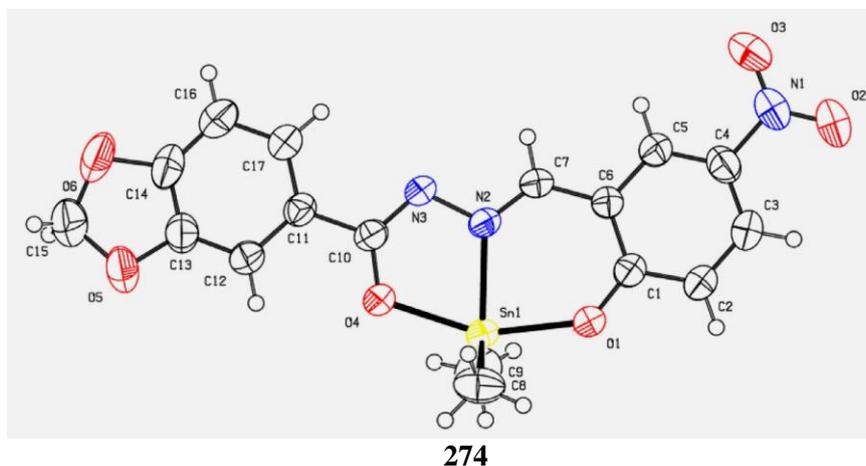
Et (267), Cy (268), Ph (269)), синтезированы одnoreакторной реакцией L-тирозина, 4-(диэтиламино)салицилового альдегида и дихлорида олова в присутствии триэтиламина и охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА [97]. Рентгеноструктурный анализ соединений 266–269 показал, что атомы олова в комплексах имеют сильно искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию с монодентатным карбоксилатным атомом кислорода и фенольным атомом кислорода, занимающим аксиальные позиции. Межмолекулярные водородные связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и слабые взаимодействия  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  связывают молекулы в одномерную надмолекулярную цепь. Результаты биоанализа показали, что 266–269 обладают умеренной антибактериальной активностью в отношении *Escherichia coli*, а определение флуоресценции показывает, что комплексы могут быть исследованы на предмет потенциальных люминесцентных материалов.

Фенилацетилен реагирует с дигидами  $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-SnAr}'$  (270),  $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-PbAr}'$  (271) и  $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-PbAr}^*$  (272) при комнатной температуре в региоселективной и стереоселективной реакции [98].



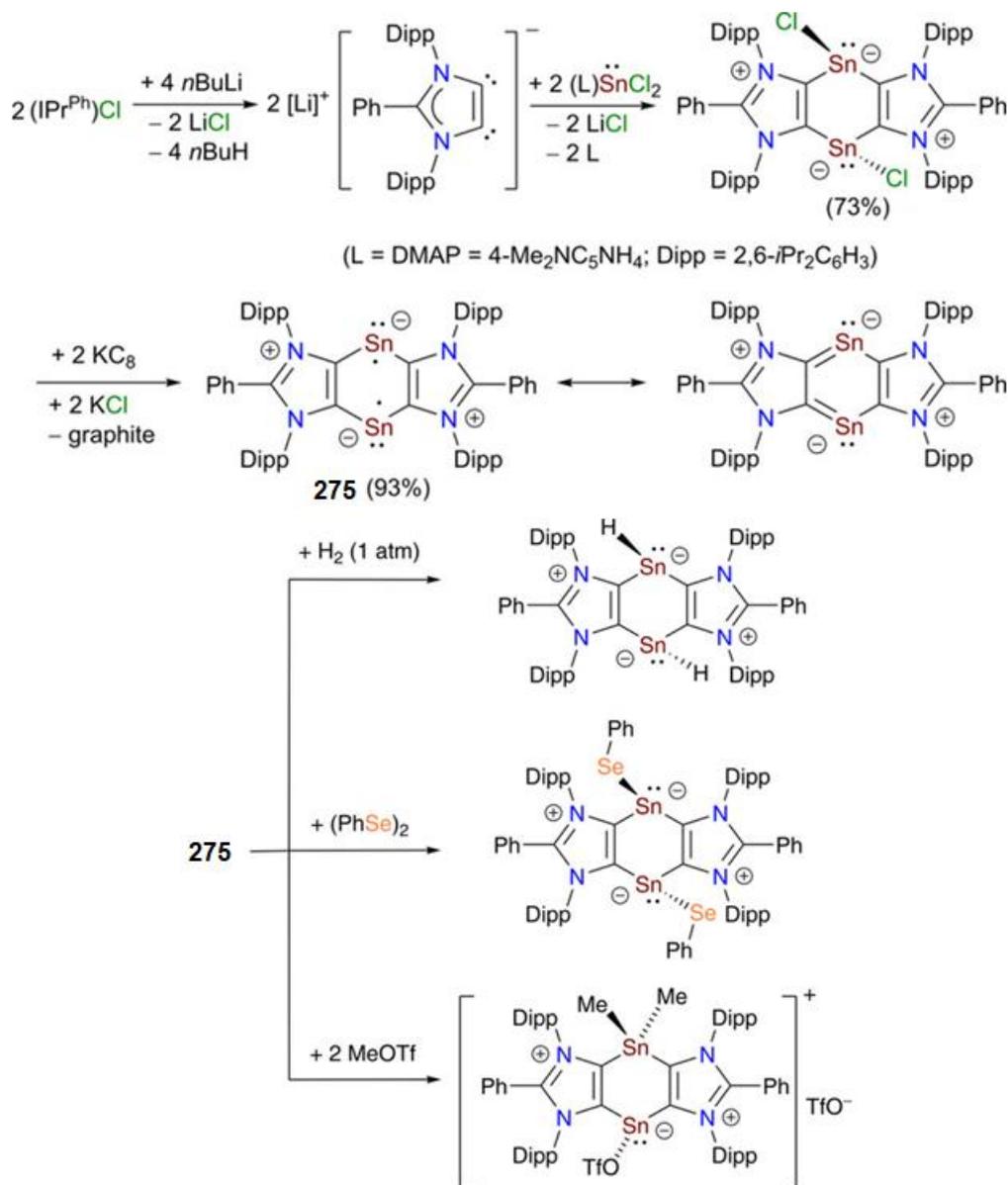
Наибольшая реакционная способность обнаружена у станилена, который реагирует сразу же при добавлении одного эквивалента алкина. Однако плумбилены присоединяются к алкину только в реакции с избытком фенилацетилена. Продукт присоединения гермилплумбилена реагирует со вторым эквивалентом алкина, при этом был выделен продукт  $\text{CH}$ -активации, димерный ацетилд свинца. В случае станилплумбилена продукт *транс*-присоединения был охарактеризован как кинетически контролируемый продукт, который изомеризуется при комнатной температуре с образованием продукта *цис*-присоединения, стабилизируемый за счет внутримолекулярного взаимодействия  $\text{Sn}-\text{H}-\text{Pb}$ . Химические сдвиги ЯМР олефинов были исследованы с использованием двух- и четырехкомпонентных релятивистских расчетов DFT, поскольку спинорбитальные эффекты могут быть большими.

С целью расширения роли оловоорганических комплексов в ингибировании роста раковых клеток и взаимодействии с различными белками-мишенями синтезирована серия оловоорганических соединений на основе оснований Шиффа (аналогов бензилиденбензогидраза) [99].



Выяснение структуры соединений было проведено с помощью спектроскопических исследований, показывающих тридентатную природу (NOO) лигандов с основанием Шиффа, имеющих пентакоординированную геометрию вокруг центрального металлического олова. Рентгеноструктурное исследование комплекса ( $\text{Me}_2\text{SnL}_2$ ) выявило искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию ( $\text{SnO}_2\text{NC}_2$ ). Цитотоксическую активность соединений тестировали в отношении линий раковых клеток человека A549, Hela, MCF7 и линии нормальных клеток L6 с использованием анализа МТТ. Соединения  $\text{Ph}_2\text{SnL}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{SnL}_3$  и  $\text{Bu}_2\text{SnL}_4$  оказались наиболее активными в отношении тестируемых клеточных линий, имеющих значение  $\text{IC}_{50}$  22,909–32,303 мкМ.

Первый бирадикал  $\text{Sn}^{\text{I}}$   $[(\text{ADCPh})\text{Sn}]_2$  (**275**) на основе анионного дикарбенового каркаса  $(\text{ADC}^{\text{Ph}})\{\text{CN}(\text{Dipp})\}_2\text{CPh}$ ;  $\text{Dipp}=2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) был выделен в виде зеленого кристаллического твердого вещества путем восстановления  $\text{KC}_8$  соответствующего бис-хлорстаннилена  $[(\text{ADC}^{\text{Ph}})\text{SnCl}]_2$  [100].

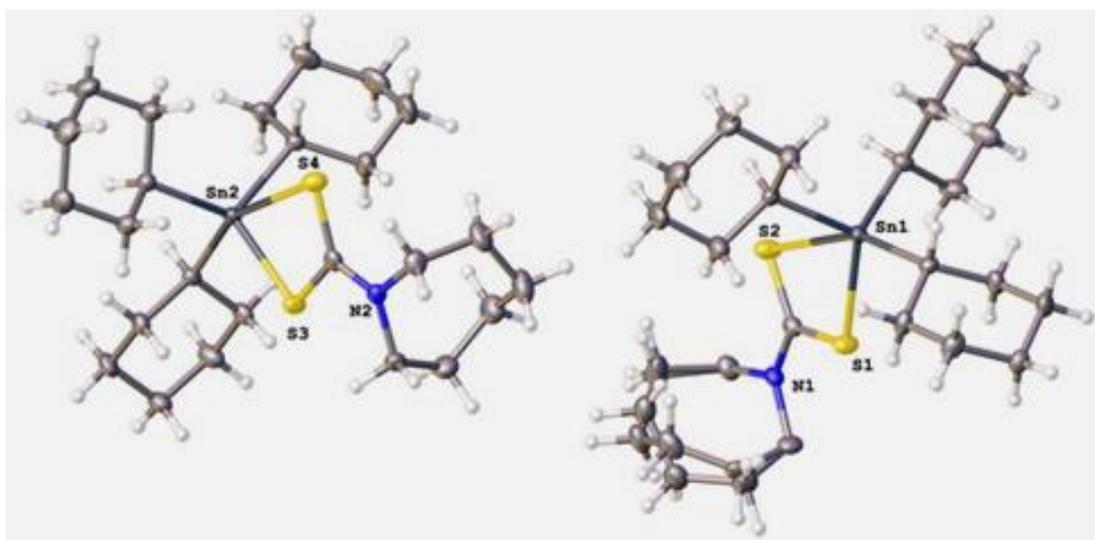


Шестичленное  $\text{C}_4\text{Sn}_2$ -кольцо **275**, содержащее шесть  $\pi$ -электронов, показывает диатропный кольцевой ток, поэтому **275** также можно рассматривать как первое производное 1,4-дистаннабензола. Расчеты DFT предполагают синглетное (OS) основное состояние с открытой оболочкой **275** с удивительно малой энергетической щелью синглет – триплет ( $\Delta E_{\text{OS-T}}=4,4$  ккал моль<sup>-1</sup>), что согласуется с CASSCF ( $\Delta E_{\text{S-T}}=6,6$  ккал моль<sup>-1</sup>) и бирадикального ха-

рактера  $y=37\%$ ) расчетов. Диорадикал **275** расщепляет  $H_2$  при комнатной температуре с образованием *бис*-гидридоостаннилена  $[(ADC^{Ph})SnH]_2$ . Реакционная способность **275** была изучена также на примере реакций с  $PhSeSePh$  и  $MeOTf$ .

О синтезе и особенностях строения карбоксилатов диалкилолова(IV), полученных из производных диалкилолова(IV) и карбоновой кислоты при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 и 1:2 сообщается в работе [101]. В первых двух мооядерных бензоатах диалкилолова с косо-трапециевидной бипирамидой типа  $[R_2Sn(LH)_2]$  ( $R = n-Bu$ ,  $L = C_{14}H_{11}N_2O_3$ ;  $R = PhCH_2$ ,  $L = C_{13}H_8BrN_2O_3$ ) алкильные лиганды находятся в псевдоаксиальных положениях, а атомы O из двух асимметрично координированных бидентатных карбоксилатных лигандов находятся в экваториальных положениях. В отличие от *дibuтилбис*{(E)-2-гидрокси-5-[(3-метилфенил)диазенил]бензоато}олова(IV)  $[Sn(C_4H_9)_2(C_{14}H_{11}N_2O_3)_2] \cdot 0.5C_6H_{12}$  (**276**) и *дибензилбис*{(E)-5-[(4-бромфенил)диазенил]-2-гидроксибензоато}олова(IV)  $[Sn(C_7H_7)_2(C_{13}H_8BrN_2O_3)_2]$  (**277**), дисольват *аквадибензилбис*{(E)-[(Z)-4-гидроксипент-3-ен-2-илиден]амино}бензоато}олова(IV) с бензолом  $[Sn(C_7H_7)_2(C_{12}H_{12}NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2C_6H_6$  (**278**) имеет дополнительный лиганд ( $H_2O$ ), вследствие чего атом олова имеет искаженную пятиугольную бипирамидальную координационную геометрию, в которой карбоксилатные группы более симметрично координированы с атомом Sn, чем в (**276**) и (**277**). Тетраядерные *бис*(дикарбоксилатотetraорганодистанноксаны)  $\{[R_2Sn(LH)_2O]\}_2$  (солюват *октабутилтетраakis*{ $\mu$ -(E)-4-[(4-гидрокси-3,5-диметилфенил)диазенил]бензоато}ди- $\mu^3$ -оксидотетраолова с этанолом  $[Sn_4(C_4H_9)_8(C_{15}H_{13}N_2O_3)_4O_2] \cdot 2C_2H_5OH$  (**279**) и *октабутилтетраakis*{(E)-3-[(2-гидроксибензилиден)амино]пропаноато}ди- $\mu^3$ -оксидотетраолово  $Sn_4(C_4H_9)_8(C_{10}H_{10}NO_3)_4O_2$  (**280**)) содержат ядро  $Sn_4O_2$  с четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами и двумя алкильными лигандами при каждом атоме олова. Супрамолекулярные структуры, возникающие при рассмотрении вторичных взаимодействий  $Sn \cdots O$  и/или классических водородных связей, включают дискретные молекулы для **280**, centrosymmetric димеры для **276**, вытянутые цепи для **277**, **278** и листы для **279**.

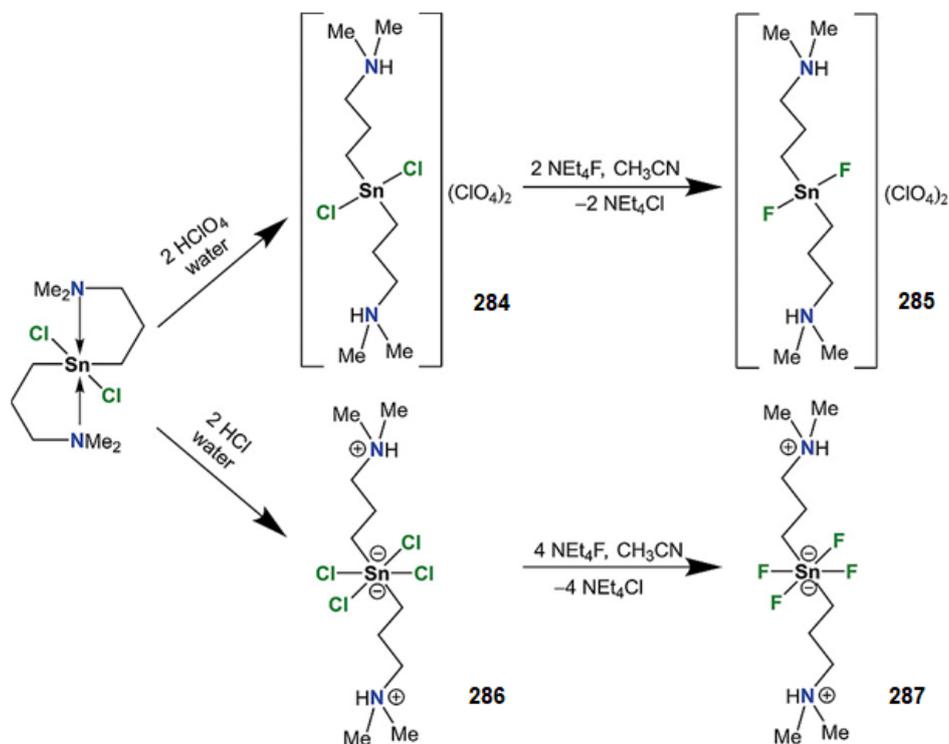
О синтезе и характеристиках первых оловоорганических комплексов с циклическими семи-членными дитиокарбаматными лигандами: азепан-1-карбодитиоата и гомопиперазин-1,4-бискарбодитиоата с двумя различными оловоорганическими соединениями (ди-*n*-бутилолово и трициклогексиллово):  $(C_4H_9)_2Sn\{S_2CN(CH_2)_6\}_2$  (**281**),  $(C_6H_{11})_3Sn\{S_2CN(CH_2)_6\}$  (**282**) и  $[(C_6H_{11})_3Sn]_2(\mu-S_2CN(C_5H_{10})NCS_2)$  (**283**) сообщается в [102]. Соединения **281–283** устойчивы на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворе и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и многоядерной ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) спектроскопии. Их молекулярные структуры были однозначно установлены рентгеноструктурными исследованиями монокристаллов. Геометрическое расположение вокруг атома олова может быть описано как искаженный октаэдр для **281** и искаженная тригональная бипирамида для **282** и **283**.



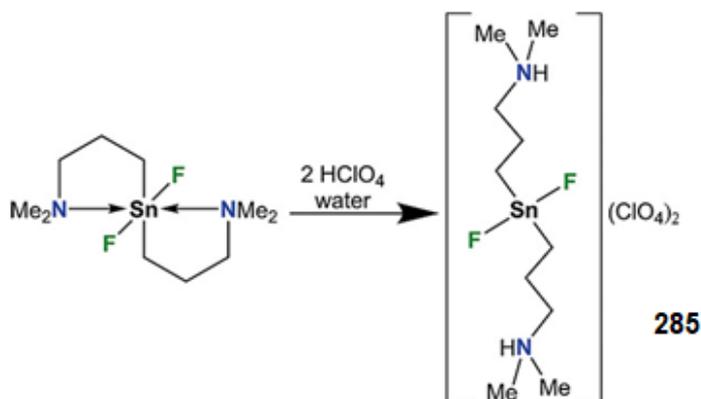
Режим координации для обоих лигандов считается асимметричным бидентатным, как это наблюдается в других оловоорганических(IV) дитиокарбаматах. Кроме того, в кристаллах **282** и **283** не проявляется межмолекулярных вторичных взаимодействий, а в **281** присутствуют межмолеку-

лярные взаимодействия между атомом олова и серы соседних молекул, что приводит к зигзагообразной полимерной структуре.

В работе [103] сообщается о синтезе водорастворимых оловоорганических соединений  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\}_2\text{SnX}_2]\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{ClO}_4$  **284**;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Y} = \text{ClO}_4$  **285**) и  $[\text{Me}_2(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  **286**;  $\text{X} = \text{F}$  **287**).

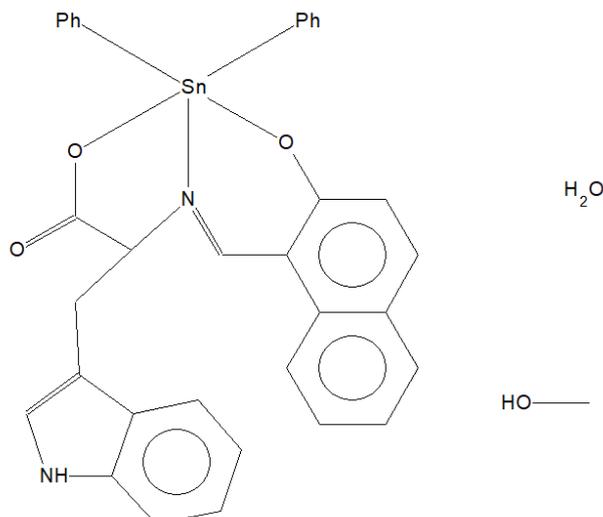


Соединение **285** было также синтезировано с количественным выходом по реакции  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{SnF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с двумя молярными экв.  $\text{HClO}_4$ .



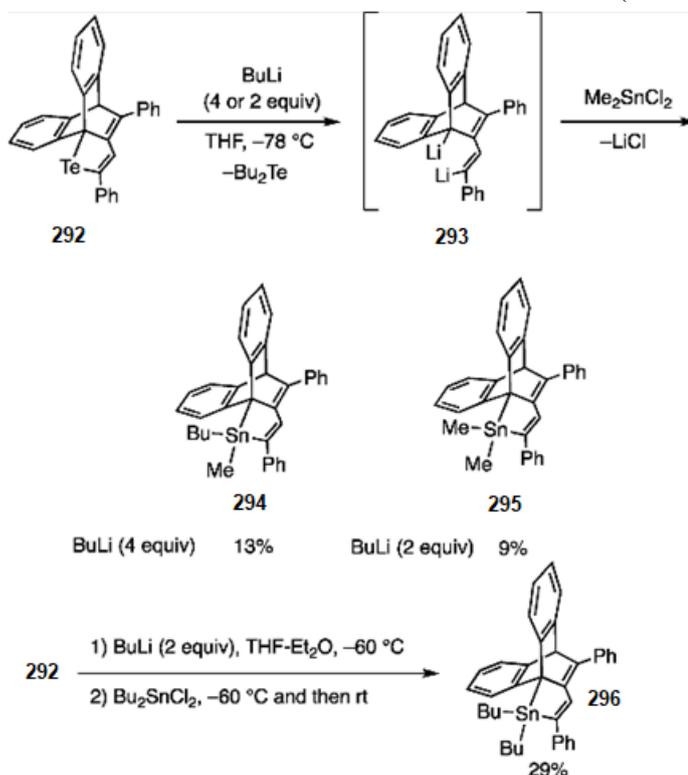
Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , а в случае соединений **284**, **286** и **287** – методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Реакцию соединения **285** с анионами фтора в воде исследовали методом спектроскопии ЯМР.

В работе [104] сообщается о синтезе четырех люминесцентных оловоорганических соединений **288–291**, полученных с помощью ультразвукового синтеза за короткое время (~20 мин) и с хорошими выходами (> 95 %) из аминокислотных оснований Шиффа ( $\text{Naph-Trp-SnPh}_2$  **288**,  $\text{Naph-Trp-SnBu}_2$  **289**,  $\text{Naph-Trp-SnPh}_2$  **290**,  $\text{Naph-Phe-SnPh}_2$  **291**). Предложенная молекулярная структура на основании данных ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) подтверждена рентгеноструктурным исследованием соединения **288**, в котором атом олова имеет тригонально-бипирамидальную координацию.



Люминесцентные матрицы из фиброина шелка (SF **288–291**) изготавливали из оловоорганических соединений методом лиофильной сушки. Фотофизические свойства оловоорганических соединений и каркасов были получены в твердом состоянии, для которых наблюдали батохромное поведение производных тирозина, что позволяет предположить, что тирозин вызывает надмолекулярные взаимодействия через группу  $-OH$ , которые изменяют флуоресцентные свойства. Каркасы **288–291** были охарактеризованы с помощью FTIR, XDR, TG/DTG и SEM-анализа. Кроме того, цитотоксический анализ SF **288** демонстрирует высокую клеточную жизнеспособность, что может быть использовано в качестве каркаса в тканевой инженерии.

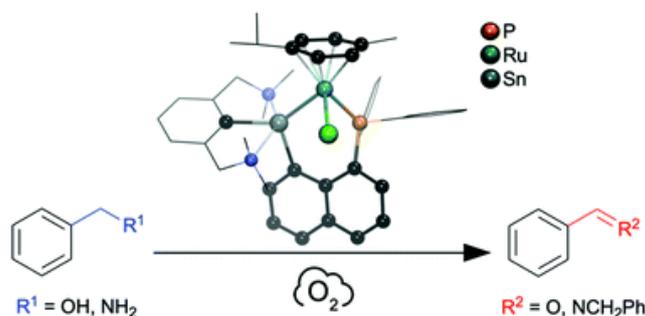
Производные 1-(диалкилстаннил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиена синтезированы реакцией дилитиевой соли, полученной обработкой соответствующего производного теллура бутиллитием, с  $R_2SnCl_2$  ( $R = Me, Bu$ ) [105]. При использовании  $Me_2SnCl_2$  наблюдался обмен  $Me-Bu$  ( $Bu$  переходил от  $BuLi$ ).



Диметил-, бутилметил- и дибутилстаннилпроизводные проявляют слабую флуоресценцию в растворе и твердом состоянии. Производное дибутилстаннилла реагировало с  $BuLi$  в ТГФ с образованием пентаорганостанната, который был охарактеризован с помощью  $^{119}Sn$  ЯМР и УФ-видимой спектроскопии. Оптические свойства комплексов были проанализированы с помощью расчетов TD-DFT. Пер-

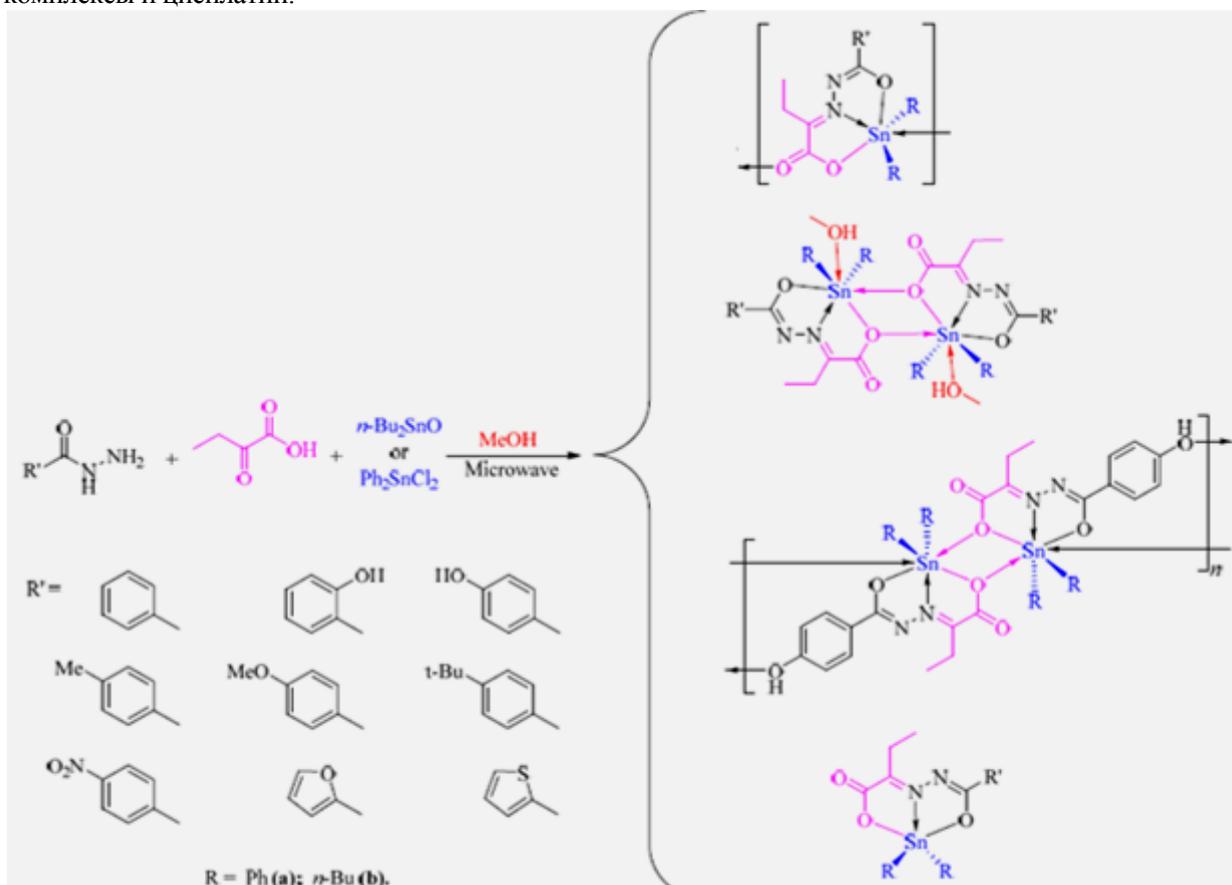
вое возбуждение диалкилстаннильных производных отнесено к  $\pi$ - $\pi^*$ -возбуждению и предложен интэркомбинационный переход из релаксированного состояния S1 в триплетное состояние. Расчеты показывают, что темно-красная окраска пентаорганостанната обусловлена возбуждением гипервалентных связей Sn–C ( $\sigma$ ) на  $\pi^*$ -орбиталь 1,4-дифенил-1,3-бутадиенового фрагмента.

Стабильный ионный  $\kappa^2$ Sn,P-координированный комплекс Ru (**297**) проявляет превосходную каталитическую активность в аэробном окислении бензиламина и бензилового спирта [106].



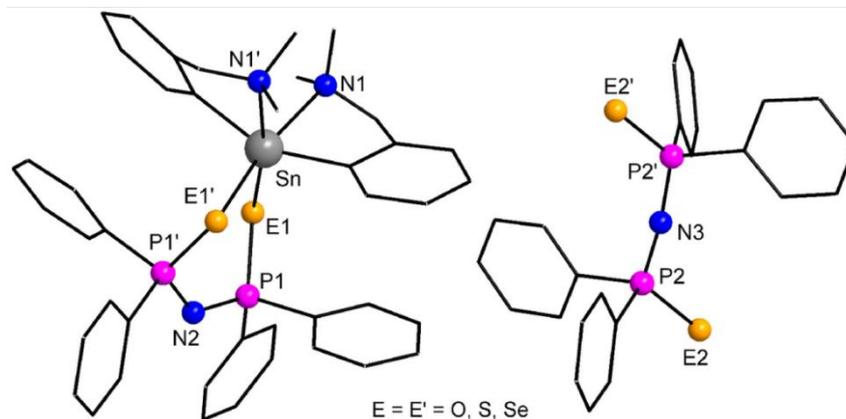
Этот комплекс стабилизирован станилен-фосфиновым перизамещенным нафталиновым лигандом, который может действовать либо как восстановитель для комплекса Ru(III), либо как  $\kappa^2$ Sn,P-хелатирующий лиганд для соединений Ru(II).

Под действием микроволнового излучения в результате взаимодействия ароилгидразина, 2-кетомасляной кислоты и соответствующего производного диорганололова была получена серия ароилгидразон-диорганололовых комплексов [107]. Полученные комплексы охарактеризованы инфракрасной спектроскопией, спектроскопией ядерного магнитного резонанса  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , масс-спектроскопией высокого разрешения, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом. Противораковую активность комплексов *in vitro* оценивали с помощью анализа ССК-8 на раковых клетках человека HepG2, NCI-H460 и MCF-7. Толильное производное дибутилолова ( $R' = p\text{-Tol}$ ,  $R = n\text{-Bu}$ ) проявляло более выраженную противораковую активность в отношении клеток MCF-7, чем другие комплексы и цисплатин.



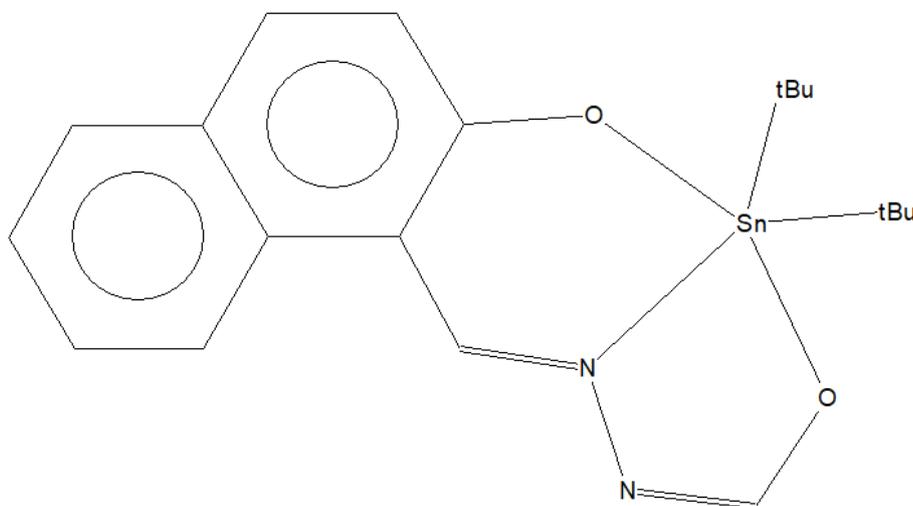
Результаты анализа электрофореза в одноклеточном геле показали, что указанный комплекс индуцирует повреждение ДНК.

Соединения олова  $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{R})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}][(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$   $[\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{E} = \text{O}$  (**298**),  $\text{S}$  (**299**),  $\text{Se}$  (**300**) и  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ,  $\text{E} = \text{O}$  (**301**),  $\text{S}$  (**302**),  $\text{Se}$  (**303**)] получали по реакциям солевого метатезиса между  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{R})\text{SnCl}_2$  и калиевой солью соответствующей тетраорганохалькогеноимидодифосфиновой кислоты в молярном соотношении 1:2 [108].



Исследования многоядерного ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{77}\text{Se}$ , где это применимо) показали эквивалентность групп  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$  в **298–300** и неэквивалентных фосфорорганических лигандов в **298–303**. Соединения ведут себя как 1:1 электролиты в растворе, с катионами  $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{R})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$  и анионами  $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$ . Рентгеноструктурные исследования монокристаллов выявили ионную структуру для **299** и **300**. Октаэдрическое координационное окружение олова реализуется двумя  $\text{C}, \text{N}$ -координированными группами  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\kappa^2\text{-E}, \text{E}'$ -хелатирующим фосфорорганическим  $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$  анионным лигандом.

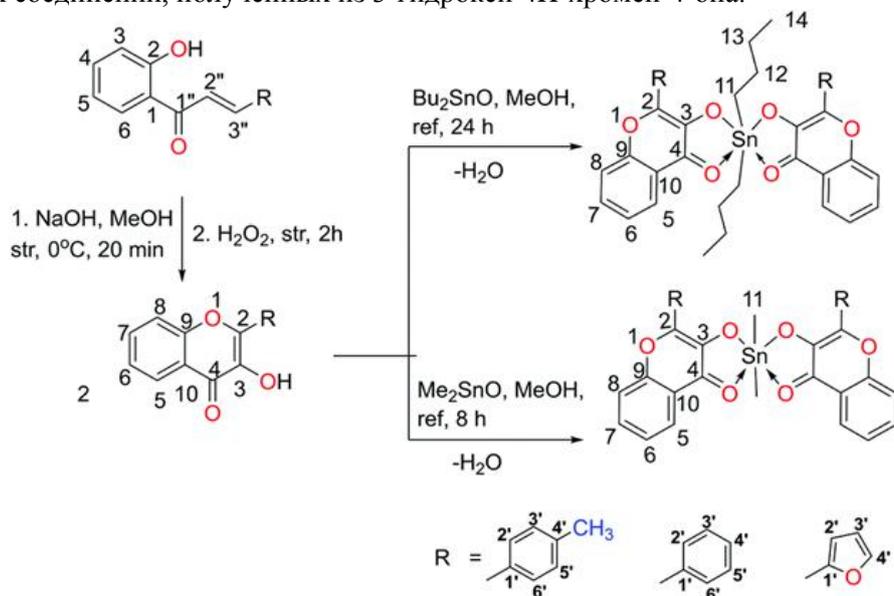
Реакцией лиганда  $\text{N}'$ -(2-гидрокси-нафталин-1-ил)метиленаформогидразида ( $\text{H}_2\text{L}$ ) с дихлоридами диалкилолова(IV)  $[\text{R}_2\text{SnCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{tert-Bu}$ )] в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  получены производные четырехвалентного олова [109]. Лиганд и комплексы были охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР-спектроскопии. Спектроскопические данные предполагают координацию лиганда с фрагментами диорганололова(IV) через атомы кислорода и азота и пять координированных центров олова. Молекулярные структуры лиганда ( $\text{H}_2\text{L}$ ) и комплексов олова подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Твердофазная структура лиганда показала, что он находится в амидоформе, тогда как рентгеноструктурный анализ комплексов выявил двухосновную тридентатную природу лиганда и монометаллическую природу комплексов.



В комплексах атом Sn находится в искаженной пятикоординатной квадратно-пирамидальной геометрии. Диаграммы упаковки показывают важную роль взаимодействий H...H, одинарной связи H...π и O...H в формировании надмолекулярной сборки. Антибактериальный потенциал всех соединений исследовали в отношении двух грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*) и четырех штаммов грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*) с использованием имипенема в качестве стандартного препарата.

В работе [110] описан синтез и характеристики устойчивого на воздухе комплекса олова(IV)  $[\text{Me}_2\text{Sn}\{2\text{-SeC}_5\text{H}_2(\text{Me-4,6})_2\text{N}\}_2]$  (**304**), охарактеризованного с помощью ЯМР, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа, и использованного в качестве единственного источника молекулярного предшественника (SSP) для получения ромбических наноллистов SnSe. Кристаллическую структуру, фазовую чистоту, морфологию и ширину запрещенной зоны наноллистов исследовали методами pXRD, EDS, электронной микроскопии и спектроскопии диффузного отражения соответственно. Обнаружено, что преимущественная ориентация плоскостей и морфология наноллистов зависят от условий реакции. Ширина запрещенной зоны наноллистов была смещена в синий цвет по отношению к объемной запрещенной зоне материала. Синтезированные наноллисты SnSe использовались в качестве анодного материала в литий-ионных батареях (LIB).

В работе [111] описаны синтез, характеристики и сенсорное применение водостойких оловоорганических соединений, полученных из 3-гидрокси-4Н-хромен-4-она.



Все синтезированные оловоорганические соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, многоядерной ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>119</sup>Sn) спектроскопии, УФ-видимой, флуоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. дифракция. Сигнал ЯМР <sup>119</sup>Sn соединений в диапазоне δ от -144,92 до -190,68 м. д. указывает на образование гексакоординированных оловоорганических соединений. Спектроскопические и монокристаллические рентгеноструктурные исследования подтвердили образование соединений типа [L<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub>] (где L – бидентатный лиганд, R – алкильная группа) с «косо-трапециевидно-бипирамидальной» геометрией. Кроме того, расчеты DFT соединений на основе базиса DGDZVP полностью подтвердили стабильность структур, в которых две короткие связи Sn–O(C–O) принимают *цис*-положение, а не *транс*-положение. Было обнаружено, что соединения флуоресцируют и проявляют усиление излучения, вызванное агрегацией, в смесях MeOH/H<sub>2</sub>O, что было подтверждено анализом HRTEM.

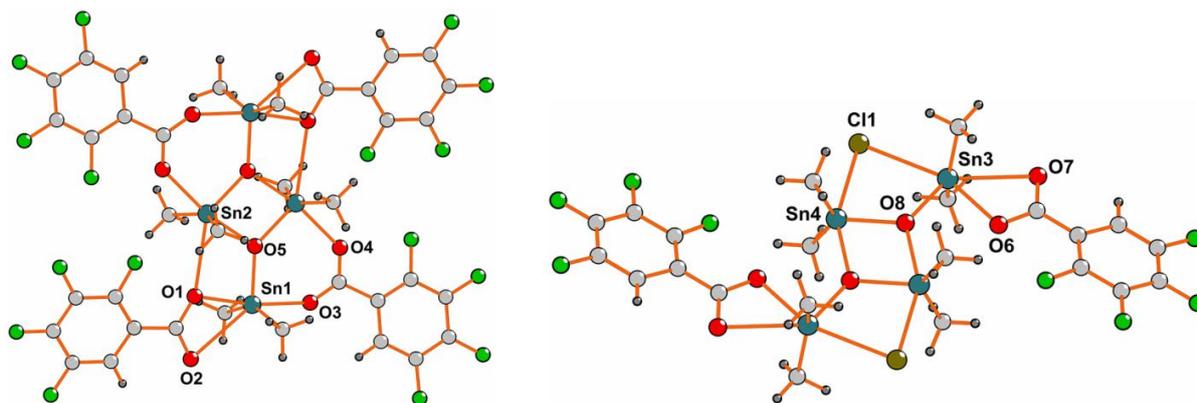
Дихлорид *бис*(4-хлорфенил)олова (**305**) получали по реакции перераспределения лигандов нагреванием смеси эквимольных количеств тетраарилолова и тетрахлорида олова при 200–220 °C в течение 3 часов с выходом 67 % [112]. Атомы олова в **305** имеют искаженную тетраэдрическую геометрию, определяемую набором лигандов C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. В то время как длины связей Sn–Cl отличаются [2,3341(6) Å и 2,3432(6) Å], расстояния Sn–C эквивалентны [2,108(4) Å и

2,111(3) Å]. Минимальный и максимальный углы, образуемые при атоме олова ( $102,99(8)^\circ$  и  $125,29(11)^\circ$ ), согласуются со стерическими затруднениями, вызванными 4-хлорфенильными заместителями.

Смешиванием спиртовых растворов дихлорида ди(4-хлорфенил)олова и оксида трифениларсина (1:2 мольн.) с последующей перекристаллизацией выпавшего осадка из метанола получили с выходом 67 % аддукт (1:2) (**306**), в котором атом олова координируется двумя атомами хлора, двумя атомами кислорода молекул  $\text{Ph}_3\text{AsO}$  и двумя атомами ипсо-углерода 4-хлорфенильных групп [113]. Набор лигандов *транс*- $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$  определяет приблизительную октаэдрическую геометрию. Угол  $\text{SnOAs}$  составляет  $147,48(8)^\circ$ , длины связей  $\text{Sn}-\text{Cl}$ ,  $\text{Sn}-\text{O}$  и  $\text{Sn}-\text{C}$  составляют 2,5321(4), 2,1530(13) и 2,1513(18) Å соответственно.

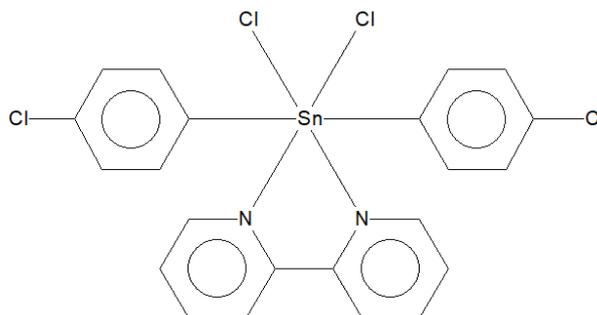
В кристалле дихлорида ди(*пара*-толил)олова атомы олова (**307**) имеют тетраэдрическую геометрию [ $\text{ClSnCl}$   $104,55(4)^\circ$ ,  $\text{CSnC}$   $122,12(13)^\circ$ ], длины связей  $\text{Sn}-\text{Cl}$  экспериментально различны [2,3362(8) Å и 2,3413(8) Å], тогда как расстояния  $\text{Sn}-\text{C}$  эквивалентны [2,112(3) Å и 2,114(3) Å] [114], что близко соответствует отмеченным для  $(4-\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$  [112].

В кристалле продукта, полученного из 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты, этоксида натрия, дихлорида диметилолова и бензола при нагревании в течение 4 ч присутствуют две разные молекулярные конфигурации. Оба представляют собой четырехъядерные centrosymmetric димерные комплексы, содержащие центральное четырехчленное кольцо  $\text{Sn}_2\text{O}_2$  [115]. Различие между двумя модификациями состоит в том, что в первой атомы олова связаны мостиком с двумя карбоксилатными лигандами, а в другой мостиком из двух атомов Cl.



Для Sn(1) две метильные группы и атом  $\mu_3\text{-O}$  занимают экваториальную плоскость, а два атома кислорода карбоксилатных лигандов – в аксиальном положении. Аксиальный угол  $\text{OSnO}$  составляет  $170,8(3)^\circ$ , длины связей  $\text{Sn}-\text{O}$  изменяются в интервале 2,012(8)–2,253(9) Å. Поскольку каждый металлический центр Sn(IV) показывает индивидуальную координацию, геометрические параметры находятся в ожидаемых диапазонах для родственных структур [50].

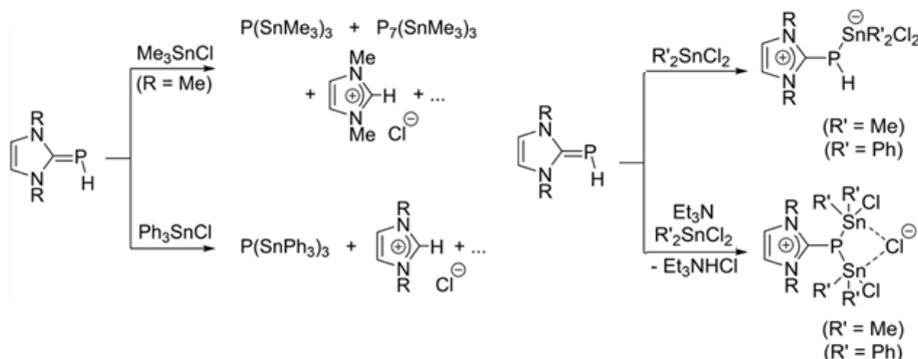
Смешением спиртовых растворов эквимольных количеств дихлорида  $(4\text{-хлорфенил})_2\text{SnCl}_2$  и 2,2'-бипиридила с последующей перекристаллизацией бесцветного осадка из метанола получен аддукт (1:1) (**308**) с выходом 60 %, в котором атом олова координирован двумя атомами хлорида [ $\text{Sn}-\text{Cl}$  2,4772(6), 2,5285(6) Å], двумя атомами азота [ $\text{Sn}-\text{N}$  2,384(2), 2,366(2) Å] и двумя ипсо-атомами углерода [ $\text{Sn}-\text{C}$  2,153(3), 2,155(3) Å] [116].



Наблюдается значительное расхождение в длинах связей  $\text{Sn}-\text{Cl}$ , при этом 4-хлорфенильные группы расположены напротив друг друга. Хотя набор лигандов  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$  близок к октаэдру, для

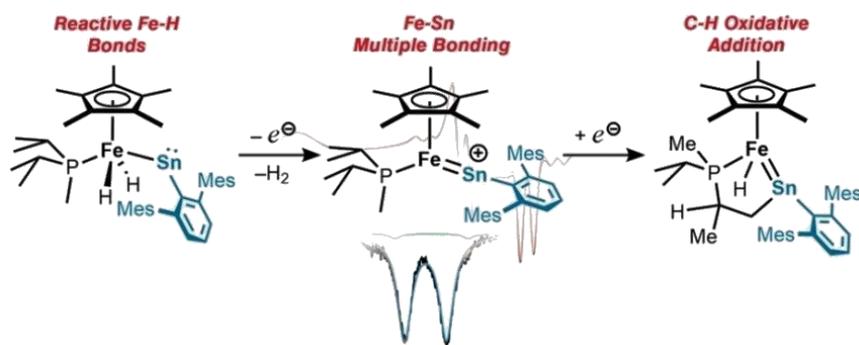
транс-углов отмечены отклонения от  $180^\circ$  до  $162,43(6)^\circ$ , что может быть объяснено узким хелатным углом NSnN ( $69,47(8)^\circ$ ).

Реакции имидазолиофосфидов («имидазолиден-фосфиниденов») с оловоорганическими моно- и дигалогенидами протекают по разным схемам [117].



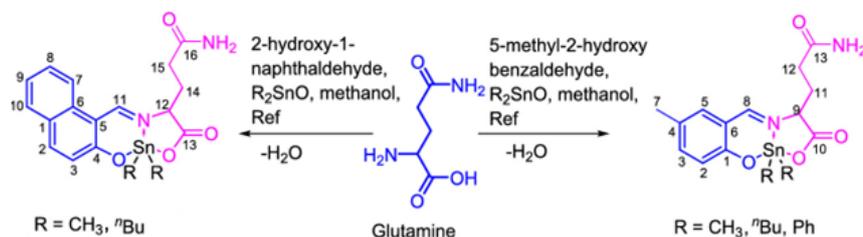
Исследования DFT показывают, что наблюдаемые структурно различные продукты представляют собой наиболее стабильные виды в конкретных условиях реакции, и указывают на то, что переключение между различными режимами реакции контролируется кислотностью Льюиса используемого электрофила.

Металлостаннилен  $\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})(\text{H})_2\text{Fe-SnDMP}$  (**309**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ; DMP = 2,6-димезитилфенил), образованный миграцией водорода в предполагаемом  $\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{HFe}[\text{Sn}(\text{H})\text{DMP}]$ , служит надежной платформой для исследования реакционной способности элементов основной группы переходных металлов [118].



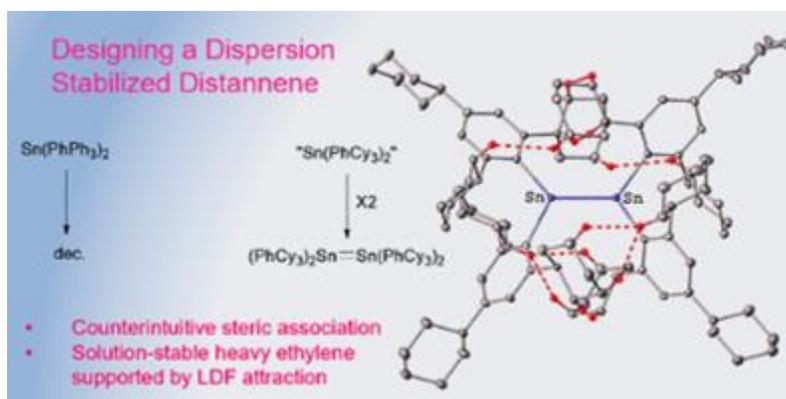
При одноэлектронном окислении **309** вытесняет  $\text{H}_2$  с образованием координационно-ненасыщенного  $[\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{Fe}=\text{SnDMP}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**310**), который обладает сильно поляризованной кратной связью Fe–Sn, включающей взаимодействие неподеленной пары олова с железом. Данные ЭПР и мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$ , а также исследования DFT показывают, что **310** в основном представляет собой радикал на основе железа с локализацией заряда на олове. При восстановлении **310** наблюдали активацию связи C–H фосфинового лиганда с образованием  $\text{Cp}^*\text{HFe}(\kappa^2\text{-}(\text{P},\text{Sn})=\text{Sn}(\text{DMP})\text{CH}_2\text{CHMePMeiPr})$  (**311**).

Конъюгированные с глутамином оловоорганические соединения Шиффа,  $[(\text{SBGlu-Naph})\text{Sn}(\text{Me})_2]$  (**312**),  $[(\text{SBGlu-Naph})\text{Sn}(n\text{-Bu})_2]$  (**313**),  $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(\text{Me})_2]$  (**314**),  $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(n\text{-Bu})_2]$  (**315**) и  $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(\text{Ph})_2]$  (**316**) были синтезированы по реакции с альдегидом (2-гидрокси-1-нафталальдегид) для **312**, **313** и 5-метил-2-гидроксибензальдегидом (**314–316**) и соответствующим оксидом диорганолова [119].



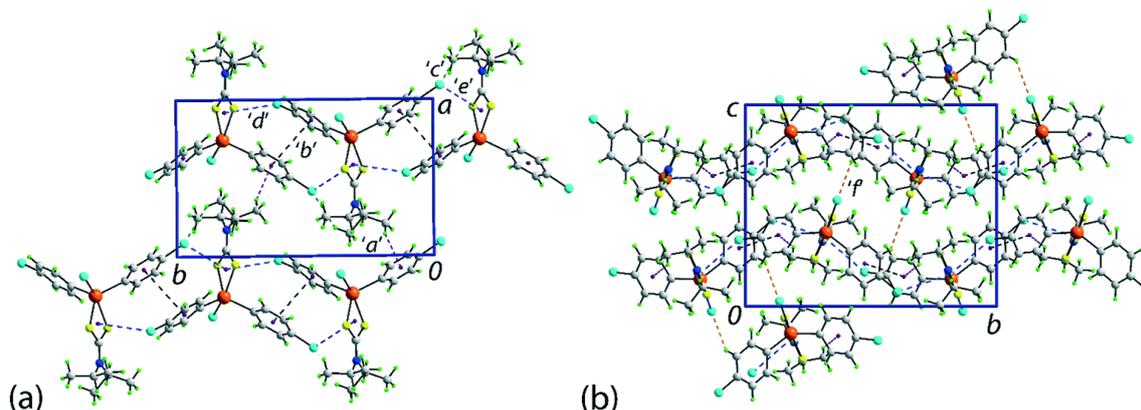
Соединения были охарактеризованы с использованием элементного микроанализа, спектроскопических методов (FT-IR,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР), масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Основываясь на *in-silico* ADME (абсорбция, распределение, метаболизм и экскреция) и свойствах сходства с лекарственными средствами, соединения **312**, **314** и **315** были выбраны для исследования их свойств связывания ДНК/белка с ДНК тимуса теленка (CT-DNA) и бычьей ДНК, сывороточный альбумин (БСА) с помощью спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Интеркалативный способ связывания с CT-DNA был подтвержден моделированием молекулярного докинга. Соединения были проверены на их цитотоксическую активность в отношении двух линий раковых клеток человека; PC-3 (простата) и Mg-63 (остеосаркома) в разных концентрациях. Регрессионные модели на основе количественной зависимости структура – активность (QSAR) были разработаны и реализованы для соединений **312**, **314** и **315**, что позволило сделать вывод, что соединение **314** является наиболее потенциальным кандидатом для дальнейших исследований *in vivo*.

Реакцией эквивалентных количеств димерной литиевой соли лиганда-донора  $\{\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cy}_3)\cdot\text{OEt}_2\}_2$  (Cy = циклогексил) и дихлоридом олова был получен дистаннен  $\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cy}_3)_2\}_2$  (**317**) [120].

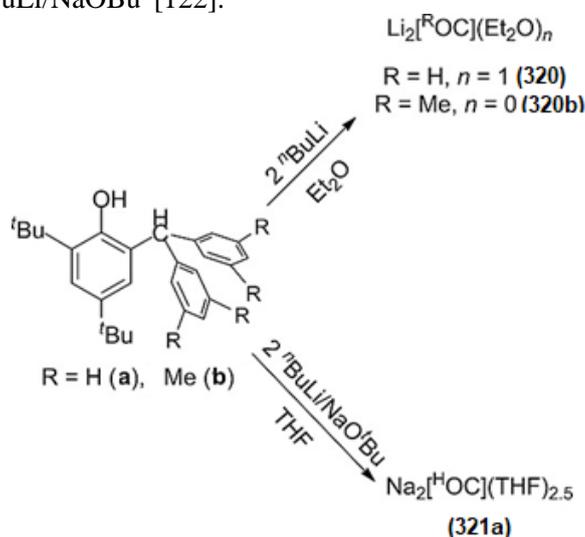


Дистаннен остается димерным в растворе, о чем свидетельствует его сигнал ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  при комнатной температуре ( $\delta = 361,3$  м. д.) и электронный спектр, которые не меняются в диапазоне температур от  $-10$  до  $100$  °C. Образование дистаннена, имеющего короткое расстояние Sn–Sn, равное  $2,7005(7)$  Å, и значительно повышенную стабильность в растворе по сравнению со стабильностью других дистанненов, происходит из-за увеличения притяжения межлигандной лондонской дисперсии (LD), возникающего из-за множественных сближений лигандных фрагментов. Реакция 2 экв.  $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)\cdot(\text{OEt}_2)$  аналогичной формы, но менее объемного и менее богатого водородом  $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)\cdot(\text{OEt}_2)$  с  $\text{SnCl}_2$ , дает мономерный станнилен  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)_2$  (**318**), неустойчивый в растворе при температуре окружающей среды.

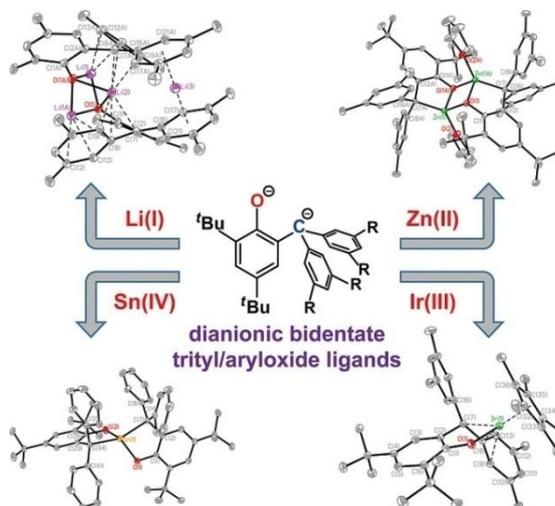
В дополнение к множеству традиционных нековалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как контакты C–H...π (арен), C–H...Cl и π(арен)...π(хелатное кольцо), молекулярная упаковка в кристалле оловоорганического дитиокарбамата  $\text{SnCl}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Pr})_2\}$  (**319**) демонстрирует взаимодействие C–Cl...π(хелатное кольцо) [121]. Наблюдаются взаимодействия метил-C–H...π(хлорфенил) вдоль оси *b*. Между независимыми хлорфенильными кольцами также наблюдаются стэкинг-взаимодействия, а также слабые контакты метил-C–H...Cl(хлорфенил). Также очевидны дополнительные взаимодействия с участием π-системы, определяемой хелатным кольцом. Здесь, исходя из критериев расстояния, атомы хлора, связанные с хлорфенильным кольцом, взаимодействуют с хелатным кольцом (Sn, S1, S2, C1) в приближении, близком к боковому. Вышеупомянутые контакты объединяются, чтобы поддерживать надмолекулярный слой в *ab*-плоскости с волнообразной топологией. Единственными направленными связями между слоями являются относительно слабые взаимодействия C–H...Cl с наиболее тесным участием связанного с оловом атома C11, взаимодействующего с атомом метил-Н (b).



Комплексы лития, содержащие бидентатные дианионные тритил/арилоксидные лиганды  $\text{Li}_2[\text{ROC}](\text{Et}_2\text{O})_n$  ( $[\text{R}^-\text{OC}]^{2-} = [\kappa^2\text{-O,C-OC}_6\text{H}_2\text{-2-C(3,5-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-4,6-tBu}_2]^{2-}$  (**320a**,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $n = 1$  и **320b**  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n = 0$ ), синтезированы двойным металлизацией *орто*-бензгидрильных фенолов  ${}^t\text{BuLi}$ . Аналогичным образом соединение натрия  $\text{Na}_2[\text{HOC}](\text{THF})_{2.5}$  было получено при обработке фенола  $\text{H}_2[\text{HOC}]$  двумя экв.  ${}^t\text{BuLi/NaOBu}^t$  [122].

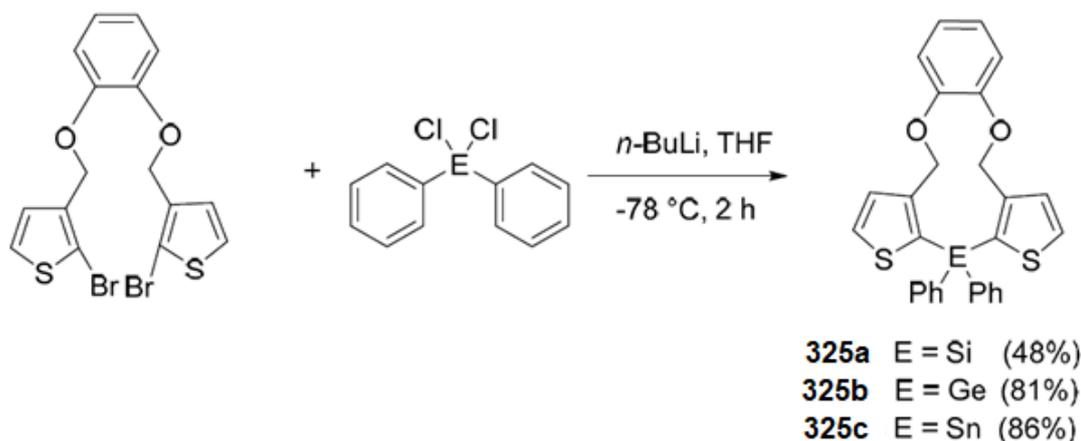


Соединения лития были использованы для получения других металлокомплексов, нанесенных на лиганды  $[\text{ROC}]^{2-}$ , а именно  $\{\text{Zn}[\text{ROC}](\text{THF})_2\}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**322a**) или  $\text{Me}$  (**322b**)),  $\text{Sn}[\text{HOC}]_2$  (**323**) и  $\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{MeOC}]$  (**324**),  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , по реакциям метатезиса солей с галогенидами металлов.



Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение всех металлокомплексов. Было обнаружено, что нуклеарность этих металлокомплексов и способ координации лигандов  $[\text{ROC}]^{2-}$  сильно зависят от идентичности металлоцентров. Кроме того, было обнаружено, что соединение **320a** легко окисляется, что было установлено как электрохимическим исследованием, так и исследованием реакционной способности.

Уникальные одиннадцатичленные кольца, содержащие кремний, германий и олово, были синтезированы с хорошим выходом по реакциям соответствующих 1,2-бис((2-бромтиофен-3-ил)метокси)бензолов с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECl}_2$ , где E = Sn, Ge, Si [123].

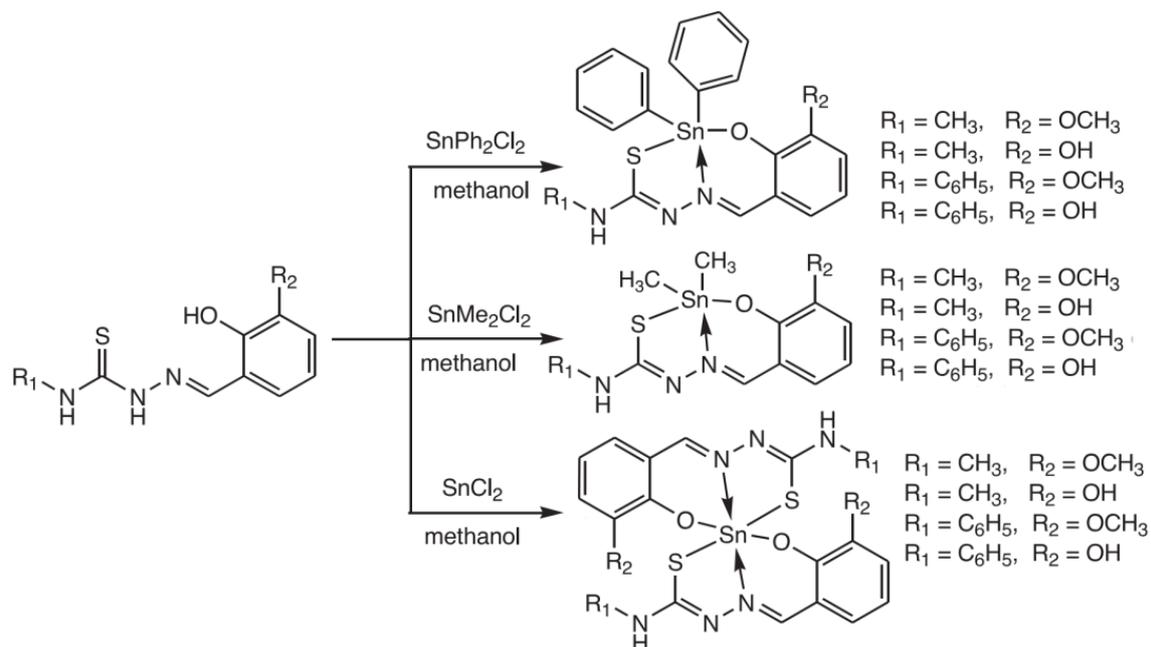


Как подтверждено функциональной теорией плотности (DFT), расчеты ( $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ) предполагают уникальную кристаллическую структуру, которая оставляет больше места вокруг атома олова по сравнению с кристаллической структурой соответствующего соединения Ge. В последнем центральная полость совершенно открыта, тогда как в первом одна из метиленовых групп может загибаться внутрь. Другим следствием является влияние на плоскости ароматических колец, фланкирующих гетероцикл. В случае Ge бензольное кольцо отогнуто от центральной полости, тогда как в случае Sn оно свернуто почти параллельно мнимой оси, проходящей через центр кольца. Исследования термического анализа (методы ТГА и ДСК) этих одиннадцатичленных колец предполагают потерю фенильной группы на первом этапе разложения. Температура разложения снижалась по сравнению с Si-содержащим гетероциклом к Ge и была самой низкой для Sn-содержащего гетероцикла.

На основе 2-фенилмасляной кислоты были получены четыре оловоорганических комплекса  $\text{R}_3\text{SnL}/\text{R}_2\text{SnL}_2$ , где L=2-фенилбутират, R=метил (**327**), бутил (**328**), октил (**329**). 2-Фенилбутират координируется с атомом олова через карбоксилатную группу, о чем свидетельствуют данные FT-IR и  $^{13}\text{C}$  ЯМР [124]. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов для комплекса **329** наблюдалась косо-трапецидальная бипирамидальная геометрия. Полученные комплексы оценивали на антибактериальное действие в отношении четырех фитопатогенов, а именно *Xanthomonas vesicatoria*, *Erwinia carotovora*, *Ralstonia solanacearum* и *Xanthomonas oryzae*. Результаты показали, что комплексы обладают высокой биологической активностью. Гемолиз *in vitro* был выполнен с использованием свежих эритроцитов человека (эритроцитов) с различными концентрациями комплексов, и данные показали, что эти комплексы могут быть использованы в качестве потенциальных лекарств. ДНК-связывающий потенциал комплексов исследовали с помощью УФ-видимой спектроскопии, которая предполагает интеркалирующий режим связывания. Проводили кондуктометрические измерения для изучения взаимодействия комплексов с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и более высокого значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а отрицательная свободная энергия Гиббса мицеллообразования ( $\Delta G_m$ ) указывает на сильную связывающую способность комплексов с бромидом цетилтриметиламмония.

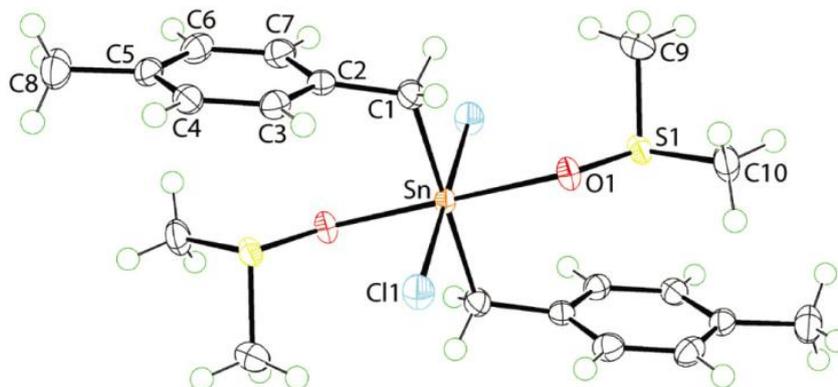
Двенадцать соединений олова (IV) получили из четырех тридентатных тиосемикарбазоновых оснований Шиффа 4-метил-3-тиосемикарбазида с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом, 4-фенил-3-тиосемикарбазида с 2, 3-дигидроксибензальдегидами и  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{Ln})$ ,  $\text{Sn}(\text{Ln})_2$  (где R = Ph,

Me), охарактеризовали анализом, ИК-, УФ-, масс-спектрометрией и многоядерной ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) спектроскопией и исследовали их биологическую активность [125].



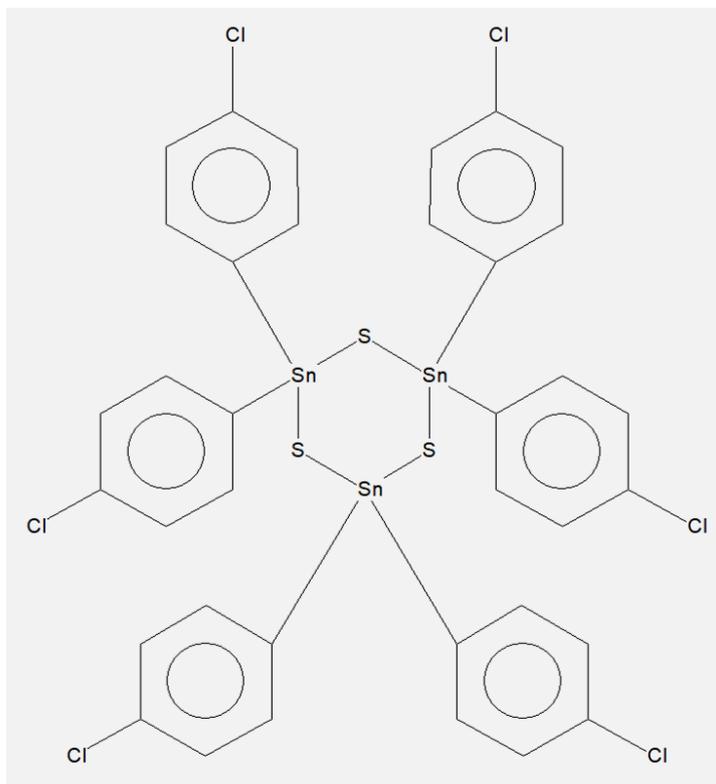
Рентгеноструктурный анализ  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}2)$  и  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}2)$  ( $\text{L}2\text{H}2$  представляет собой 2-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-N-фенилгидразинкарботиоамид) выявил различную координационную геометрию для комплексов олова, приближающуюся к тригонально-бипирамидальной. Определена цитотоксическая активность соединений в отношении панели из десяти линий раковых клеток (HT29 (толстая кишка), U87 и SJ-G2 (глиобластома), MCF-7 (молочная железа), A2780 (яичник), H460 (легкое), A431 (кожа), DU145 (простата), BE2-C (нейробластома) и MIA (поджелудочная железа) и одна нормальная клеточная линия, MCF-10A (нормальная грудь)). Тиосемикарбазоно-вые основания Шиффа, а также соединения дифенилолова продемонстрировали сильную способность ингибировать рост раковых клеток с особой селективностью в отношении HT29, MCF-7, A2780, A431, BE2-C, SJ-G2 и клеточные линии MIA. Взаимосвязь структура – активность всех этих соединений была изучена путем оценки влияния алкильных и арильных групп, присоединенных к основной цепи тиосемикарбазона, метокси/гидроксильных групп, присутствующих в *мета*-положении фенильного кольца, и алкильных или арильных групп при атомах олова.

В продолжении исследования структурной химии аддуктов дигалогенидов диорганолова и диорганосульфоксидов, которые могут, в зависимости от числа координированных молекул диорганосульфооксида, принимать пяти и шестикоординатную геометрию, нагреванием исходных реагентов в этаноле синтезирован с выходом 54 % и структурно охарактеризован аддукт ди(4-метилбензил)олово дихлорид с диметилсульфоксидом (1:2) (**330**) [126].



Атом Sn, расположенный в центре инверсии, гексакоординирован внутри *транс*-донорного набора  $C_2Cl_2O_2$ , определяемого метилен-C1 [2,1652(15) Å], ДМСО-O1 [2,2508(10) Å] и хлоро-Cl1 [2,5709(4) Å] атомами. Фенильное кольцо бензильного остатка свернуто и расположено над молекулой ДМСО.

Соединение олова с центральным циклом  $Sn_3S_3$  (**331**) получено в качестве побочного продукта реакции ди(4-хлорфенил)оловодихлорида с дитиокарбаматным лигандом, синтезированным из сероуглерода, ди-*n*-бутиламина и сероуглерода в метаноле [127].

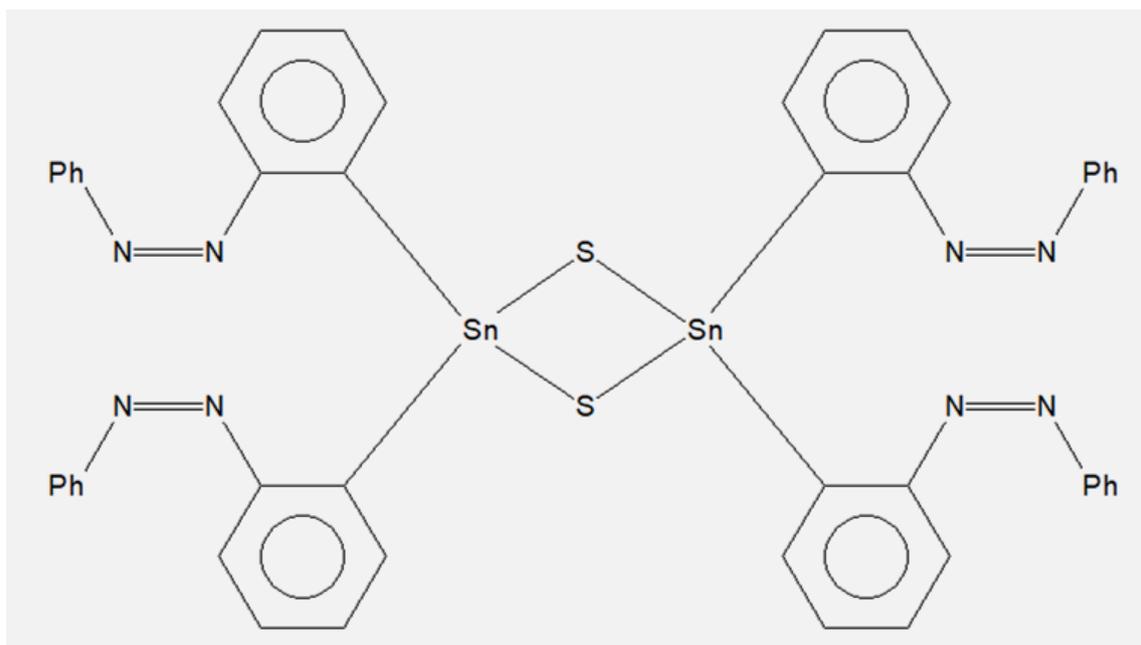


После перекристаллизации осадка из диметилсульфоксида получили кристаллы с т. пл. 125–128 °С с выходом 9 %.

Исследованы реакции перераспределения Кочешкова на производных шестикоординированного олова(IV) с использованием аксиально-координированной системы мезо-тетрафенилпорфирина Sn(IV) с аксиально-*транс*-дихлор- и *транс*-диацетилидозамещенными производными [128]. Неподвижный четырехзубый порфириновый лиганд позволяет детально исследовать эти сложные реакционные системы на высококоординированных формах олова(IV). Селективно синтезирован и описан ряд аксиально несимметрично замещенных порфиринов Sn(IV).

Пять новых противомикробных карбодитиоатов олова(IV)  $Me_2SnClL$  (**332**),  $Me_2SnL_2$  (**333**),  $Et_2SnClL$  (**334**),  $Et_2SnL_2$  (**335**),  $Bu_2SnClL$  (**336**),  $Bu_2SnL_2$  (**337**), (где L = 3,4-дигидроизохинолин-2-(1H)-карбодитиоат) синтезированы кипячением хлоридов олова(IV) с лигандом в сухом толуоле в течение 7–8 часов [129]. В соединениях **332**, **334** и **336** атомы олова пентакоординированы, в то время как в комплексах **333**, **335** и **337** наблюдается октаэдрическая координация.  $^1H$ -,  $^{13}C$ - и  $^{119}Sn$ -ЯМР-спектроскопию использовали для оценки геометрии соединений в растворенном состоянии. Было замечено, что **332**, **334**–**336** полностью диссоциируют в растворе и проявляют тетраэдрическую геометрию, тогда как **333** и **337** проявляют пентакоординатную геометрию после частичной диссоциации в растворе. Выраженная активность всех соединений наблюдалась в отношении пяти различных штаммов бактерий.

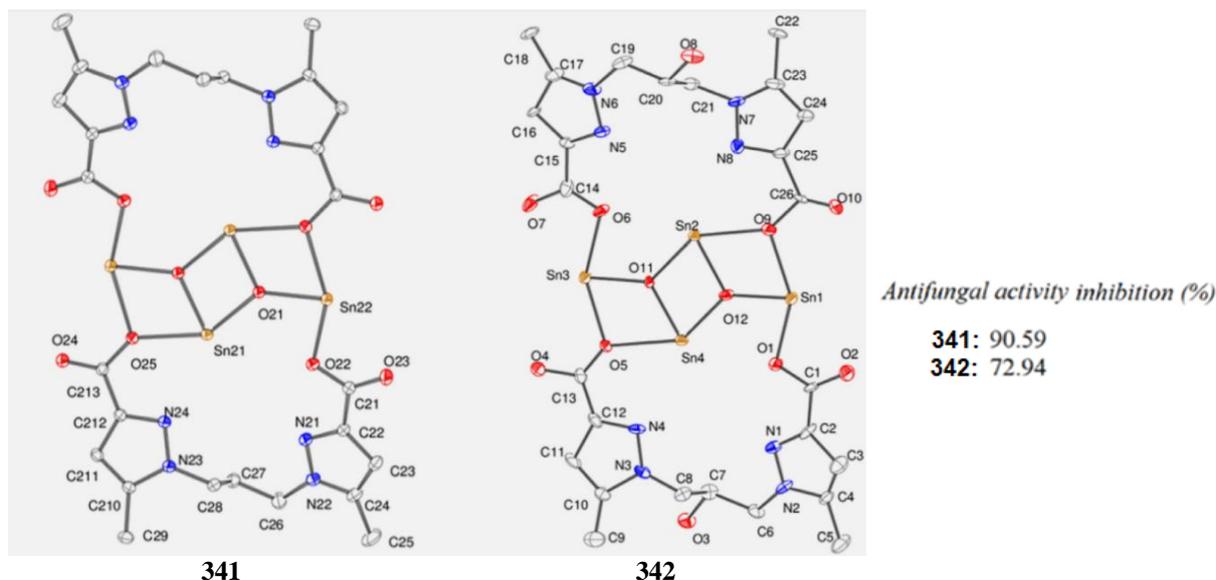
Биядерный диорганоловосульфид  $[R_2Sn(\mu-S)]_2$  (**338**) (R = 2-фенилазофенил) с внутримолекулярной координацией  $N \rightarrow Sn$  был синтезирован при комнатной температуре из исходного дихлорида  $R_2SnCl_2$  и сульфида натрия в растворе ацетон-метанол (1:1) [130].



Молекулярная структура **338** была охарактеризована с помощью рентгеновской кристаллографии монокристалла и другими экспериментальными методами, такими как  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР, ESI-MS, FTIR-спектроскопия. Атомы олова имеют искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию. Анализ орбиталей естественных связей (NBO) показал, что в комплексе **338** присутствуют три ионных связи ( $2\text{Sn}-\text{C}$  и  $\text{Sn}-\text{S}$ ) и две координационные связи лиганда с металлом ( $\text{S}\rightarrow\text{Sn}$  и  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ ). Комплекс **338** проявлял значительную бактерицидную активность как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных бактерий.

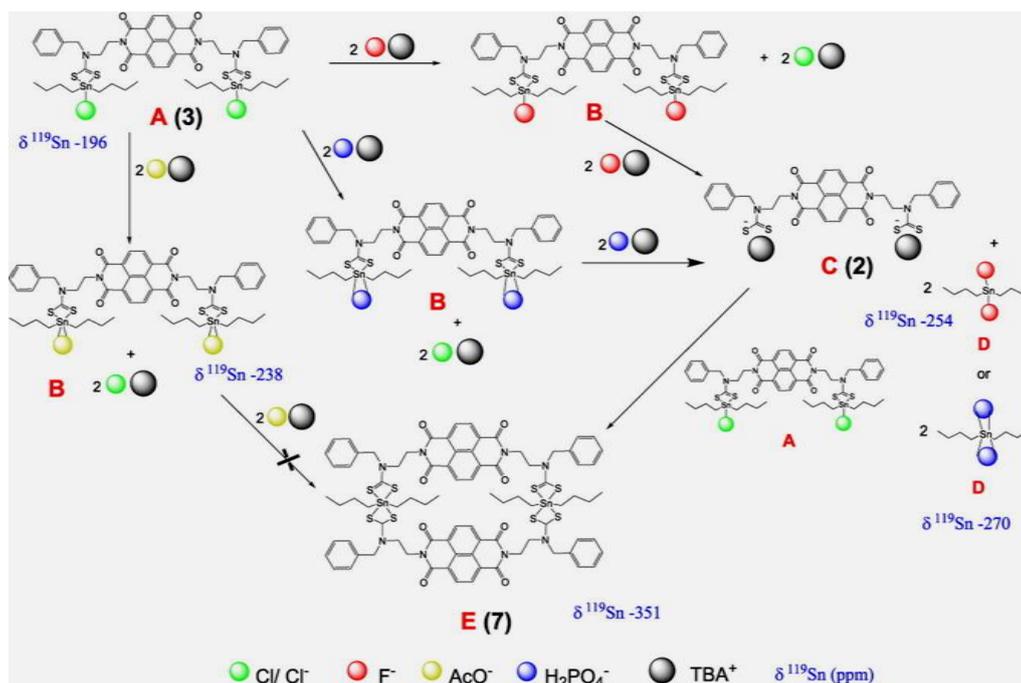
Два комплекса олова (**339** и **340**) синтезировали из 4-(4-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты с хлоридом триметилолова(IV) в безводном метаноле с использованием триэтиламина в качестве основания и из 3-(2-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты и оксида дибутилолова(IV) в безводном толуоле соответственно [131]. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и многоядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) ЯМР-спектроскопии. Строение полученных комплексов олова установлено с помощью PCA и  $^{119}\text{Sn}$ -ЯМР-спектроскопии. В полимере **339** атомы олова имеют слегка искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию, при этом экваториальная плоскость занята тремя метильными группами, в аксиальных позициях находятся карбоксилатный атом кислорода и феноксидный кислород другого лиганда. Тетраядерный **340** имеет структуру типа *бис*[дикарбоксилатотетраорганодистанноксана] с нецентросимметричным ядром  $\text{Sn}_2\text{O}_4$ , где центральное кольцо  $\text{Sn}_2\text{O}_2$  связано с двумя экзоциклическими ионами олова через  $\mu_3$ -оксоатомы. Координационная геометрия вокруг экзо- и эндоциклических ионов олова – искаженно-октаэдрическая и деформированная квадратно-пирамидальная соответственно. Спектральное исследование ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  показало наличие четырехкоординатного тетраэдра **339** и шести- и пятикоординатные структуры вокруг экзо- и эндоциклических ионов олова для **340** в растворе.

Реакцией бипиразол-дикарбоновых кислот  $\text{L1} = 1,1'$ -(пропан-1,3-диил )бис(5-метил-1Н-пиразол-3-карбоновая кислота) и  $\text{L2} = 1,1'$ -(2-гидроксипропан-1,3-диил)бис(5-метил-1Н-пиразол-3-карбоновая кислота) с оксидом ди-(н-бутил)олова получены два комплекса олова (**341** и **342** соответственно), которые охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК- и УФ-видимой спектроскопии, а также PCA [132].



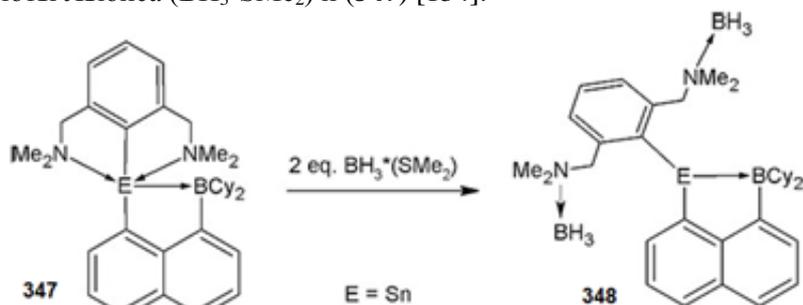
По данным РСА, оба комплекса представляют собой centrosymметричные макроциклы и содержат тетраядерный четырехядерный лестничный органо-оксотиновый кластер. Установлено, что два атома Sn являются пятикоординированными, а два других – четырехкоординированными. Исследована противогрибковая активность комплексов **341** и **342** и сравнивается с активностью соответствующих лигандов против патогенного штамма *Fusarium oxysporum* f. sp. альбединис. Показано, что комплексы олова обладают фунгицидной активностью более высокой, чем у лигандов L1 и L2.

Четыре *bis*[хлордиорганололово(IV) и триорганололово(IV) дитиокарбаматных] комплекса получили из диимида нафталина (NDI)  $\text{NDI}-[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CS}_2\text{SnR}_2\text{X})]_2$ , (R = *n*-Bu, X = Cl **343**; R = Me, X = Cl **344**; R = Ph, X = Cl **345**; R = X = Me **346**) и триэтиламоний((1,3,6,8-тетраоксо-1,3,6,8-тетрагидробензо[*lmn*][3,8]фенантролин-2,7-диил)*bis*(этан-2,1-диил)*bis*(бензилкарбамодитиоата) [133]. Все соединения охарактеризованы методами ИК, а также спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Комплексы **343–346** также охарактеризованы методом ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ . Кроме того, комплекс **343** был дополнительно охарактеризован рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Кристаллографическое исследование комплекса **343** показало, что атом олова имеет промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной координацию.

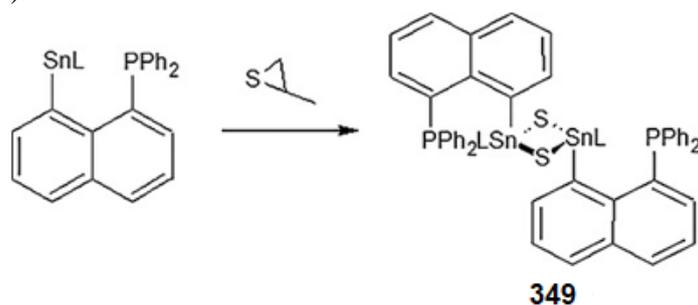


Взаимодействие комплексов **343–346** с анионами ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) в  $\text{CDCl}_3$  исследовали методами УФ/видимого, флуоресцентного титрования и титрования ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ . Присоединение указанных анионов к комплексам **343–346** приводит к замещению хлоридного лиганда у атома олова(IV). Однако избыток  $\text{F}^-$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  вызывает самосборку комплексов **343** и **345** в соответствующие им биядерные металломакроциклы.

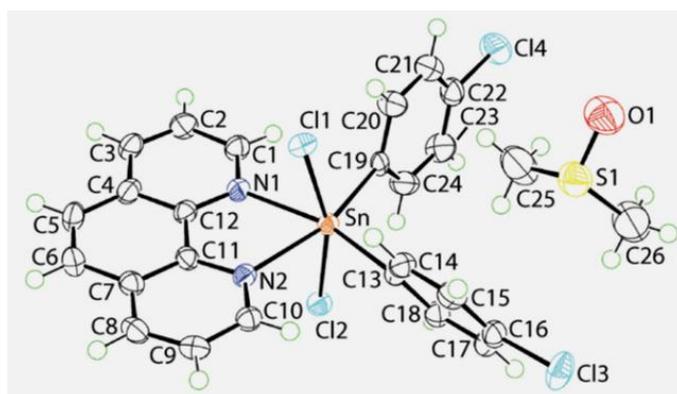
Синтезировано перизамещенное производное нафталина, а именно N-координированный станилен 1- $\text{BCy}_2$ -8- $[(\text{BH}_3)_2\text{L}]\text{Sn}-\text{C}_{10}\text{H}_6$  (**348**), в котором обе группы  $\text{NMe}_2$  лиганда L координированы  $\text{BH}_3$ , из кислоты Льюиса ( $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ) и (**347**) [134].



Селективным окислением атома  $\text{Sn}(\text{II})$  получен оловоорганический сульфид  $[1\text{-PPh}_2\text{-}8\text{-LSn}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\mu\text{-S})_2]$  (**349**).



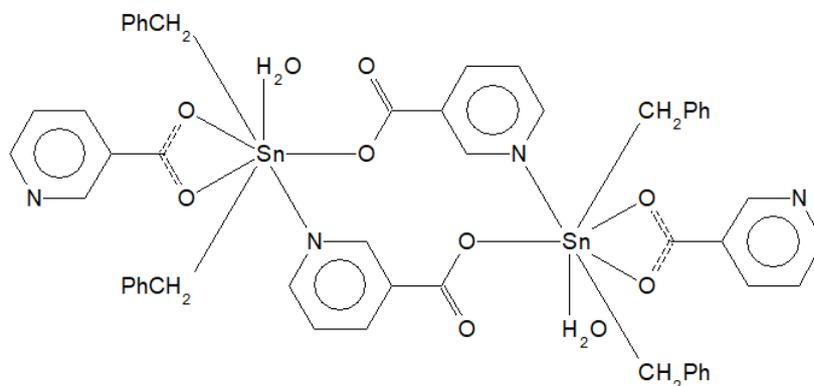
Нагреванием раствора эквимольных количеств ди(4-хлорфенил)оловодихлорида и 1,10-фенантролина в 95%-ном этаноле в течение 1 ч при перемешивании получен с выходом 37 % аддукт (1:1), в котором атом  $\text{Sn}$  координируется двумя атомами *цис*-ипсо-С 4-хлорфенильных заместителей, двумя атомами *транс*-Cl и двумя атомами *цис*-N хелатирующей молекулы 1,10-фенантролина, в результате чего комплекс имеет искаженную октаэдрическую геометрию (**350**) [135].



Три *транс*-угла  $\text{ClSnCl}$  [ $162,76(2)^\circ$ ],  $\text{NSnN}$  [ $162,17(9)^\circ$  и  $162,03(8)^\circ$ ] показывают отклонения от идеальных  $180^\circ$ , но наибольшее отклонение от правильной геометрии наблюдается в хелатном угле  $\text{NSnN}$ , равном  $70,56(8)^\circ$ .

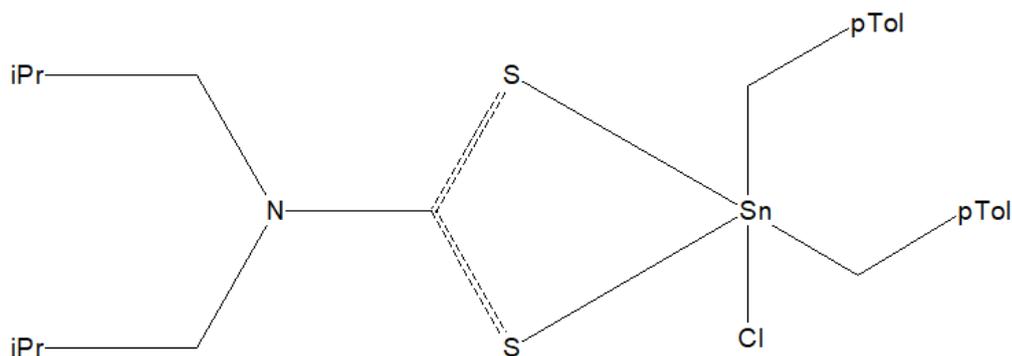
Известно, что оловоорганические карбоксилаты принимают очень широкий спектр структурных мотивов в своих кристаллах [50], часто зависящих капризным образом от отдаленных заместителей, связанных с карбоксилатными лигандами. Молекулы общей формулы  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2(\text{OH}_2)$ , как правило, имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию с хелатирующими карбоксилатными лигандами и молекулой воды с атомами  $\text{O}$  в пентагональной плоскости и органическими заместителями при атоме металла в аксиальных положениях. Однако в кри-

сталле центросимметричного двухядерного продукта реакции оксида дибензилолова и никотиновой кислоты (1:2 мольн.) (**351**), полученного нагреванием реагентов в 95%-ном этаноле в течение 3 часов с выходом 47 %, наблюдаются два различных способа координации карбоксилатных лигандов (два терминальных и два мостиковых) [136].



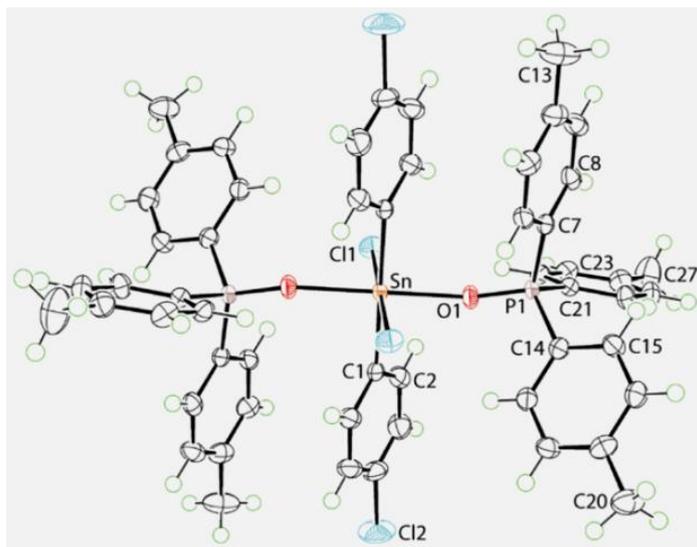
Если в бидентатных терминальных карбоксилатных лигандах длины связей Sn–O равны 2,3253(12) и 2,4276(12) Å, то мостиковые карбоксилатные лиганды связываются с атомом олова через карбоксильный атом кислорода [Sn–O 2,2542(12) Å], при этом наблюдается координация карбонильного атома кислорода и атома азота остатка никотиновой кислоты с атомом олова (расстояния Sn…O и Sn…N равны 3,6515(13) Å и 2,5337(15) Å соответственно). Пятое положение в пятиугольной плоскости занимает атом кислорода [Sn…O 2,2021(13) Å], расстояния между атомами углерода аксиально расположенных [угол CSnC 171,93(7)°] бензильных лигандов и атомом олова [Sn–C 2,1484(18) и 2,1470(18) Å] близки к сумме ввалентных радиусов атомов-партнеров.

В оловоорганических системах  $R_2Sn(S_2CNR'R'')Cl$  постоянно наблюдается только один структурный мотив, основанный на искаженной тригонально-бипирамидной геометрии из-за асимметричного способа координации дитиокарбаматного лиганда [50]. В работе [137] сообщается о синтезе и особенностях строения продукта (**352**), полученного из эквимольных количеств диизобутилдитиокарбамата калия и ди(4-метилбензил)оловодихлорида в метаноле с выходом 49 %. Показано, что атом Sn в  $(4-MeC_6H_4CH_2)_2Sn[S_2CN(i-Bu)_2]Cl$  асимметрично координирован дитиокарбаматным лигандом [Sn–S 2,4641(4), 2,7434(4) Å], хлором [Sn–Cl 2,5027(4) Å] и двумя алкильными лигандами [Sn–C 2,1594(14) и 2,1574(15) Å].



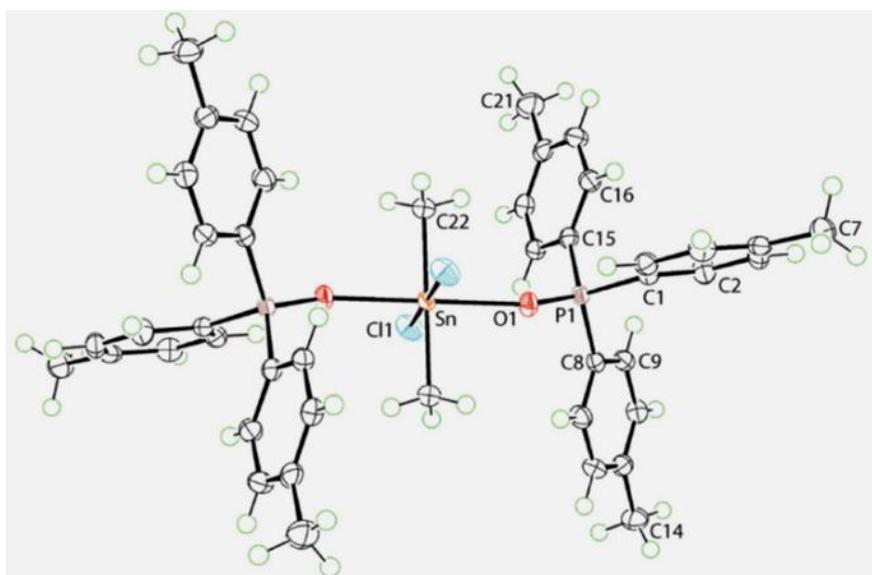
Квадратно-пирамидальная геометрия сильно искажена (углы ClSnS, CSnC и SSnS составляют 154,415(11)°, 133,56(6)° и 68,697(11)° соответственно). Параметры дитиокарбаматного лиганда соответствуют ожидаемым тенденциям: более длинная связь C–S [1,7462(15) Å] связана с самой короткой связью Sn–S, а более короткая связь C–S [1,7145(15) Å] связана с более длинной связью Sn–S.

В продолжение исследования строения аддуктов кислородсодержащих соединений с производными олова  $R_2SnCl_2$ , имеющих довольно простую *транс*-координационную  $C_2Cl_2O_2$  геометрию [50], изучены синтез и строение еще одной моноядерной структуры этого типа  $(4-ClC_6H_4)_2SnCl_2[O=P(4-tolyl)_3]_2$  (**353**) [139], полученной нагреванием в 95%-ном этаноле в течение 1 часа смеси ди(4-хлорфенил)оловодихлорида и три(4-толил)фосфиноксида (1:2 мольн.) с выходом 46 % [138].



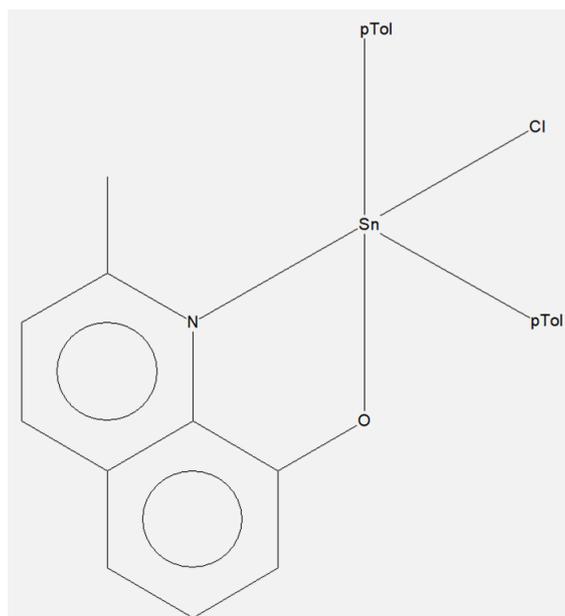
Показано, что в молекуле **353** атом Sn расположен в центре инверсии и, как и предполагалось, октаэдрически координирован атомами *inco*-C (2,1441(15) Å), Cl (2,5333(4) Å) и оксида-О (2,1746(11) Å). Угол SnOP составляет 152,99(7)°, что свидетельствует о значительном отклонении от линейного угла. Благодаря расположению атома Sn в центре инверсии, если смотреть на молекулу по оси OSnO, фенильные кольца располагаются в шахматном порядке. Пара колец, связанных Sn и P, обращена друг к другу в молекуле, что указывает на внутримолекулярное стэкинг-взаимодействие  $\pi \cdots \pi$ ; межцентроидное расстояние составляет 3,7847(10) Å с углом наклона 3,73(8)°.

По описанной в предыдущей работе схеме получали аналогичный аддукт дихлорида диметиллолова с оксидом три(4-толил)фосфина (**354**) с выходом 30 % [139].



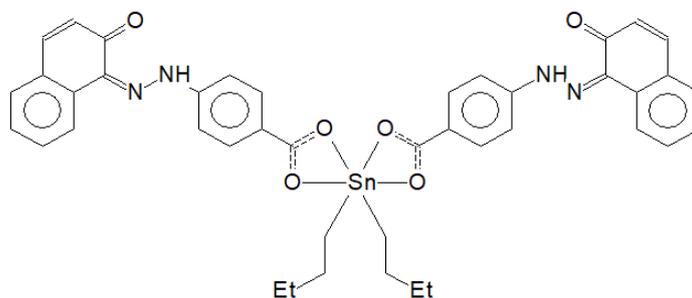
Атом Sn имеет октаэдрическое окружение, расположен в центре инверсии и координируется связанными по симметрии парами атомов C [2,1168(15) Å], Cl [2,5735(4) Å] и O [2,2387(11) Å]. Угол SnOP изогнут и составляет 147,60(7)°. Строение комплекса весьма сходно с описанным выше, однако присутствие электроположительных метильных групп при атоме олова приводит к укорочению связей Sn–C и удлинению связей Sn–Cl, Sn–O.

Нагреванием смеси эквимольных количеств ди(4-метилфенил)оловодихлорида и 2-метил-8-хинолинола в 95%-ном этаноле в течение 1 часа получен их аддукт (1:1) (**355**) с выходом 71 % [140].



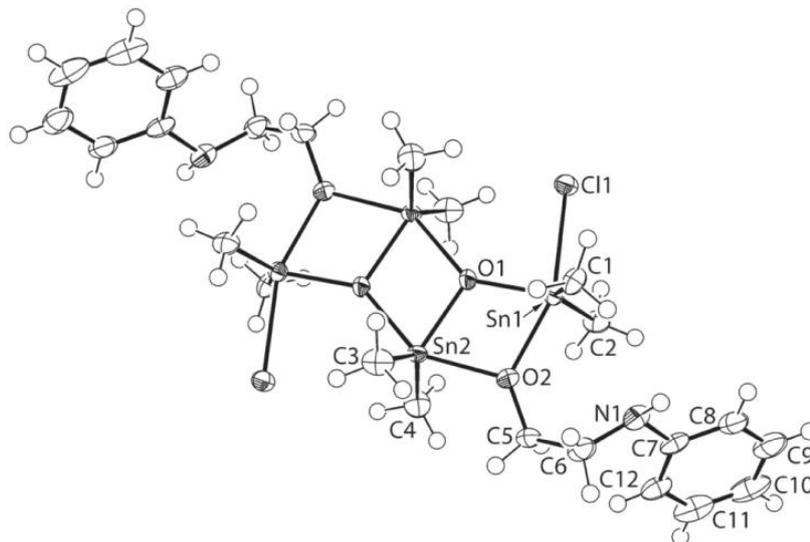
В аддукте **355** атом Sn имеет пента-координацию в наборе доноров *cis*-C<sub>2</sub>ClNO, определяемом ипсо-С [Sn-C 2,1285(15), 2,1214(16) Å], пиридил-N [Sn-N 2,3189(14) Å], феноксид-О [Sn-O 2,0424(12) Å] и Cl [Sn-Cl 2,4489(4) Å] атомами. Координационная геометрия сильно искажена: самый широкий угол 132,45(6)° соответствует углу C<sub>ipso</sub>SnC, а самый узкий угол (75,75(5)°) – хелатному углу O<sub>ipso</sub>SnN, что соответствует средней между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной геометрией.

Комплексы дибутилолова(IV) **356–358** были синтезированы реакцией либо оксида дибутилолова(IV), либо дихлорида дибутилолова(IV) с 2/4-(2-гидроксиафтализо)-бензойными кислотами в различных стехиометрических соотношениях [141]. Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа и УФ-, ИК- и многоядерной (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>119</sup>Sn) ЯМР-спектроскопии. Геометрию и способ координации вокруг атомов олова в комплексах в твердом состоянии определяли методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс **356** имеет биядерную структуру с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией вокруг каждого атома Sn. Соединение **357** имеет структуру типа *bis*[дикарбоксилатотетраорганодистанноксана] {[R<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>CR')]<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>, содержащую центросимметричное ядро Sn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в котором кольцо Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> связано с экзоциклическим атомом олова через μ<sub>3</sub>-оксоатомы О. Координационная геометрия вокруг экзо- и эндоциклических атомов олова была промежуточной между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной и искаженно-октаэдрической соответственно. В **358** координационная сфера вокруг атома олова имеет косо-трапезиевидную бипирамидальную геометрию.



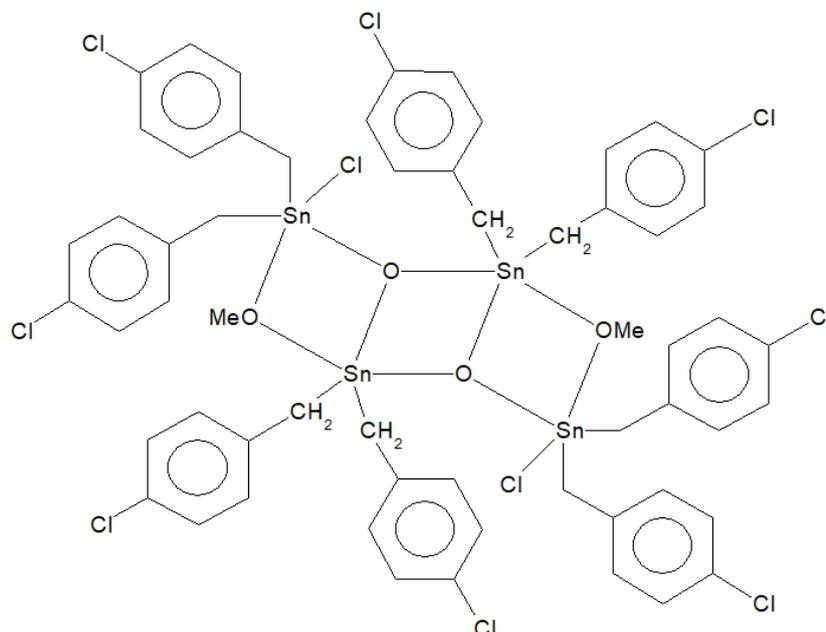
Исследование ЯМР <sup>119</sup>Sn показало 5-координатную структуру в комплексах **356** и **358** в растворенном состоянии, тогда как в **357** геометрия вокруг экзо- и эндоциклических атомов олова оказалась пяти- и шестикоординатной соответственно. Таким образом, твердотельная структура **356** и **357** сохраняется в растворе, тогда как у **358** твердотельная структура диссоциирует. Также была изучена противодиабетическая активность комплексов, и результаты анализов показали значительную активность соединения **357** по сравнению с соединениями **356** и **358**.

Известно, что дихлориды диорганолова подвержены гидролизу до оксидо-кластеров, обладающих потенциальной противоопухоловой активностью. Именно с этой целью был синтезирован оксидо-кластер тетраолова  $\{[(\text{Me}_2\text{SnCl})(\text{Me}_2\text{Sn})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})]\text{O}\}_2$  (**359**) с выходом 16 % из эквимольных количеств дитиокарбаматной соли  $\text{K}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  и дихлорида диметилловола в метаноле и определена его кристаллическая структура [142].

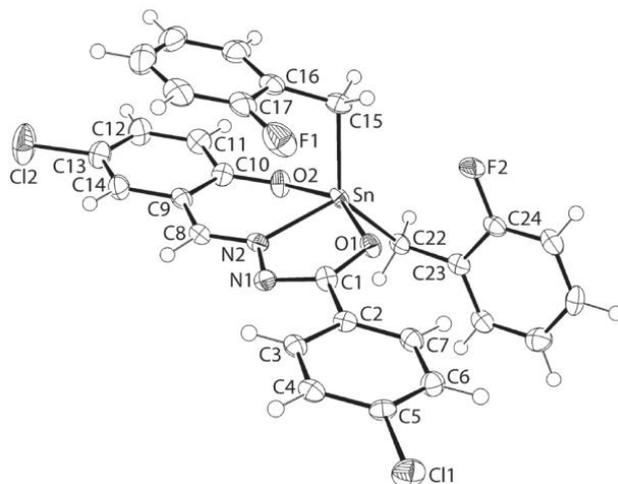


Центросимметричная молекула построена вокруг центрального ядра  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ , содержащего эндоциклические атомы олова. Оксидо-атом ядра  $\mu_3\text{-O}(1)$  также связывается с экзоциклическим атомом Sn. В ядре длины связей Sn–O составляют 2,049(2) и 2,118(2) Å, а валентные углы OSnO ( $73,76(10)^\circ$ ) и SnOSn ( $106,24(10)^\circ$ ) указывают на то, что ядро имеет форму искривленного ромба.

Перекристаллизацией ди(4-хлорбензил)оловодихлорида из смеси метанол/ацетон с выходом 6 % получен четырехядерный комплекс олова (**360**), содержащий центральное ядро  $\text{Sn}_2\text{O}_2$  [143].



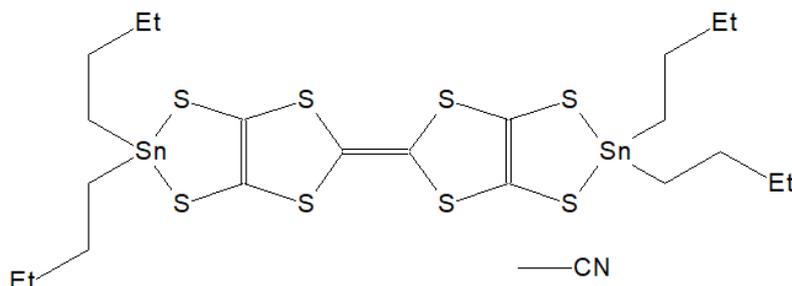
Нагреванием смеси эквимольных количеств дихлорида ди(2-фторбензил)олова и 4-хлор-N'-(5-хлор-2-гидроксибензилиден)бензогидразид в растворе метанола с выходом 17 % продукт замещения двух атомов хлора (**361**) [144].



Атом олова связан двумя метилен-углеродными атомами бензильных заместителей, а также донорными атомами кислорода и азота тридентатного гидразонного лиганда. Длины связей Sn–O [2,139(5) и 2,101(5) Å] различны и короче, чем длина связи Sn–N [2,173(6) Å]. Имеющийся набор лигандов C<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> определяет сильно искаженную координационную геометрию, на что указывают валентные углы OSnO [153,5(2)°] и CSnC [131,8(3)°]. Тридентатный способ координации дианиона основания Шиффа приводит к образованию пяти- и шестичленных хелатных колец. Острые углы OSnN [72,6(2)°] и OSnN [82,6(2)°] способствуют искажению координационной геометрии.

В работах [145–147] приведены особенности строения других моноядерных комплексов олова, весьма сходных с выше обсуждаемыми соединениями олова, поэтому детальное описание их структурных характеристик опускается.

В работе [148] сообщается, что блокирование молекулы TTFtt (TTFtt = тетратиафульвален-2,3,6,7-тетратиолат) группами диалкилолова позволяет выделить стабильный ряд окислительно-восстановительных конгенов и легкое трансметаллирование до Ni и Pd. TTFtt был предложен в качестве привлекательного строительного блока для молекулярных материалов в течение двух десятилетий, поскольку он сочетает в себе окислительно-восстановительную химию TTF и дитиолоновых звеньев. Однако TTFttH<sub>4</sub> по своей природе нестабилен, и включение звеньев TTFtt в комплексы или материалы обычно происходит за счет образования *in situ* тетрааниона TTFtt<sup>4-</sup>. Кэпирование TTFtt<sup>4-</sup> звеньями Вu<sub>2</sub>Sn<sup>2+</sup> резко улучшает стабильность фрагмента TTFtt и, кроме того, позволяет выделить окислительно-восстановительный ряд, в котором ядро TTF несет формальные заряды 0, +1 и +2.

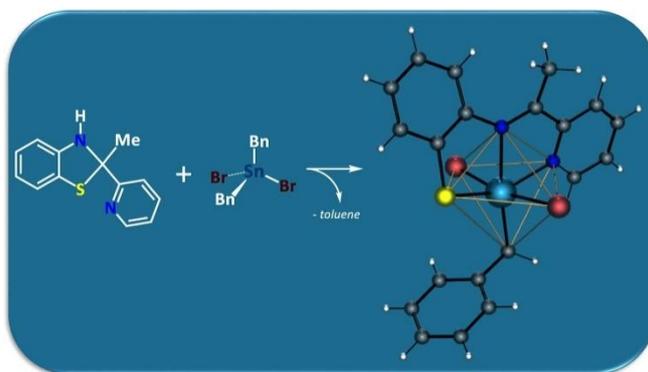


Все эти окислительно-восстановительные конгены демонстрируют эффективное и чистое образование биметаллических комплексов, закрытых лигандами 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe). Полученные комплексы охарактеризованы посредством систематического исследования химических и электронных свойств с помощью таких методов, как циклическая вольтамперометрия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях ближнего инфракрасного диапазона, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ядерная спектроскопия, магнитно-резонансную спектроскопия и дифракция рентгеновских лучей. Эти подробные синтетические и спектроскопические исследования подчеркивают важные различия между представленной здесь

стратегией трансметаллирования и ранее описанными синтетическими методами установки TTFt. Кроме того, полезность этой стратегии стабилизации можно проиллюстрировать наблюдением необычной радикально-радикальной упаковки TTF в твердом состоянии и димеризации в растворенном состоянии. Теоретические расчеты, основанные на методах вариационной двух-электронной матрицы приведенной плотности, использовались для исследования этих необычных взаимодействий и иллюстрируют принципиально разные уровни ковалентности и перекрытия в зависимости от ориентации ядер TTF. В совокупности эта работа демонстрирует, что блоки TTFt с оловом являются идеальными реагентами для установки перестраиваемых окислительно-восстановительных лигандов TTFt, позволяющих создавать совершенно новые геометрические и электронные структуры.

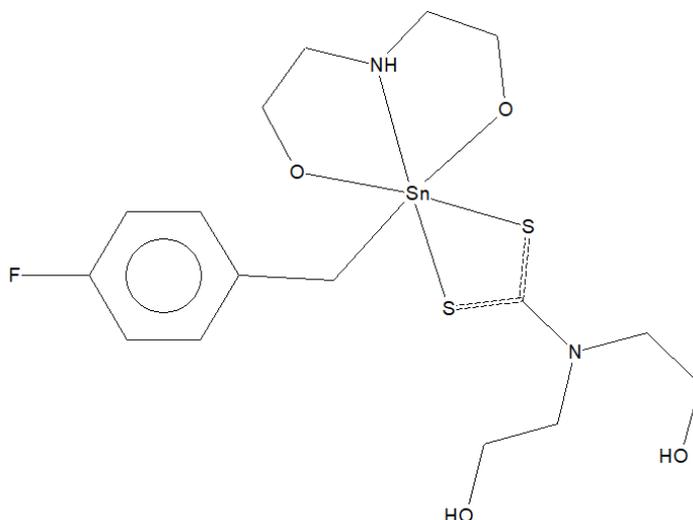
### Синтез органических соединений олова $R\text{SnX}_3$

Кроме классических методов получения оловоорганических соединений [1], существуют и нетривиальные способы их синтеза, к которым, безусловно, относится получение авторами работы [149] из производных  $R_2\text{SnHal}_2$  комплексов олова, содержащих одну связь Sn–C. Так, показано, что дибензилдибромолово(IV) способствует раскрытию кольца гетероцикла 2-метил-2-пиридил-2,3-дигидробензо[d]тиазола с активацией одной связи C–Sn и выделением толуола в качестве побочного продукта.



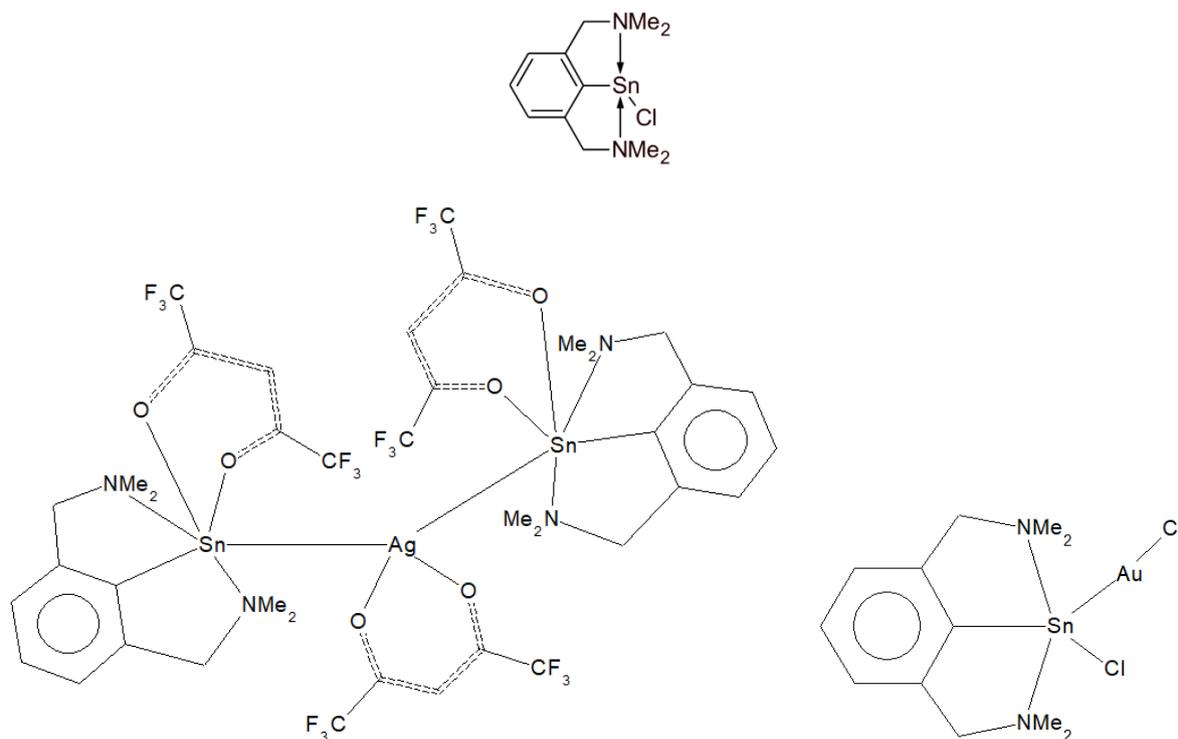
Полученный гетеролептический комплекс  $[\text{Sn}\{\text{L}\}\text{BnBr}_2]$  (**363**), где  $\{\text{L}\} = \{\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}^-$ , демонстрирует тридентатную координацию  $\kappa^3\text{-N,N',S}$  основания Шиффа. Химический сдвиг  $^{119}\text{Sn}\{1\text{H}\}$  согласуется с гексакоординированными частицами олова(IV) в растворе. По данным РСА в кристалле **363** атом олова имеет искаженную октаэдрическую локальную геометрию с обоими бромлигандами в *транс*-положении.

Производное олова(IV) с одной связью Sn–C можно синтезировать и по реакции замещения из ди(4-фторбензил)оловодихлорида и дитиокарбаматного лиганда, полученного из сероуглерода, диэтанолamina и гидроксида натрия в метаноле [150].



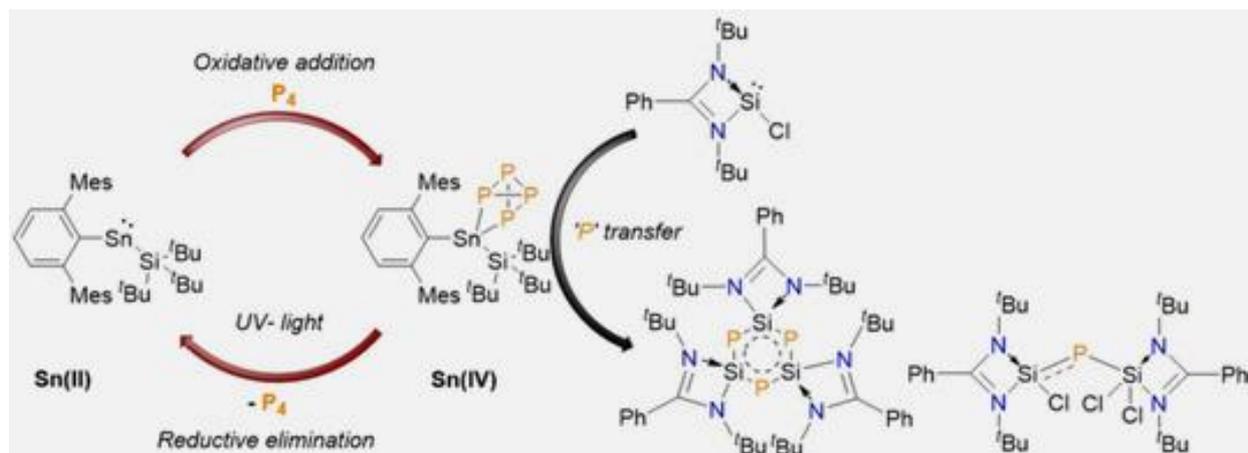
Целевой продукт (**364**) выделяли из реакционной смеси с выходом 8%. Атом олова координируется метилен-углеродным атомом 4-фторбензильного заместителя, двумя атомами серы дитиокарбаматного лиганда вместе с имино-азотом и двумя этоксид-кислородными атомами. Дитиокарбаматный лиганд хелатируется симметричным образом, что видно по эквивалентности длин связей Sn–S [2,5906(5) и 2,5934(5) Å]; эта эквивалентность отражается в равенстве ассоциированных связей C–S [1,731(2) и 1,734(2) Å]. Имеется небольшая разница в длинах связей Sn–O [2,0624(13) и 2,0360(14) Å], несмотря на то, что каждый атом кислорода находится приблизительно в *транс*-положении к тиолат-атому серы; длина связи Sn–N равна 2,2870(17) Å. Набор указанных лигандов определяет координационный полиэдр атома олова как искаженный октаэдр, искажение которого связано с острым хелатным углом SSnS, равным 69,564(15)°. В первом приближении атомы O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> образуют квадратную плоскость, а атом Sn лежит на 0,2859(6) Å выше этой плоскости в направлении атома углерода 4-фторбензильного лиганда. Тридентатный способ координации 2,2'-иминодиэтанолатного лиганда дает два пятичленных кольца Sn,O,N,C<sub>2</sub>, которые принимают разные конформации.

Внутримолекулярный N→Sn-координированный станнилен L(Cl)Sn (**365**) {L = [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sup>−</sup>} использовался в качестве лиганда для соединений серебра(I) и золота(I). Реакции соединения **365** с AgX (X = OAc, асас и Hfac) протекают как реакции замещения и *in situ* образуют станнилены L(X)Sn и AgCl с последующим образованием комплексов [{L(OAc)Sn}·AgCl]<sub>4</sub> (**366**), [{L(асас)Sn}·AgCl]<sub>4</sub> (**367**) и [{L(Hfac)Sn}<sub>2</sub>·Ag(Hfac)] (**368**) [151].



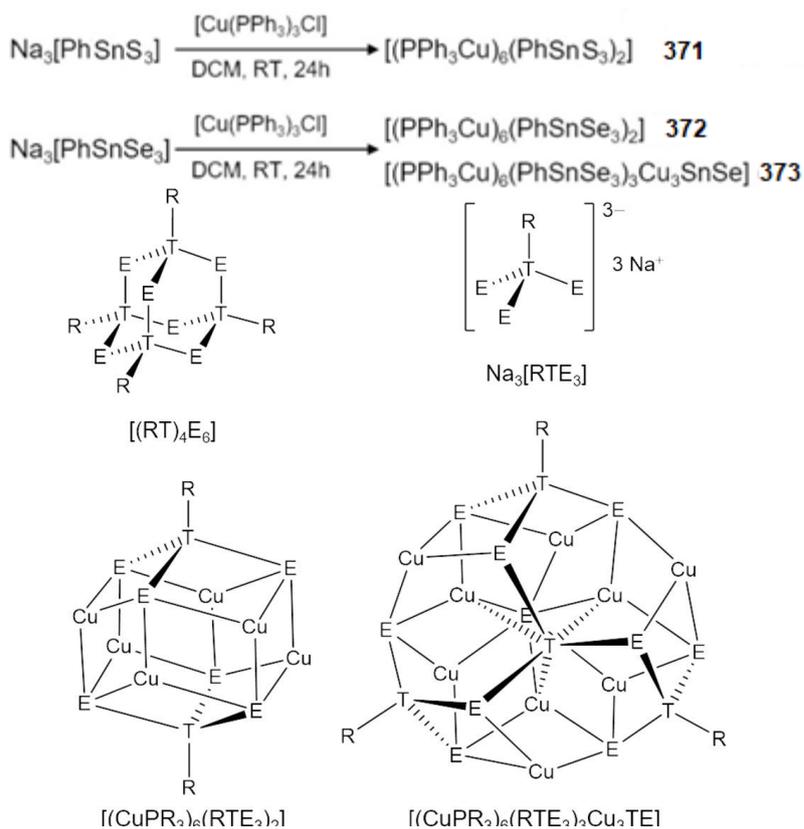
Напротив, реакции **365** с [(THF)Ag{HB(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}] и [(Me<sub>2</sub>S)·AuCl] протекают без каких-либо признаков замещения хлора и дают комплексы [{L(Cl)Sn}·Ag{HB(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}] (**369**) и [{L(Cl)Sn}·AuCl] (**370**). Все комплексы охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Расчеты DFT сопровождают экспериментальную работу. В то время как теоретические исследования предполагали наличие взаимодействия Sn→Ag в **366–369**, ковалентный характер связи Sn–Au был оценен для **370**.

Использование станнилена на силильном носителе (MesTerSn(SitBu<sub>3</sub>) [MesTer=2,6-(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]) позволяет активировать белый фосфор в мягких условиях. Реакция хлорида силлена с активированным комплексом P<sub>4</sub> приводит к легкому переносу атома P [152].



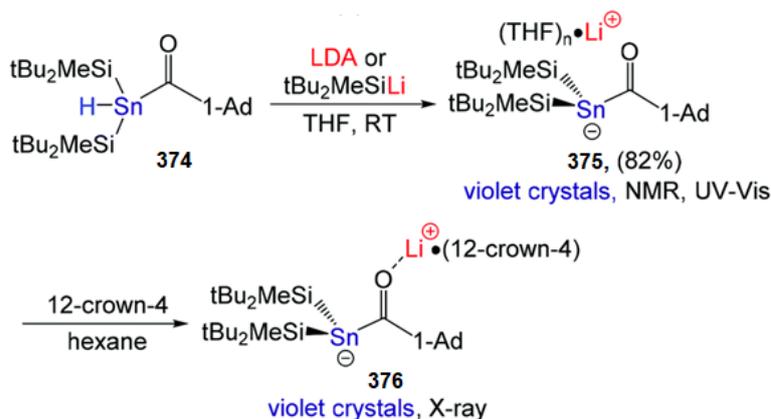
Вычислительный анализ рационализирует электронные характеристики и высокую реакционную способность гетеролептического силлизамещенного станилена.

Реакции фрагментации органохалькогенидных кластеров гетероадамантанового типа  $[(\text{PhSn})_4\text{E}_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) при добавлении соответствующего халькогенита натрия дали соли общей формулы  $\text{Na}_3[\text{PhTE}_3]$  [153]. Реакция этих солей с  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  дала ряд кластеров органохалькогенита меди **371–373**  $[(\text{CuPPh}_3)_6(\text{PhTE}_3)_2]$ .



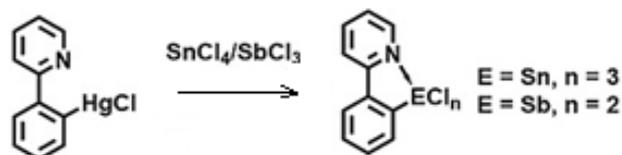
Соединения **371–373** имеют общий структурный мотив с двумя интактными звеньями  $\{\text{PhSnE}_3\}$ , координирующими фрагмент  $\text{Cu}_6$ , и только для конгенов Sn. При более медленной кристаллизации реакционной системы Sn/Se были получены монокристаллы соединения  $[(\text{CuPPh}_3)_6(\text{PhSnSe}_3)_3\text{Cu}_3\text{SnSe}]$  (**373**), в основе которых лежит более крупная кластерная структура. Следовательно, **373** может образоваться из **372** за счет включения дополнительных фрагментов кластера. Экспериментально и квантово-химически определенные оптические свойства сравнивались с родственными кластерами.

По реакции ацилстаннана **374** с LDA или  $t\text{-Bu}_2\text{MeSiLi}$  в тетрагидрофуране синтезирован стабильный станненолат лития **375**, который охарактеризован с помощью рентгеновской кристаллографии и спектроскопии ЯМР и УФ-видимой области [154].



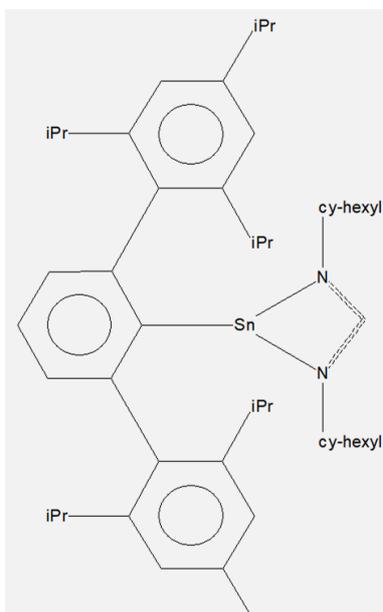
Спектроскопические и структурные особенности в сочетании с квантово-механическими расчетами DFT указывают на то, что **375** лучше всего описывается как ацилзамещенный станнил-анион, принимающий станнолятную кето-таутомерную структуру  $\mathbf{375} \leftrightarrow \mathbf{376}$ .

Путем *транс*-металлирования  $\text{ppyHgCl}$  [ $\text{ppy} = 2\text{-}(2'\text{-пиридил})\text{фенил}$ ] (**377**) галогенидами олова и сурьмы ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ) осуществлен синтез моноорганических галогенидов основной группы,  $[\text{ppySnCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(0,5\text{диокс})$  (диокс = 1,4-диоксан) (**378**) и  $[\text{ppySbCl}_2]$  (**379**) [155].

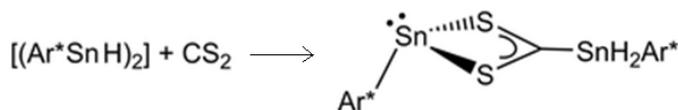


Синтезированные соединения охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ), ИК-Фурье-спектроскопии, ESI-MS, CHN-анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Молекулярные структуры **378**, **379** обнаруживают сильную внутримолекулярную координацию N-атомов боковых плеч с центрами элементов главной группы.

Гидрид двухвалентного олова  $[(\text{Ar}^*\text{SnH})_2]$  взаимодействует с диорганокарбодиимидом и адамантилизоцианатом с образованием продукта реакции гидростаннирования (**380**) [156].

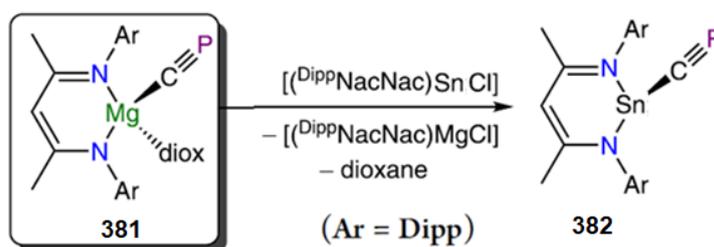


Сероуглерод реагирует со станнил-станниленовым изомером низковалентного оловоорганического гидроксида (**381**).



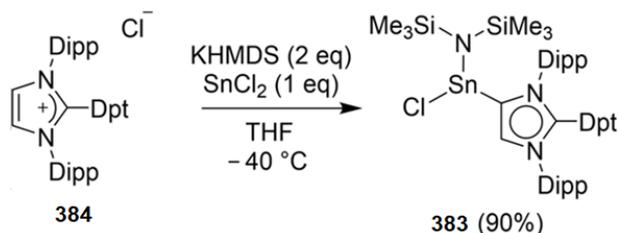
Станнильная часть образует в **381** связь Sn–C, тогда как станниленовая часть координируется с двумя атомами серы.

Цианидный ион играет ключевую роль в ряде промышленных химических процессов, таких, например, как извлечение золота из руд. Несмотря на огромный потенциал таких ионов как лигандов в координационных соединениях подходящий метод синтеза солей цианидов отсутствовал. В работе [157] сообщается о синтезе и выделении цианидного комплекса олова.



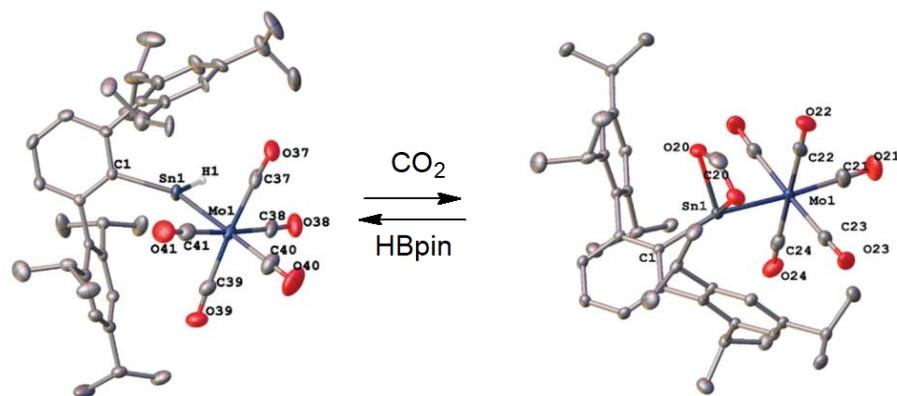
По аналогии с реактивами Гриньяра эти соединения могут быть использованы для включения цианид-иона в координационную сферу металлов по простому протоколу солевого метатезиса.

Мезоионные имидазолилидены признаны превосходными электронодонорными лигандами в металлоорганической химии и химии основных групп. Однако эти карбеновые лиганды обычно проявляют плохие  $\pi$ -акцепторные свойства. Проведен компьютерный анализ мезоионных имидазолилиденов, содержащих различные арильные или гетероарильные заместители. Исследование показало, что дифенилтриазинильный (Dpt) заместитель делает соответствующий карбен особенно  $\pi$ -кислотным. Результаты расчетов подтверждены экспериментально. Обнаружено, что мезоионный имидазолилиден с заместителем Dpt является лучшим  $\sigma$ -донором и лучшим  $\pi$ -акцептором по сравнению с N-гетероциклическим карбеном [158]. Чтобы продемонстрировать полезность нового карбена, лиганд использовали для стабилизации соединения низковалентного парамагнитного олова. В качестве прекурсора был получен стабилизированный карбеном станнилен **383** реакцией имидазолиевой соли **384** с двумя эквивалентами KHMDS в ТГФ при  $-40^\circ\text{C}$  с последующим добавлением безводного  $\text{SnCl}_2$ .



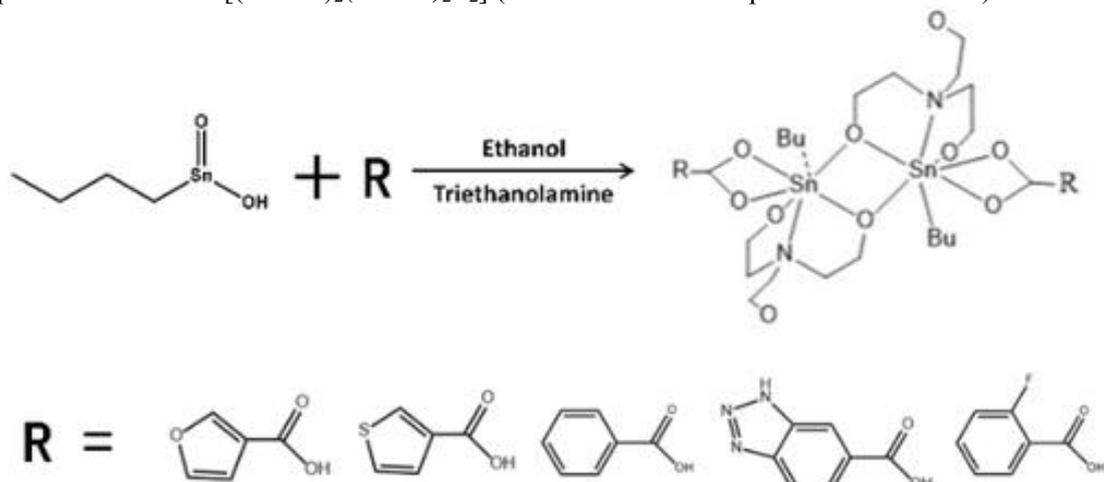
Продукт был охарактеризован с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Реакции гидридов арилолова(II)  $\{\text{Ar}^{\text{iPr}^4}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$  или  $\{\text{Ar}^{\text{iPr}^6}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$  ( $\text{Ar}^{\text{iPr}^4} = -\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^{\text{iPr}}\text{Pr}_2)$ ,  $\text{Ar}^{\text{iPr}^6} = -\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^{\text{iPr}}\text{Pr}_3)$ ) с двумя эквивалентами карбонила молибдена  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  дают комплексы переходных металлов гидроксида двухвалентного олова,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}^6})\text{H}\}$  (**385**) и  $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}^4})(\text{THF})\text{H}\}$  (**386**) соответственно [159]. Комплекс **385** вызывает гидростаннирование диоксида углерода с образованием  $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}^6})(\kappa^2\text{-O, O'}\text{-O}_2\text{CH})\}$  (**385**), который содержит бидентатный формиатный лиганд, координирующий атом олова. Реакция **387** с пинаколбораном HВrin (pin = пинаколато) в бензоле регенерировала **385** с количественным выходом.



Все комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, а также УФ-видимой, ИК- и многоядерной спектроскопии ЯМР. Выделение **385** и **386** согласуется с существованием мономерных форм  $\{\text{Ar}^{\text{iPr}_4}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$  и  $\{\text{Ar}^{\text{iPr}_6}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$  в растворе. Регенерация **385** из **387** посредством реакции с пинаколбораном в качестве источника водорода показывает каталитический потенциал **385** в гидрировании  $\text{CO}_2$ .

В работе [160] путем контроля различных лигандов был синтезирован и охарактеризован ряд биядерных комплексов  $[(n\text{BuSn})_2(\text{TEOA})_2\text{L}_2]$  ( $\text{L}$  = остаток монокарбоновой кислоты).

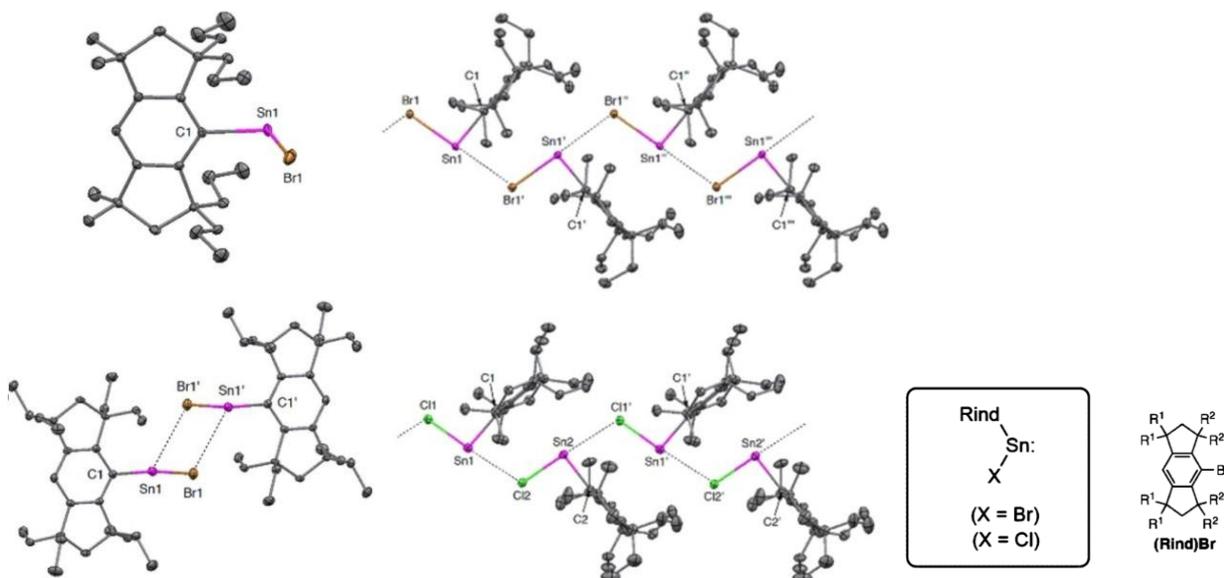


Показано, что эффективная регулировка интенсивности поляризуемости может быть достигнута путем регулирования структур материала, что обеспечивает новый потенциал для применения олово-оксокластеров в области нелинейной оптики.

Комплексы моноалкилолова (IV) являются известными катализаторами реакций этерификации и образования сложных полиэфиров, однако механизм действия этих кислотных комплексов Льюиса до сих пор неизвестен. В работе [161] сообщается об исследованиях механизма реакций *n*-бутилстанновой кислоты, проанализированных методами ЯМР, ИК и МС. Обнаружено, что в соответствующих каталитических условиях присутствуют только мономерный  $n\text{-BuSn}(\text{OAc})_3$  и димерный  $(n\text{-BuSnOAc}_2\text{OEt})_2$ . Расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) подтверждают одноядерный механизм, в котором  $n\text{-BuSn}(\text{OAc})_3$  и димер  $(n\text{-BuSnOAc}_2\text{OEt})_2$  рассматриваются как внециклические соединения, а разрыв связи углерод – кислород является наиболее частым определяющим шагом.

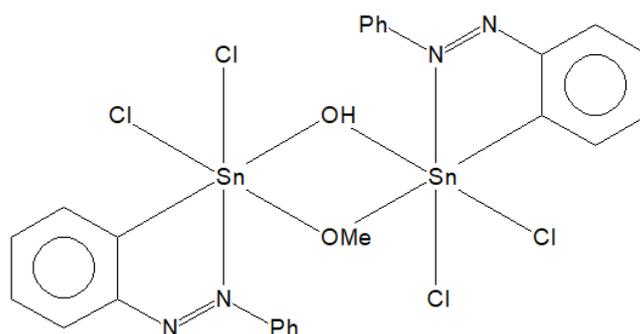
Ряд бромстанниленов,  $(\text{Rind})\text{BrSn}$ : ( $\text{Rind} = \text{EMind}$  (**a**,  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ),  $\text{Eind}$  (**b**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ ),  $\text{MPind}$  (**c**,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{}^n\text{Pr}$ )), были получены в виде термостабильных при комнатной температуре кристаллических материалов, включающих в себя конденсированные кольцевые объемные группы Rind ( $\text{Rind} = 1,1,7,7\text{-тетра-}\text{R}^1\text{-}3,3,5,5\text{-тетра-}\text{R}^2\text{-s-гидриндацен-4-ил}$ ) [162]. Объемные бромстаннилены на основе  $\text{Eind}$  и более объемные  $\text{MPind}$  (**b**, **c**) были синтезированы реакцией  $\text{SnBr}_2$  (диоксана) с одним эквивалентом  $(\text{Rind})\text{Li}$  в ТГФ. Напротив, менее громоздкие галогеностаннилены на основе  $\text{EMind}$  ( $\text{EMindXSn}$ : ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) были получены реакцией перераспреде-

ния лиганда между диарилстанниленом  $(EMind)_2Sn$ : и  $SnX_2$ : (диоксан) ( $X = Br, Cl$ ) в толуоле. Кристаллические структуры  $(EMind)BrSn$ .,  $(Eind)BrSn$ : и  $(MPind)BrSn$ : определены рентгеноструктурными методами наряду со структурой  $(EMind)ClSn$ ..



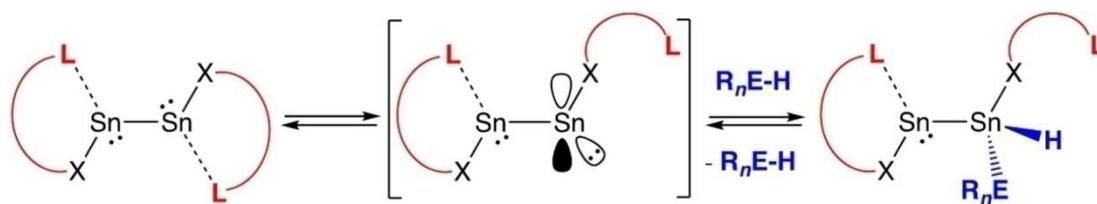
В то время как более объемный комплекс на основе MPind имеет мономерную структуру с изогнутым двухкоординатным центром Sn(II), для комплекса на основе Eind обнаружен координационный димер, в котором два атома Sn асимметрично соединены мостиком с двумя атомами Br. Менее громоздкие комплексы на основе EMind демонстрируют уникальную одномерную (1D) полимерную структуру в своих кристаллах с чередующимися атомами Sn и Br или Cl, поддерживаемыми перпендикулярно ориентированными группами EMind.

Двухъядерный моноорганостанноксан с гидроксिमостиком  $[(R\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OMe})\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $R = 2$ -фенилазофенил) (**388**) получен реакцией  $R\text{SnCl}_3$  ( $R = 2$ -фенилазофенил) с гидроксидом натрия в стехиометрическом соотношении ацетон/метанол (1:1) при комнатной температуре [163]. Частичный гидролиз  $R\text{SnCl}_3$  сопровождается замещением двух хлоров одним гидроксидным и одним метоксилигандом.



Молекулярная структура **388** содержит два центра олова в искаженной октаэдрической геометрии, которые соединены гидроксидо-мостиками и метокси-лигандами. Кроме того, рентгеноструктурный анализ монокристалла **1** показал образование 1D и 2D супрамолекулярных архитектур из-за межмолекулярных водородных связей и взаимодействий  $\text{CH} \cdots \pi$ .

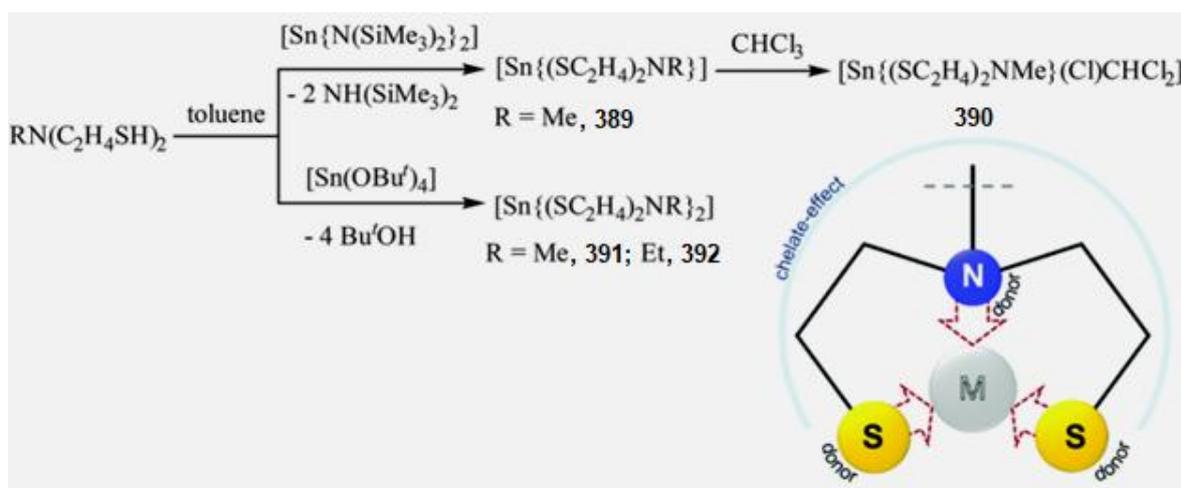
В работе [164] сообщается о синтезе дистаннинов с клещевым лигандом, несущим боковые доноры аминов, который способен обратимо активировать связи E–H в одном или обоих центрах олова посредством диссоциации гемилабильных донорно-акцепторных взаимодействий N–Sn. Эту химию можно использовать для последовательной (и обратимой) сборки цепочек смешанной валентности атомов олова типа  $\text{ArSn}\{\text{Sn}(\text{Ar})\text{H}\}_n\text{SnAr}$  ( $n = 1, 2$ ).



Reversible bond activation mediated by (de)coordination of a hemi-labile donor, L

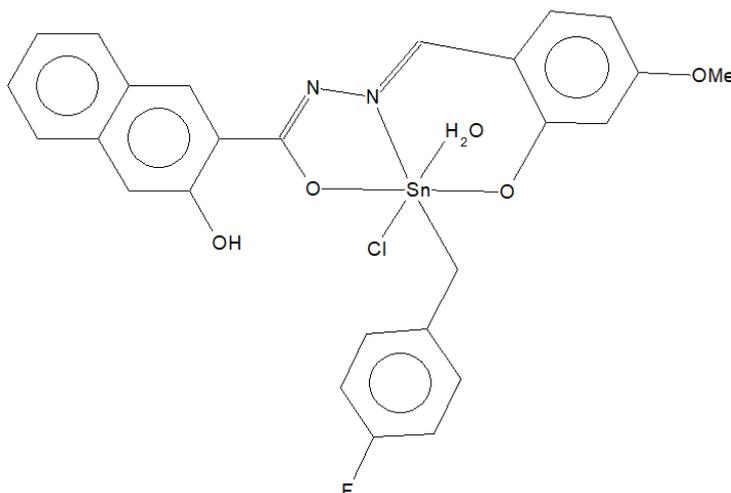
Экспериментально наблюдаемая (снижающаяся) склонность к росту цепи с увеличением длины цепи может быть объяснена как термодинамически, так и кинетически электроноакцепторными свойствами звеньев основной цепи  $-\text{Sn}(\text{Ar})\text{H}-$ , образующихся в результате окислительного присоединения.

Низкотемпературный синтез наноматериалов в фазе раствора с использованием разработанных молекулярных прекурсоров обладает огромными преимуществами по сравнению с традиционным высокотемпературным твердофазным синтезом. К ним относятся контроль стехиометрии на атомном уровне, однородная дисперсия элементов и равномерно распределенные наночастицы. Однако для использования этих преимуществ обычно требуются рационально сконструированные молекулярные комплексы, обладающие определенными свойствами. В работе [165] сообщается о синтезе соединений, содержащих связи  $\text{Sn}-\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ), которые легко разлагаются в различных условиях (твердая фаза/фаза раствора, термический/микроволновой нагрев, одиночные/смешанные растворители, различные растворители) с получением нанохлопьев халькогенида олова с фазовой чистотой или смешанной фазой с определенными соотношениями.



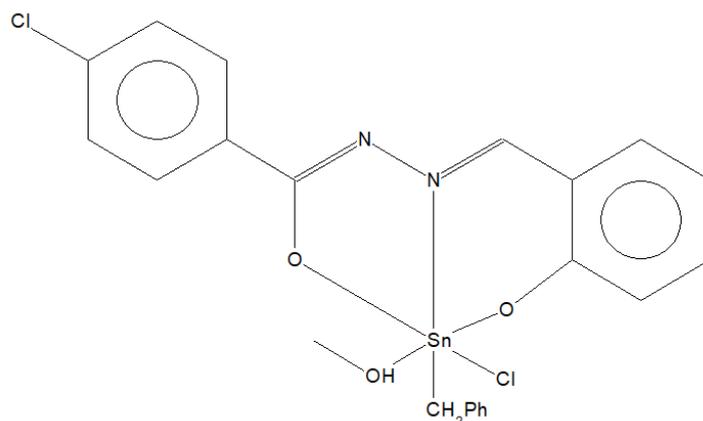
Фазоселективный синтез халькогенидов олова, содержащих различные фазы ( $\text{SnE}$ ,  $\text{Sn}_2\text{E}_3$  и  $\text{SnE}_2$ ;  $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ), представляет собой важную задачу. В исследовании используются разностороннее координационное поведение и способность легкого переноса халькогенидных атомов лигандов  $N$ -алкилдидэантиоламина и  $N,N$ -диметилселеномочевины для получения новых молекулярных предшественников  $\text{Sn}(\text{II})$  и  $\text{Sn}(\text{IV})$ , содержащих связи  $\text{Sn}-\text{C}$ . Они подвергаются легкому разложению в различных условиях (твердая фаза/фаза раствора, термический/микроволновой нагрев, одиночные/смешанные растворители, переменная температура и т. д.) с получением фазовых чистых или смешанных наноструктур халькогенида олова с определенными соотношениями. Эти результаты показывают, что продуманный выбор подходящих предшественников и тщательный контроль условий реакции могут помочь в получении целевых материалов воспроизводимым образом.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида ди(4-фторбензил)олова и  $(\text{E})-\text{N}'$ -[1-(4-метокси-2-гидроксипбензилиден)-3-гидрокси-2-нафтогидразида] в метаноле синтезировали желтые кристаллы аква-хлорида-(4-фторбензил-кС)-(N'-(4-метокси-2-оксибензилиден)-3-гидрокси-2-нафтогидразидфто-к<sup>3</sup>N,O,O')олова(IV) с выходом 16 % [166].



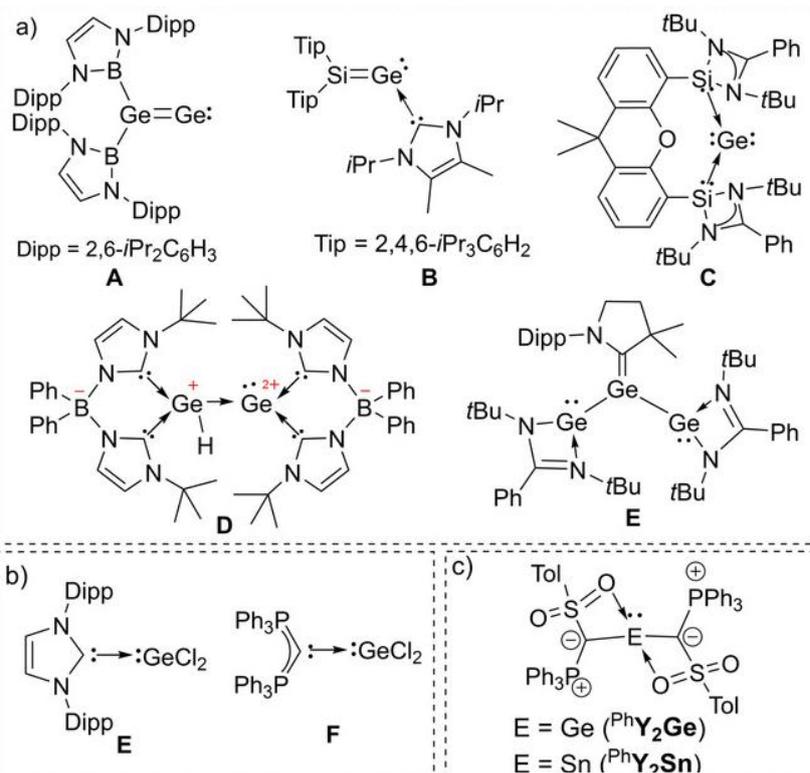
Атом олова координируется тридентатным лигандом через атомы кислорода и азота, хлора, метилен-углеродного атома органического заместителя и водного лиганда. Результирующая координационная геометрия основана на октаэдре с тремя *транс*-углами, значительно отклоняющимися от идеального угла  $180^\circ$ : OSnO  $156,75(7)^\circ$ , NSnCl  $171,06(9)^\circ$  и ClSnO  $174,40(5)^\circ$ . Донорные атомы O,N,O тридентатного лиганда занимают меридиональные позиции в октаэдрическом окружении. Отклонения в основном связаны с острыми хелатными углами OSnN  $74,21(8)^\circ$  и OSnO  $84,92(8)^\circ$ , образующимися в пятичленном и шестичленном кольцах соответственно. Пятичленное хелатное кольцо плоское со среднеквадратичным значением отклонения атомов  $0,011 \text{ \AA}$ .

Кипячением эквимольных количеств дихлорида дибензилолова и гидразонового лиганда, полученного конденсацией салицилового альдегида и 4-хлорбензгидразида, в метаноле в течение 2 ч получали желтые кристаллы бензил-хлоридо-(4-хлоро-*N*-[(2-оксидофенил)метилен] бензолкарбоксидразонато)-метанол-олова(IV) (**393**) с выходом 62 % [167].



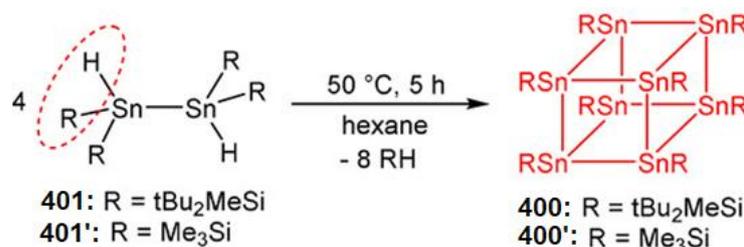
В структуре комплекса атом олова координирован тридентатным гидразонным лигандом через атомы кислорода и азота, хлора, метилен-углеродного атома бензильного заместителя и молекулой метанола. В искаженной октаэдрической геометрии  $CClNO_3$  отклонения от идеального угла  $180^\circ$  наблюдаются для OSnO [ $156,86(12)^\circ$ ], NSnCl [ $168,16(15)^\circ$ ] и ClSnO [ $172,98(10)^\circ$ ]. Эти отклонения в значительной степени связаны с острыми углами, образуемыми у атома олова пяти- и шестичленными хелатными кольцами. Хелатные кольца расположены приблизительно в одной плоскости с двугранным углом между ними, равным  $6,2(2)^\circ$ . Двугранный угол между пятичленным кольцом и присоединенным фенильным кольцом составляет  $11,7(2)^\circ$ , а двугранный угол между шестичленным хелатным кольцом и присоединенным фенильным кольцом составляет  $5,7(2)^\circ$ . Бензильный заместитель расположен над остатком гидразона, и двугранный угол между ним и каждой из плоскостей пяти- и шестичленных хелатных колец составляет  $78,24(14)$  и  $84,39(15)^\circ$  соответственно.

Молекулы двухядерных низковалентных соединений тяжелых элементов главной группы привлекают внимание из-за их необычных ситуаций связывания, а также применения в активации связей и синтезе материалов. Выделение таких соединений обычно требует использования заместителей, обеспечивающих достаточную стабильность и синтетическую доступность. В работе [168] сообщается об использовании донорных илидных заместителей для доступа к низковалентным двухъядерным соединениям 14-й группы. Илиды не только придают стерическую и электронную стабилизацию, но также обеспечивают легкий синтез путем переноса илида из предшественников тетрилена типа  $\text{RY}_2\text{E}$  в  $\text{ECl}_2$  ( $\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{RY}=\text{TolSO}_2(\text{PR}_3)\text{C}$  с  $\text{R}=\text{Ph}, \text{Cy}$ ).



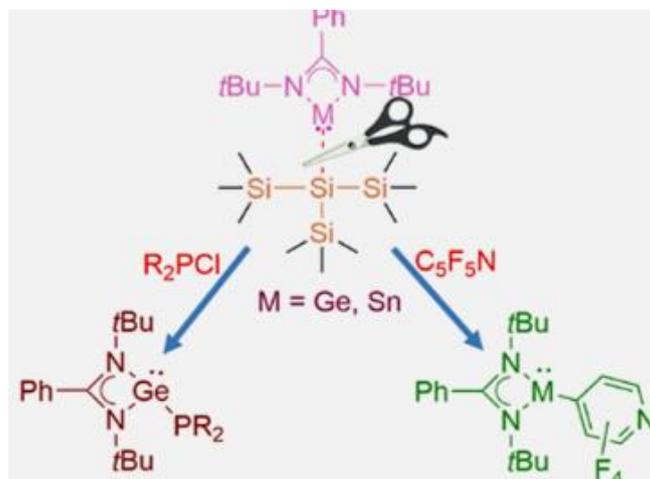
Этот метод позволил выделить биядерные комплексы среди германиевого аналога винилового катиона  $[(\text{PhY})_2\text{GeGe}(\text{PhY})]^+$  с электронной структурой, лучше всего описанной как стабилизированный гермиленом катион  $\text{Ge}(\text{II})$  и илид(хлор)дигермен  $[\text{CyY}(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{Cl})\text{CyY}]$  с несимметричной структурой.

Термолиз *трис*(силил)гидрида олова **394**, полученного из  $\text{R}_2\text{HSn-SnR}_2\text{H}$ , при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3 часов приводит к удалению  $\text{tBu}_2\text{MeSiH}$  и образованию *бис*(силил)станнилена **395**, который димеризуется с образованием дистаннена **396** [169]. Соединение **395** может быть захвачено  $\text{NHCMe}$  с образованием комплекса станнилен- $\text{NHCMe}$  **397**. При нагревании ( $70^\circ\text{C}$ , 24 ч) **396** дает станнил-радикал **398** вместе с пентастаннатрицикло[2.1.0.0.2, 5]пентаном (**399**) (около 30 %) и следями (около 5 %) нового октастаннакубана **400**. Примечательно, что октастаннакубан **400** получают с выходом 70 % при мягком нагревании ( $50^\circ\text{C}$ ) 1,1,2-тетрасилилдистаннана **401** вместе с  $\text{tBu}_2\text{MeSiH}$ . Октастаннакубан **400** был охарактеризован с помощью рентгеновской кристаллографии, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии.



Основываясь на квантово-механических расчетах DFT, превращение **401** → **400** происходит путем восстановительного отщепления двух молекул  $t\text{Bu}_2\text{MeSiH}$  от **401** с образованием дистаннина (или его бис-станниленового изомера) с последующей его тетрамеризацией.

В работе [170] описан синтез амидинато-гермилена (**402**) и -станнилена (**403**) с трис(триметилсилил)силильным заместителем. Взаимодействие **402** с хлорфосфинами привело к замещению гиперсилильного фрагмента и образованию фосфиногермиленов (**404** и **405**) и элиминированием  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ . Реакции **402** и **403** с  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  приводили к образованию пентафторпиридилгермилена (**406**), -станнилена (**407**) и  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiF}$ .



Это первые примеры арилгермиленов или станниленов, полученных путем активации связи C–F перфторарена. Реакция соединения **403** с  $\text{Me}_3\text{NO}$  привела к образованию нового кольца  $\text{Sn}_2\text{O}_2$  (**408**). Все соединения были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

### Заключение

Химия металлоорганических и координационных соединений олова в настоящее время развивается достаточно интенсивно, и в последние 10–15 лет получено большое количество разнообразных моно-, би- и полиядерных соединений; показано, что данные соединения олова демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных процессах. При изучении данных соединений обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов (реакции этерификации, гидростаннилирования, образование новых связей углерод–углерод и др.), показана возможность стабилизации соединений одно- и двухкоординированного олова; продемонстрирована возможность радикальных реакций, реакций миграции, сочетания Стилле, расширения кольца, реакций с элементами. Ряд оловоорганических производных является биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Оловоорганические и координационные соединения к настоящему времени остаются значительно менее изученными по сравнению с кремнийсодержащими соединениями, однако анализ публикаций по данной теме позволяет сделать вывод о том, что интерес к данным соединениям постоянно растет, так как производные олова имеют перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы и многое другое.

### Список источников

1. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
2. Abul-Futouh H., Almazahreh L.R., Abaalkhail S.J. et al. // New J. Chem. 2020. V. 45. P. 36. DOI: 10.1039/D0NJ04790B

3. Caló F.P., Fürstner A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 59. P. 13900. DOI: 10.1002/anie.202004377
4. Manankandayalage C., Unruh D.K., Krempner C. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 6263. DOI: 10.1002/chem.202005143
5. Holtkamp P., Poier D., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 3793. DOI: 10.1002/chem.202004600
6. Zhang S., Chen J.-F., Hu G. *et al.* // *Organometallics.* 2022. V. 41. P. 99. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00447
7. Gehlhaar A., Wölper C., Vight F. *et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. e202100883. DOI: 10.1002/ejic.202100883
8. Müller F., Wickemeyer L., Schwabedissen J. *et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 1955. DOI: 10.1039/D1DT03658K
9. Meyer F., Kuzmera T., Lork E. *et al.* // *Z. Anorg. All. Chem.* 2021. V. 647. P. 1890. DOI: 10.1002/zaac.202100210
10. Gonzalez-Rodriguez E., Abdo M.A., Passos Gomes G. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 8352. DOI: 10.1021/jacs.0c01856
11. Nakashima T., Nakayama Y., Shiono T., Tanaka R. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 865. DOI: 10.1021/acscatal.0c04758
12. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1227. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0287
13. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M., Kipke W. *et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 4993. DOI: 10.3390/molecules25214993
14. Heitkemper T., Na L., Sindlinger C.P. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 2706. DOI: 10.1039/D0DT00393J
15. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M., Rusch P. *et al.* // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 3282. DOI: 10.1039/D1MA00104C
16. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M. *et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 9775. DOI: 10.1039/D0CC04525J
17. Rojas-León I., Hernández-Cruz M.G., Vargas-Olvera E.C. *et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 920. P. 121344. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121344
18. Schäfer F., Lamm J.-H., Neumann B. *et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 32. P. 3265. DOI: 10.1002/ejic.202100497
19. Kameo H., Izumi D., Matsuzaka H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. P. 2539. DOI: 10.1002/ejic.202100334
20. Morris L.J., Rajabi N.A., Mahon M.F. *et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10523. DOI: 10.1039/D0DT02406F
21. Kamimura A., Itaya T., Yoshinaga T. *et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. P. 1700. DOI: 10.1002/ejoc.202000034
22. Chen L., Wang Z., Qiu T. *et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. e5790. DOI: 10.1002/aoc.5790
23. Bender D.N., Lough A.J., Wylie R.S. *et al.* // *Inorganics.* 2020. V. 8. P. 35. DOI: 10.3390/inorganics8050035
24. Someşan A.-A., Silvestru C., Varga R.A. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 3817. DOI: 10.1039/D0NJ06016J
25. Ohshita J., Yamaji K., Adachi Y. // *ChemPlusChem.* 2020. V. 85. P. 1912. DOI: 10.1002/cplu.202000418
26. Ito S., Kuwabara T., Ishii Y. // *Organometallics.* 2020. V. 39. P. 640. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00042
27. Dahmani M., Et-Touhami A., Yahyi A. *et al.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1225. P. 129137. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129137
28. Haezam F.N., Awang N., Kamaludin N.F. *et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.* 2020. C. 76. P. 167. DOI: 10.1107/S2056989020000122
29. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 981. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0138

30. Debnath P., Singh K.S., Devi T.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 510. P. 119736. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119736
31. Du X., Zhang R., Li Q. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 935. P. 121654. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121654
32. Hettich T.D., Rudolf R., Feil C.M. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 5412. DOI: 10.1002/chem.202005437
33. Kran E., Mück-Lichtenfeld C., Daniliuc C.G., Studer A. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 9281. DOI: 10.1002/chem.202101124
34. Xiao X., Wang Z., Zhao M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1216. P. 128255. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128255
35. Vieriu S.-M., Someșan A.-A., Silvestru C. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 1020. DOI: 10.1039/D0NJ05069E
36. Baul T.S.B., Manne R., Duthie A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 941. P. 121802. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121802
37. Gallego A.M., Peñas-Defrutos M.N., Marcos-Ayuso G. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 11336. DOI: 10.1039/D0DT02335C
38. Holtkamp P., Glodde T., Poier D. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 17388. DOI: 10.1002/anie.202007653
39. Chen S., Zhang R.-F., Guo Q. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 125. P. 108404. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108404
40. Isrow D., Ahmadi M., Impellizzeri S., Captain B. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 936. P. 121715. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121715
41. Reza M.S., Ghosh S. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 942. P. 121819. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121819
42. Baul T.S.B., Chaurasiya A., Nonglait B.L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 946-947. P. 121898. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121898
43. Шарутин В.В., Сенчурич В.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурич В.С., Андреев П.В. // *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88, № 5. С. 866.
45. Шарутин В.В., Сенчурич В.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
46. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // *Dalton Trans.* 2008. Iss. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
47. Davis J.V., Gamage M.M., Guio O. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 12075. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01291
48. An B.-H., Zhang R.-F., Du X.-M. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2020. V. 206. P. 111022. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2020.111022
49. Kumar V., Rodrigue C., Bryce D.L. // *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 3, 2027. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01681
50. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.
51. Krahfuss M.J., Radius U. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. P. 548. DOI: 10.1002/ejic.202000942
52. Joy M.T.R., Uddin M.M., Bhoumik N.C. et al. // *Transition Met. Chem.* 2021. V. 46. P. 149. DOI: 10.1007/s11243-020-00431-7
53. Chapple P.M., Cartron J., Hamdoun G. et al. // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 7098. DOI: 10.1039/D1SC00436K
54. Sapsford J.S., Csókás D., Scott D.J. et al. // *ACS Catalysis.* 2020. V. 10. P. 7573. DOI: 10.1021/acscatal.0c02023
55. Antonenko T.A., Gracheva Yu.A., Shpakovsky D.B., et al. // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 960. P. 122191. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122191
56. Le Corre G., Gamboa-Carballo J.J., Li Z., Grütmacher H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 24817. DOI: 10.1002/anie.202108295
57. Moeng M.M., Malan F.P., Lotz S., Bezuidenhout D.I. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1252. P. 132093. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132093

58. Sun J. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1195. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0275
59. Nikitin E.A., Shpakovsky D.B., Tyurin V.Yu. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 959. P. 122212. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122212
60. Chen X., Wang H., Wang J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1250. P. 131738. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131738
61. Guo Y., He L., Guo J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 61. e202114341. DOI: 10.1002/anie.202114341
62. Charman R.S.C., Mahon M.F., Lowe J.P., Liptrot D.J. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 831. DOI: 10.1039/D1DT03109K
63. Bauer J.O. // *Main Group Met. Chem.* 2020. V. 43. P. 1. DOI: 10.1515/mgmc-2020-0001
64. Debnath P., Singh K.S., Sharma S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1223. P. 128971. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128971
65. Kumar V., Acharya J., Kumar P. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 3034–3043. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01664
66. Liu J., Song H., Wang T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 409. DOI: 10.1021/jacs.0c11448
67. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Duthie A. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. e6080. DOI: 10.1002/aoc.6080
68. Kumari R., Banerjee S., Roy P., Nath M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. E5283. DOI: 10.1002/aoc.5283
69. Farooqi S.I., Arshad N., Perveen F. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 192. P. 114845. DOI: 10.2116/analsci.22.439
70. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 143. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0542
71. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 163. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0553
72. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 179. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0563
73. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 775. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0888
74. Rojas-León I., Gómez-Jaimes G., Montes-Tolentino P. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 12276. DOI: 10.1002/chem.202101055
75. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 15218. DOI: 10.1021/acsomega.0c01206
76. Sun J. // *Z. Kristallogr. - New Cryst. Structures.* 2020. V. 235. P. 291. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0613
77. Xing C., Fang Y., Jiang L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 911. P. 121153. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121153
78. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Duthie A., Guedes da Silva M.F.C. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1227. P. 129541. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129541
79. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 512. P. 119892. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119892
80. Galván-Hidalgo J.M., Roldán-Marchán D.M., González-Hernández A. Et al. // *Med. Chem. Res.* 2020. V. 29. P. 2146. DOI: 10.1007/s00044-020-02630-4
81. Diop T., Ndioléne A., Diop M.B. et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2021. V. 76. P. 127. DOI: 10.1515/znb-2020-0195
82. González-Hernández A., León-Negrete A., Galván-Hidalgo J.M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. P. 130807. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130807
83. Steller B.G., Flock M., Fischer R.C. // *Chem. Commun.*, 2021. V. 57. P. 10095. DOI: 10.1039/D1CC02538D
84. Yusof E.N.M., Ishak N.N.M., Latif M.A.M. et al. // *Res. Chem. Intermed.* 2020. V. 46. P. 2351. DOI: 10.1007/s11164-020-04095-x

85. Berrones-Reyes J.C., Muñoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. et al. // Chem. Sel. 2020. V. 5. P. 1623. DOI: 10.1002/slct.201904816
86. Su H.-Q., Zhang R.-F., Guo Q. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1247. P. 131290. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131290
87. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121522. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121522
88. Jiang W., Fan S., Zhou Q. et al. // Bioorg. Chem. 2020. V. 94. P. 103402. DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.103402
89. Haezam F.N., Awang N., Kamaludin N.F., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct. 2020. V. 235. P. 675. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0894
90. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct. 2020. V. 235. P. 695. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0903
91. Tyagi A., Karmakar G., Mandal B.P. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13073. DOI: 10.1039/D1DT01142A
92. Ogienko M.A., Pushkarevskii N.A., Bashirov D.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. V. 47. P. 567. DOI: 10.1134/S1070328421080042
93. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698. DOI: 10.1039/D1TB01405F
94. Geringer E., Gerhard M., Koch M. et al. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 27. P. 2734. DOI: 10.1002/chem.202003889
95. Wang M., Yu Y.F., Jiang W.-J. et al. // Chin J. Struct. Chem. 2020. V. 30. P. 1965. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2747
96. Queen J.D., Phung A.C., Caputo C.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 2233. DOI: 10.1021/jacs.9b13604
97. Chen L., Wang L., An W. et al. // Inorg. Nano-Metal Chem. 2020. V. 50. P. 872. DOI: 10.1080/24701556.2020.1727515
98. Maudrich J.-J., Diab F., Weiß S. et al. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 4691. DOI: 10.1002/chem.202005119
99. Devi J., Yadav J., Lal K. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1232. P. 129992. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.129992
100. Sharma M.K., Rottschäfer D., Glodde T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 6414. DOI: 10.1002/anie.202017078
101. Linden A., Baul T.S.B. // Acta Cryst. 2021. V. C77. P. 209. DOI: 10.1107/S2053229621003545
102. Coterio-Villegas A. M., Pérez-Redondo M. del C., López-Cardoso M., et al. // Phosphorus, Sulphur, Silicon. Relat. Elem. 2020. V. 195. P. 498. DOI: 10.1080/10426507.2020.1723018
103. Alashkar N., Arca M., Alnasr H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 3925. DOI: 10.1002/ejic.202000665
104. Lara-Cerón J.A., Jiménez-Pérez V.M., Molina-Paredes A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 505. P. 119490. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119490
105. Miyashita Y., Nakata N., Ishii A. // Z. Anorg. All. Chem. 2021. V. 647. P. 1883. DOI: 10.1002/zaac.202100227
106. Aman M., Dostál L., Růžička A. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 12992. DOI: 10.1039/D1CC06173A
107. Jiang W., Tan Y., Peng Y. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 13525. DOI: 10.3390/ijms222413525
108. Denes E., Marongiu L., Arca M. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 963. P. 122282. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2022.122282
109. Shujah S., Ali S., Khalid N. et al. // Polyhedron. 2022. V. 215. P. 115678. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115678
110. Karmakar G., Halankar K.K., Tyagi A. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 15730. DOI: 10.1039/D1DT01312B
111. Kaur K., Singh R., Kaur V., Capalash N. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 148. DOI: 10.1039/D1NJ04612H

112. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1183. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0271
113. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1255. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0294
114. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1211. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0281
115. Sun J. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1231. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0288
116. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1327. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0326
117. Goerigk F., Birchall N., Feil C.M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. e202101026. DOI: 10.1002/ejic.202101026
118. Handford R.C., Nesbit M.A., Smith P.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 358. DOI: 10.1021/jacs.1c10144
119. Sharma S., Agnihotri N., Kumar K. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. e6521. DOI: 10.1002/aoc.6521
120. Stennett C.R., Bursch M., Fettinger J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 21478. DOI: 10.1021/jacs.1c09976
121. Tan S.L., Lee S.M., Lo K.M. et al. // *CrystEngComm.* 2020. V. 23. P. 119. DOI: 10.1039/D0CE01478H
122. Huang Z., Zhong T., Feng T. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 1690. DOI: 10.1002/ejic.202000157
123. Eleya N., Appiah C., Lork E. et al. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 283. DOI: 10.3390/molecules25020283
124. Naz S., Sirajuddin M., Hussain I. et al. // *J. Mol. Structure.* 2020. V. 1203. P. 127378. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127378
125. Yusof E.N.M., Page A.J., Sakoff J.A. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 189. P. 114729. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114729
126. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1235. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0282
127. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1249. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0293
128. Stadlbauer S., Grössl D., Fischer R. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 925. P. 121470. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121470
129. Fayyaz S., Shaheen F., Ali S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1244. P. 131213. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131213
130. Mishra A., Kumar R., Khandelwal A. et al. // *Polyhedron.* 2021. V. 205. P. 115302. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115302
131. Debnath P., Debnath P., Singh K. S., et al. // *J. Coord. Chem.* 2021. V. 74. P. 1443. DOI: 10.1080/00958972.2021.1899163
132. Dahmani M., Harit T., Et-touhami A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 948. P. 121913. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121913
133. Rodríguez-Urbe N.A., Claudio-Catalán M.Á., Medrano F. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 186. P. 114615. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114615
134. Aman M., Dostál L., Mikysek T. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 3644. DOI: 10.1002/ejic.202000696
135. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1327. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0302
136. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1311. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0294
137. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1399. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0334
138. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1523. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0377

139. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1527. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0378
140. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1531. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0379
141. Debnath P., Singh K.S., Singh K.K. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 5862. DOI: 10.1039/D0NJ00536C
142. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 193. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0567
143. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 175. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0562
144. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 151. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0550
145. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 211. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0578
146. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 183. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0564
147. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 139. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0541
148. Xie J., Boyn J.-N., Filatov A.S. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 1066. DOI: 10.1039/C9SC04381K
149. Acevedo-García Á., Alvarado-Rodríguez J.G., Andrade-López N., Álvarez-Hernández J.-A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 112. P. 107750. DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107750
150. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 403. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0711
151. Jambor R., Dostál L., Erben M. et al. // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 783. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00034
152. Sarkar D., Weetman C., Munz D., Inoue S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 3519. DOI: 10.1002/anie.202013423
153. Rinn N., Guggolz L., Hou H.Y., Dehnen S. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 11167. DOI: 10.1002/chem.202101139
154. Bashkurov R., Fridman N., Bravo-Zhivotovskii D., Apeloig Y. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 13651. DOI: 10.1039/D1DT02843J
155. Deka R., Sarkar A., Gupta A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 2143. DOI: 10.1002/ejic.202000094
156. Weiß S., Widemann M., Eichele K. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 4952. DOI: 10.1039/D1DT00542A
157. Wilson D.W.N., Urwin S.J., Yang E.S., Goicoechea J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 10367. DOI: 10.1021/jacs.1c04417
158. Dong Z., Blaskovits J.T., Fadaei-Tirani F. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 11983. DOI: 10.1002/chem.202101742
159. Zhu Q., Fettingner J.C., Power P.P. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 12555. DOI: 10.1039/D1DT02473F
160. Feng C.-C., Zhang Z., Wang Z.-R. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 1885. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03331
161. Wolzak L.A., Hermans J.J., Vries F. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 3326. DOI: 10.1039/D1CY00184A
162. Numata Y., Nishikawa Y., Inoue K. et al. // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 1956. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00255
163. Mishra A., Betal A., Kumar R. et al. // *ACS Appl. Elect. Mater.* 2021. V. 3. P. 203. DOI: 10.1021/acsaelm.0c00774
164. Caise A., Crumpton A.E., Vasko P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. e202114926. DOI: 10.1002/anie.202114926
165. Brune V., Raydan N., Sutorius A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 17346. DOI: 10.1039/D1DT02964A

166. *Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T.* // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 155.  
DOI: 10.1515/ncrs-2019-0551
167. *Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T.* // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 121.  
DOI: 10.1515/ncrs-2019-0530
168. *Mohapatra C., Darmandeh H., Steinert H. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2020. V. 26. P. 15145.  
DOI: 10.1002/chem.202004242
169. *Bashkurov R., Kratish Y., Fridman N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 60. P. 2898.  
DOI: 10.1002/anie.202013007
170. *Bisai M.K., Ajithkumar V.S., Gonnade R.G., Sen S.S.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 2651.  
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00306

**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.*

## СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 4

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение пяти органических и элементоорганических соединений, РСА которых проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Мо K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллы (1)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OPBr}$ ,  $M 461,32$ ; сингония ромбическая, группа симметрии  $Pbca$ ; параметры ячейки:  $a = 10,88(2)$ ,  $b = 18,55(4)$ ,  $c = 21,81(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 4399(15) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,393 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta 5,72\text{--}56,7$  град.; всего отражений 64127; независимых отражений 5447; число уточняемых параметров 262;  $R_{\text{int}} = 0,0813$ ;  $GOOF 1,129$ ;  $R_1 = 0,0526$ ,  $wR_2 = 0,1459$ ; остаточная электронная плотность (max/min);  $0,97\text{--}1,11 \text{ e/\AA}^3$ , (2)  $\text{HON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-}3)$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M 166,14$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/n$ ; параметры ячейки:  $a = 3,764(3)$ ,  $b = 7,002(7)$ ,  $c = 28,56(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91,34(4)$  град.,  $V = 752,6(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,466 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta 6\text{--}56,78$  град.; всего отражений 24593; независимых отражений 1880; число уточняемых параметров 110;  $R_{\text{int}} = 0,0317$ ;  $GOOF 1,067$ ;  $R_1 = 0,0527$ ,  $wR_2 = 0,1299$ ; остаточная электронная плотность (max/min);  $0,15\text{--}0,25 \text{ e/\AA}^3$ , (3)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH-}2)]^+[\text{Br}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ ,  $M 467,31$ ; сингония триклинная, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,699(9)$ ,  $b = 13,455(11)$ ,  $c = 18,340(16) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 87,01(3)^\circ$ ,  $\beta = 77,01(4)^\circ$ ,  $\gamma = 74,42(4)^\circ$ ;  $V = 2246(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,382 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta 5,66\text{--}56,74$  град.; всего отражений 74580; независимых отражений 11176; число уточняемых параметров 533;  $R_{\text{int}} = 0,0360$ ;  $GOOF 1,015$ ;  $R_1 = 0,0334$ ,  $wR_2 = 0,0789$ ; остаточная электронная плотность (max/min);  $0,32\text{--}0,70 \text{ e/\AA}^3$ , (4)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$ ,  $M 478,19$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 12,219(11)$ ,  $b = 10,455(9)$ ,  $c = 17,254(15) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 104,58(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 2133(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,489 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta 6,24\text{--}57,32$  град.; всего отражений 51137; независимых отражений 5420; число уточняемых параметров 226;  $R_{\text{int}} = 0,0413$ ;  $GOOF 1,073$ ;  $R_1 = 0,0324$ ,  $wR_2 = 0,0718$ ; остаточная электронная плотность (max/min);  $0,26\text{--}0,86 \text{ e/\AA}^3$ , (5)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{PBrO}$ ,  $M 387,24$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $C2/c$ ; параметры ячейки:  $a = 14,319(6)$ ,  $b = 12,724(6)$ ,  $c = 19,976(11) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 92,52(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 3636(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,15 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta 5,84\text{--}64,16$  град.; всего отражений 67306; независимых отражений 6355; число уточняемых параметров 209;  $R_{\text{int}} = 0,0390$ ;  $GOOF 1,039$ ;  $R_1 = 0,0614$ ,  $wR_2 = 0,1774$ ; остаточная электронная плотность (max/min);  $3,43\text{--}0,86 \text{ e/\AA}^3$ .

**Ключевые слова:** строение, органические и элементоорганические соединения, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 4 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89–96. DOI: 10.14529/chem240302

Original article

DOI: 10.14529/chem240302

## STRUCTURE OF ORGANIC AND ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS. PART 4

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The structure of five organic compounds was determined using X-ray diffraction analysis. X-ray diffraction analysis of compounds was carried out on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (Mo K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) at 293 K.

Crystals (1)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OPBr}$ ,  $M$  461,32; rhombic system, symmetry group  $Pbca$ ; cell parameters:  $a = 10,88(2)$ ,  $b = 18,55(4)$ ,  $c = 21,81(4)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 4399(15)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,393$  g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  5,72–56,7 deg.; total reflections 64127; independent reflections 5447; number of specified parameters 262;  $R_{\text{int}} = 0,0813$ ;  $GOOF$  1,129;  $R_1 = 0,0526$ ,  $wR_2 = 0,1459$ ; residual electron density (max/min); 0,97/–1,11 e/Å<sup>3</sup>, (2)  $\text{HON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M$  166,14; monoclinic system, symmetry group  $P2_1/n$ ; cell parameters:  $a = 3,764(3)$ ,  $b = 7,002(7)$ ,  $c = 28,56(2)$  Å;  $\beta = 91,34(4)$  deg.,  $V = 752,6(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,466$  g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  6–56,78 deg.; total reflections 24593; independent reflections 1880; number of specified parameters 110;  $R_{\text{int}} = 0,0317$ ;  $GOOF$  1,067;  $R_1 = 0,0527$ ,  $wR_2 = 0,1299$ ; residual electron density (max/min); 0,15/–0,25 e/Å<sup>3</sup>, (3)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)]^+[\text{Br}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ ,  $M$  467,31; triclinic system, symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 9,699(9)$ ,  $b = 13,455(11)$ ,  $c = 18,340(16)$  Å;  $\alpha = 87,01(3)^\circ$ ,  $\beta = 77,01(4)^\circ$ ,  $\gamma = 74,42(4)^\circ$ ;  $V = 2246(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,382$  g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  5,66–56,74 deg.; total reflections 74580; independent reflections 11176; number of specified parameters 533;  $R_{\text{int}} = 0,0360$ ;  $GOOF$  1,015;  $R_1 = 0,0334$ ,  $wR_2 = 0,0789$ ; residual electron density (max/min); 0,32/–0,70 e/Å<sup>3</sup>, (4)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$ ,  $M$  478,19; monoclinic system, symmetry group  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 12,219(11)$ ,  $b = 10,455(9)$ ,  $c = 17,254(15)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 104,58(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 2133(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,489$  g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  6,24–57,32 deg.; total reflections 51137; independent reflections 5420; number of specified parameters 226;  $R_{\text{int}} = 0,0413$ ;  $GOOF$  1,073;  $R_1 = 0,0324$ ,  $wR_2 = 0,0718$ ; residual electron density (max/min); 0,26/–0,86 e/Å<sup>3</sup>, (5)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+[\text{Br}]^-$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{PBrO}$ ,  $M$  387,24; monoclinic system, symmetry group  $C2/c$ ; cell parameters:  $a = 14,319(6)$ ,  $b = 12,724(6)$ ,  $c = 19,976(11)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 92,52(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 3636(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,15$  g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  5,84–64,16 deg.; total reflections 67306; independent reflections 6355; number of specified parameters 209;  $R_{\text{int}} = 0,0390$ ;  $GOOF$  1,039;  $R_1 = 0,0614$ ,  $wR_2 = 0,1774$ ; residual electron density (max/min); 3,43/–0,86 e/Å<sup>3</sup>.

**Keywords:** structure, organic and organoelemental compounds, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 4. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):89–96. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240302

## Введение

При появлении в Южно-Уральском государственном университете современного дифрактометра D8 Quest возможность определения кристаллических структур органических, неорганических, координационных и элементоорганических соединений неизмеримо возросла, поэтому представлялось возможным определить строение многих синтезируемых в лаборатории химии элементоорганических соединений. В продолжение изучения строения элементоорганических производных и их синтонов [1–72] в настоящей работе исследовано строение пяти органических и элементоорганических соединений.

## Экспериментальная часть

В работе использовали органические и элементоорганические соединения производства фирмы Alfa Aesar, которые перекристаллизовывали из смеси бензола и гептана (1:1 объем.) или спирта и воды (3:1 объем.).

РСА кристаллов 1–5 проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -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 [73]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [74] и OLEX2 [75]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–5 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 (№ 2144654 (1), № 2157458 (2), № 2177537 (3), № 2177546 (4), № 2219876 (5)); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–5 приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> OPBr	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> BrO <sub>2</sub> P	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> PBr <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> PBrO
<i>M</i>	461,32	166,14	467,31	478,19	387,24
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	10,88(2)	3,764(3)	9,699(9)	12,219(11)	14,319(6)
<i>b</i> , Å	18,55(4)	7,002(7)	13,455(11)	10,455(9)	12,724(6)
<i>c</i> , Å	21,81(4)	28,56(2)	18,340(16)	17,254(15)	19,976(11)
$\alpha$ , град.	90,00	90,00	87,01(3)	90,00	90,00
$\beta$ , град.	90,00	91,34(4)	77,01(4)	104,58(4)	92,52(2)
$\gamma$ , град.	90,00	90,00	74,42(4)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4399(15)	752,6(11)	2246(3)	2133(3)	3636(3)
<i>Z</i>	8	4	2	4	8
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,393	1,466	1,382	1,489	1,415
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,956	0,117	1,919	3,877	2,351
<i>F</i> (000)	1888,0	344,0	960,0	960,0	1584,0
Размер кристалла, мм	0,46 × 0,43 × 0,21	0,5 × 0,14 × 0,1	0,51 × 0,5 × 0,27	0,55 × 0,15 × 0,13	0,65 × 0,2 × 0,14
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град.	5,72–56,7	6–56,78	5,66–56,74	6,24–57,32	5,84–64,16
Интервалы индексов отражений	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Измерено отражений	64127	24593	74580	51137	67306
Независимых отражений	5447	1880	11176	5420	6355
Переменных уточнения	262	110	533	226	209
<i>GOOF</i>	1,129	1,067	1,015	1,073	1,039
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0526, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1459	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0527, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1299	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0334, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0789	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0324, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0718	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0614, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1774
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0781, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1639	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0692, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1398	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0522, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0880	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0495, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0791	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0878, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1987
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	0,97/-1,11	0,15/-0,25	0,32/-0,70	0,26/-0,86	3,43/-0,86

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–5

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
P1–C11	1,794(4)	C11–P1–C7	106,15(15)
P1–C7	1,797(4)	C1–P1–C11	106,1(2)
P1–C1	1,790(4)	C1–P1–C7	114,04(15)
P1–C21	1,785(4)	C21–P1–C11	109,22(16)
O1–C8	1,213(4)	C21–P1–C7	108,2(2)
C11–C16	1,397(5)	C21–P1–C1	112,86(16)
<b>2</b>			
O2–N2	1,201(2)	O2–N2–O3	123,08(17)
O1–N1	1,397(2)	O2–N2–C3	118,35(15)
O3–N2	1,206(2)	O3–N2–C3	118,56(16)
N2–C3	1,465(2)	C2–C3–N2	118,25(14)
C7–N1	1,256(2)	C4–C3–N2	118,77(15)
C3–C2	1,371(2)	N1–C7–C1	122,75(14)
C3–C4	1,370(2)	C7–N1–O1	111,75(14)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
<b>3</b>			
P1–C7	1,806(2)	C21–P1–C7	108,81(10)
P1–C21	1,786(2)	C21–P1–C1	108,11(10)
P1–C1	1,791(2)	C21–P1–C11	111,45(10)
P1–C11	1,797(2)	C1–P1–C7	112,12(10)
O1–C36	1,351(2)	C1–P1–C11	108,55(9)
C35–C36	1,395(3)	C11–P1–C7	107,83(10)
<b>4</b>			
Br1–C10	1,965(3)	C1–P1–C7	108,07(11)
P1–C1	1,805(2)	C1–P1–C11	110,63(11)
P1–C21	1,802(2)	C21–P1–C1	109,45(11)
P1–C7	1,810(2)	C21–P1–C7	110,12(11)
P1–C11	1,818(2)	C21–P1–C11	107,02(11)
C5–C6	1,400(4)	C7–P1–C11	111,55(11)
<b>5</b>			
P1–C1	1,796(3)	C21–P1–C1	108,04(14)
P1–C11	1,793(3)	C1–P1–C7	112,21(15)
P1–C21	1,800(3)	C11–P1–C1	108,95(14)
P1–C7	1,807(3)	C11–P1–C21	110,75(14)
C5–C6	1,384(5)	C11–P1–C7	111,38(16)
C6–C1	1,397(4)	C21–P1–C7	105,42(15)

### Обсуждение результатов

За время работы монокристаллического дифрактометра D8 Quest в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ (2012–2024) были исследованы структуры более 2000 органических, неорганических, координационных и элементоорганических соединений. По этим результатам было опубликовано в научных журналах ~500 статей, среди которых можно выделить наиболее важные за последние три года [1–72].

В настоящей работе приведены ранее неизвестные кристаллографические данные пяти кристаллических структур органических и элементоорганических соединений (табл. 1, 2), являющихся прекурсорами для получения сложных комплексов металлов. Из данных РСА следует, что кристаллы комплексов **1**, **3–5** состоят из тетраорганилфосфониевых катионов и галоиданионов, в то время как в кристалле **2** присутствуют лишь молекулы оксима (рис. 1–5).

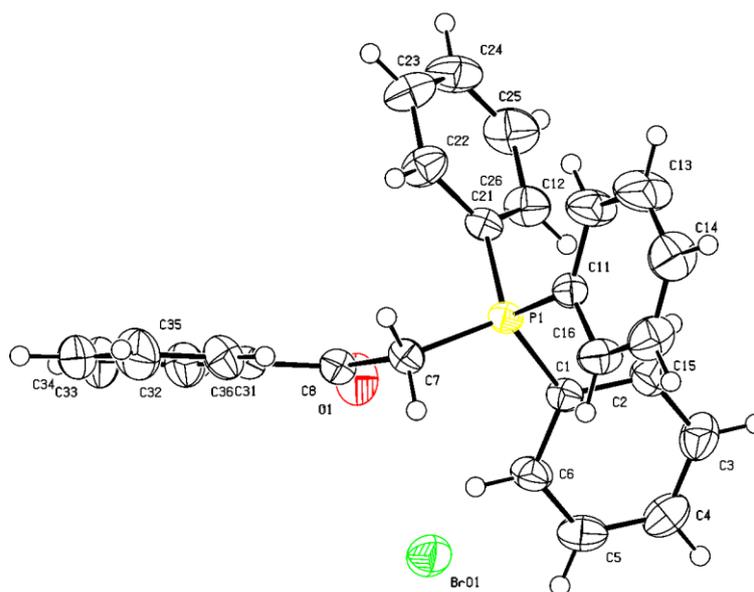
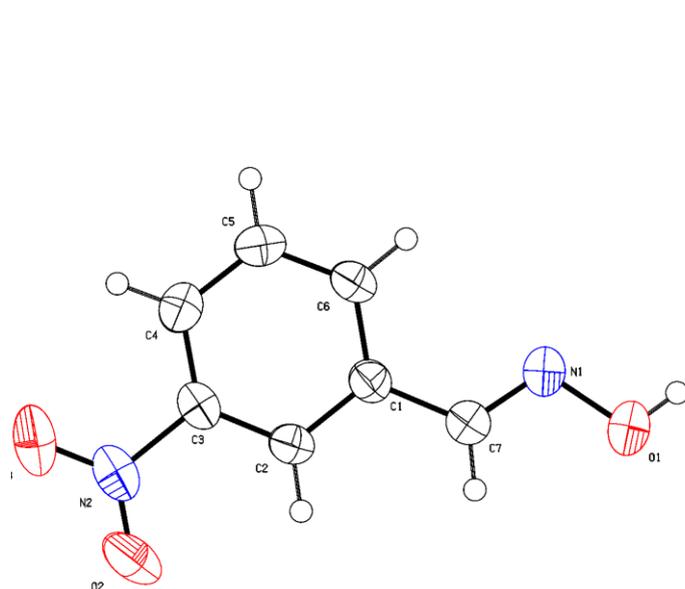
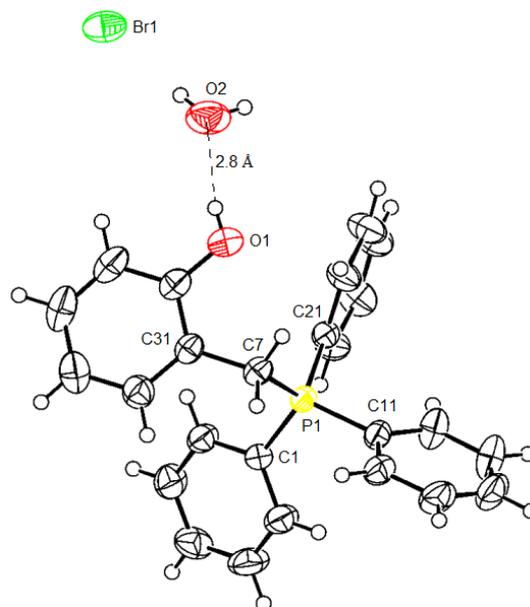
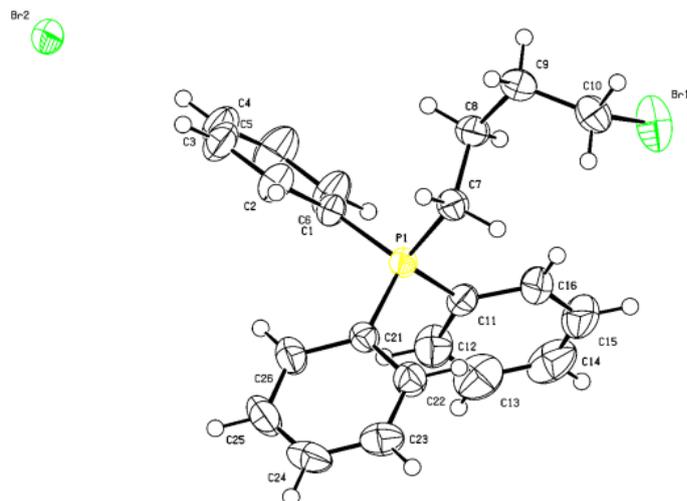
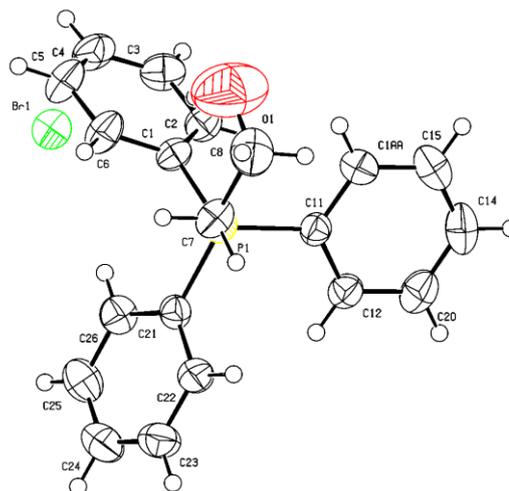


Рис. 1. Общий вид  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$  (**1**)

Рис. 2. Общий вид  $\text{HON}=\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-3)$  (2)Рис. 3. Общий вид  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3)Рис. 4. Общий вид  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$  (4)Рис. 5. Общий вид  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]\text{Br}$  (5)

Длины связей и значения валентных углов в структурах соединений 1–5 близки к наблюдаемым в аналогичных известных структурах [76].

### Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение пяти органических и элементоорганических соединений, геометрические параметры в структурах которых близки к наблюдаемым в подобных производных.

### Список источников

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30, No. 1. P. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01
2. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Pyzyrkov X.N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230
3. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н. и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2020. Т. 12, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem200101
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158

5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Novikov A.S., Adonin S.A. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 14339. DOI: 10.1039/d0nj02774j
6. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
7. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem200405
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 10. С. 1892.
10. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC\_id80788
11. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC\_id84811
12. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 63. DOI: 10.31857/S0044457X21010141
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ельцов О.С. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 11. С. 1716. DOI: 10.31857/S0044460X21110081
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 752. DOI: 10.31857/S0044460X21050127
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сопшина Д.М. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1438. DOI: 10.31857/S0044460X21090158
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
21. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Изв. Академии наук. Серия хим. 2021. № 10. С. 1946.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9. С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А., Жеребцов Д.А. // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28, № 1. С. 68. DOI: 10.17122/bcj\_2021\_1\_68\_73
26. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105
27. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
28. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
29. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110. DOI: 10.14529/chem210409
30. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410
31. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403

32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структурной химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
35. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
36. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V. et al. // Polyhedron. 2022. Vol. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
37. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. Vol. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
38. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32, no. 1. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035
39. Pupkova Y.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32, no. 3. P. 377. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.028
40. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Полозов М.А. и др. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 11. С. 102097. DOI: 10.26902/JSC\_id102097
41. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC\_id88696
42. Раджакумар К., Шарутин В.В., Адонин С.А. и др. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 4. С. 504. DOI: 10.26902/JSC\_id90869
43. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 8. С. 1151. DOI: 10.31857/S0044457X22080244
45. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 12. С. 1957. DOI: 10.31857/S0044460X22120174
46. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172
47. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
48. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
49. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
50. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 7. С. 1152. DOI: 10.31857/S0044460X22070204
51. Шарутин В.В., Потемкин В.А., Ефремов А.Н. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71. № 4. С. 707.
52. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
53. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 57. DOI: 10.31857/S0132344X22010042
54. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
55. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 352. DOI: 10.31857/S0132344X22060056
56. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
57. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 370. DOI: 10.31857/S0132344X22060081
58. Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Фоминых А.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059

59. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 9. С. 566. DOI: 10.31857/S0132344X22090055
60. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 3. С. 399. DOI: 10.31857/S0023476122030274
61. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
62. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem220101
63. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202
64. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
65. Шарутин В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem220201
66. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 52. DOI: 10.14529/chem220206
67. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
68. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Ельцов О.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 90. DOI: 10.14529/chem220210
69. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
70. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
71. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
72. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
73. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
74. 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.
75. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726
76. Cambridge Crystallographic Data Center, 2022-2023.

**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 апреля 2024 г.*

*The article was submitted 29 April 2024.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С N-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ФТАЛАМОВОЙ КИСЛОТОЙ

**В.В. Шарутин<sup>1</sup>✉, О.К. Шарутина<sup>1</sup>, В.В. Зубарева<sup>1</sup>, А.В. Чернышова<sup>2</sup>,  
В.В. Доценко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Пентафенилсурьма взаимодействует с N-(4-метоксифенил)фталамовой кислотой в бензоле при комнатной температуре с образованием бесцветных кристаллов сольвата  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[2\text{-C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OMe-4})]\cdot\frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1a, б**), строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах **1a, б** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными заместителями в экваториальной плоскости, аксиальные углы  $\text{CSbO}$  составляют  $173,7(2)^\circ$  и  $179,0(2)^\circ$ , суммы углов между экваториальными связями равны  $357,6(3)^\circ$  и  $357,1(2)^\circ$ . Экваториальные связи  $\text{Sb-C}$  ( $2,103(7)\text{--}2,123(7)\text{ \AA}$  **1a**,  $2,106(6)\text{--}2,114(6)\text{ \AA}$  **1б**) короче аксиальной ( $2,184(7)\text{ \AA}$  **1a** и  $2,155(6)\text{ \AA}$  **1б**). Длины связей  $\text{Sb-O}$  ( $2,235(4)\text{ \AA}$  **1a** и  $2,257(4)\text{ \AA}$  **1б**) превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Молекулы сольватного бензола разупорядочены. Данные РСА: (**1**) (дифрактометр D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при  $293(2)\text{K}$  [ $\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sb}_2$ ,  $M = 1400,81$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/c$ ; размер кристалла  $0,34 \times 0,13 \times 0,13\text{ мм}$ ; параметры ячейки:  $a = 40,68(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 10,492(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 36,395(17)\text{ \AA}$ ;  $\beta = 100,30(2)^\circ$ ,  $V = 15283(13)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,218\text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 0,758\text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 5696,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,68\text{--}54,3^\circ$ ;  $-48 \leq h \leq 52$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-46 \leq l \leq 46$ ; всего отражений 203363; независимых отражений 16863 ( $R_{\text{int}} = 0,1223$ );  $GOOF = 1,0$ ;  $R$ -фактор 0,0524]. Для соединения **1** и исходной N-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты проведен предикторный анализ на соответствие критериям биодоступности. Найдено, что исходная фталамовая кислота может рассматриваться как молекула-кандидат для дальнейшего скрининга, тогда как комплексное соединение **1** не обладает приемлемыми физико-химическими параметрами для рассмотрения в качестве потенциально биоактивной молекулы.

**Ключевые слова:** пентафенилсурьма, N-(4-метоксифенил)фталамовая кислота, карбоксилат тетрафенилсурьмы, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ, предикторный анализ

**Для цитирования:** Взаимодействие пентафенилсурьмы с N-(4-метоксифенил)фталамовой кислотой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.В. Зубарева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 97–104. DOI: 10.14529/chem240303

Original article  
DOI: 10.14529/chem240303

## INTERACTION OF PENTAPHENYLANTIMONY WITH N-(4-METHOXYPHENYL)PHTHALAMIC ACID

**V.V. Sharutin<sup>1</sup>✉, O.K. Sharutina<sup>1</sup>, V.V. Zubareva<sup>1</sup>, A.V. Chernyshova<sup>2</sup>,  
V.V. Dotsenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> Kuban State University, Krasnodar, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Pentaphenylantimony reacts with N-(4-methoxyphenyl)phthalamic acid in benzene at room temperature to form colorless crystals of tetraphenylantimony carboxylate solvated by benzene  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[2\text{-C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OMe-4})]\cdot\frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1a, b**), the structure of which is proven by X-ray

© Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В., Чернышова А.В., Доценко В.В., 2024.

diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in two crystallographically independent molecules **1a,b** have the coordination of a distorted trigonal bipyramid with three phenyl substituents in the equatorial plane, while the CSbO axial angles are 173.7(2)° and 179.0(2)°, and the Sb–C<sub>eq</sub> bond lengths are 2.103(7)–2.123(7) Å (**1a**), 2.106(6)–2.114(6) Å (**1b**), which is significantly less than the Sb–C<sub>ax</sub> distances (2.184(7) Å (**1a**) and 2.155(6) Å (**1b**)). The molecules of the benzene solvate are disordered. The Sb–O bond lengths (2.235(4) Å (**1a**) and 2.257(4) Å (**1b**)) are slightly larger than the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å). The X-ray diffraction data: (**1**) (D8 Quest diffractometer from Bruker (MoK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å, graphite monochromator) at 293(2) K [C<sub>78</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>,  $M = 1400.81$ ; monoclinic system, space group  $C2/c$ ; crystal size 0.34 × 0.13 × 0.13 mm; cell parameters:  $a = 40.68(2)$  Å,  $b = 10.492(5)$  Å,  $c = 36.395(17)$  Å;  $\beta = 100.30(2)^\circ$ ,  $V = 15283(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.218$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.758$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 5696.0$ ; collection area according to  $2\theta$ : 5.68–54.3°;  $-48 \leq h \leq 52$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-46 \leq l \leq 46$ ; total reflections 203363; independent reflections 16863 ( $R_{\text{int}} = 0.1223$ );  $GOOF = 1.0$ ;  $R$ -factor 0.0524]. The predictive analysis for bioavailability criteria has been performed for compound **1** and N-(4-methoxyphenyl)phthalamic acid as well. We have found that the reacting phthalamic acid can be considered as a candidate molecule for further bioscreening whereas compound **1** does not show acceptable physicochemical parameters to be considered as a potentially bioactive molecule.

**Keywords:** pentaphenylantimony, N-(4-methoxyphenyl)phthalamic acid, tetraphenylantimony carboxylate, molecular structure, X-ray diffraction analysis, predictor analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zubareva V.V., Chernyshova A.V., Dotsenko V.V. Interaction of pentaphenylantimony with N-(4-methoxyphenyl)phthalamic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):97–104. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240303

## Введение

Известно, что эффективным способом получения соединений сурьмы Ar<sub>4</sub>SbX является метод, основанный на реакции деарилрования пентаарилсурьмы кислотами HX [1–18]. Например, при взаимодействии пентаарилсурьмы с карбоновой кислотой единственным продуктом является карбоксилат тетраарилсурьмы, выделяемый из реакционной смеси с выходом до 98 % [1]. Карбоксилаты тетраарилсурьмы привлекают внимание из-за своей биологической активности [19–21]. С теоретической точки зрения, интерес вызывает строение, поскольку известны три типа координации карбоксилатного лиганда на атом сурьмы: монодентатный, когда лиганд образует только одну связь Sb–O, анизоидентатный – в случае внутримолекулярной координации карбонильного атома кислорода при условии, что расстояние Sb···O существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, и бидентатный – с практически двумя равными расстояниями Sb–O [22]. Установлено, что способ координации зависит от заместителей, как в органическом радикале кислоты, так и в арильном лиганде при атоме сурьмы. Сообщалось о реакциях полифункциональных карбоновых кислот, таких как 2-[(6-аминопиримидин-4(3H)-он-2-ил)сульфанил]уксусная, 2-[(6-гидрокси-5-нитропиридин-4(3H)-он-2-ил)сульфанил]уксусная кислоты, в результате которых имело место образование карбоксилатов тетраарилсурьмы с высококоординированным атомом металла [23, 24].

В продолжение исследований взаимодействия пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами, содержащими несколько координационных центров, нами в качестве исходного реагента в реакции деарилрования пентафенилсурьмы была выбрана N-(4-метоксифенил)фталамовая кислота. В литературе описаны некоторые комплексные соединения на основе фталамовых кислот [25], однако среди производных сурьмы продукты комплексообразования известны только с солями Sb(III) [26].

## Экспериментальная часть

Исходная N-(4-метоксифенил)фталамовая кислота (4-MeOPhtCO<sub>2</sub>H) получена реакцией фталевого ангидрида с 4-метоксианилином в инертном растворителе по известной методике [27].

### Синтез сольвата N-(4-метоксифенил)фталамата тетрафенилсурьмы с бензолом (**1**).

Смесь 0,17 г (0,34 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,090 г (0,34 ммоль) N-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты в 5 мл бензола нагревали в запаянной ампуле 1 ч, охлаждали до комнатной температуры. Ампулу вскрывали, раствор концентрировали. Образовались бесцветные

кристаллы **1**, выход 86 %, т. пл. 102 °С. Для Ph<sub>4</sub>SbOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[2-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe-4)]·1/2PhH (**1**) найдено (%): С 68,65; Н 4,90. Для C<sub>87</sub>H<sub>73</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub> рассчитано (%): С 68,77; Н 4,81.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3250, 3061, 2833, 1662, 1618, 1592, 1511, 1434, 1359, 1346, 1239, 1175, 1149, 1065, 1037, 997, 824, 730, 690, 519, 469, 447.

ИК-спектры соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

РСА кристалла **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoKα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [28]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [29] и OLEX2 [30]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2331049; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	<b>1</b>
Стехиометрическая формула	C <sub>87</sub> H <sub>73</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub>
<i>M</i>	1517,99
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	40,68(2),
<i>b</i> , Å	10,492(5),
<i>c</i> , Å	36,395(17)
β, град.	100,30(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	15283(13)
<i>Z</i>	8
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,218
μ, мм <sup>-1</sup>	0,758
<i>F</i> (000)	5696,0
Размер кристалла, мм	0,34 × 0,13 × 0,13
Диапазон сбора данных по 2θ, град.	5,68–54,3
Диапазон индексов	–48 ≤ <i>h</i> ≤ 52, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –46 ≤ <i>l</i> ≤ 46
Число измеренных рефлексов	203363
Число независимых рефлексов	16863
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,1223
GOOF	1,075
Число параметров	813
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0688, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1793
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1397, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2136
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1,31/–0,57

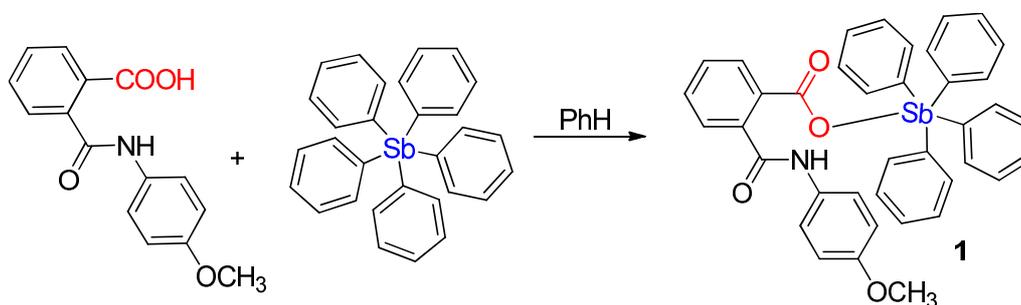
Таблица 2  
Длины связей и валентные углы в структуре **1**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb1–O1	2,235(4)	C11–Sb1–C31	114,3(3)
Sb1–C11	2,103(7)	C11–Sb1–C21	126,0(3)
Sb1–C31	2,123(7)	C1–Sb1–O1	173,7(2)
Sb1–C1	2,184(7)	C21–Sb1–C31	117,3(3)
Sb1–C21	2,113(7)	C31–Sb1–O1	81,4(2)
Sb2–O5	2,257(4)	C21–Sb1–C1	96,3(3)

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb2–C71	2,106(6)	C71–Sb2–C51	112,7(2)
Sb2–C51	2,114(6)	C71–Sb2–C61	125,8(2)
Sb2–C61	2,111(6)	C61–Sb2–C51	118,6(3)
Sb2–C41	2,155(6)	C41–Sb2–O5	179,0(2)
O1–C117	1,286(7)	C117–O1–Sb1	123,9(4)
N1–C118	1,341(7)	C118–N1–C121	126,4(5)
N1–C121	1,427(8)	C97–O5–Sb2	120,1(4)
O3–C118	1,224(7)	C98–N2–C101	127,9(5)
O2–C117	1,229(7)	O2–C117–C111	121,5(5)
O5–C97	1,288(7)	N1–C118–C112	115,7(5)
O6–C98	2,227(7)	O3–C118–N1	124,4(6)
O7–C98	1,215(8)	O3–C118–C112	119,4(6)
N2–C98	1,345(8)	C122–C121–N1	117,4(6)
N2–C98	1,345(8)	O4–C124–C125	115,1(7)

### Обсуждение результатов

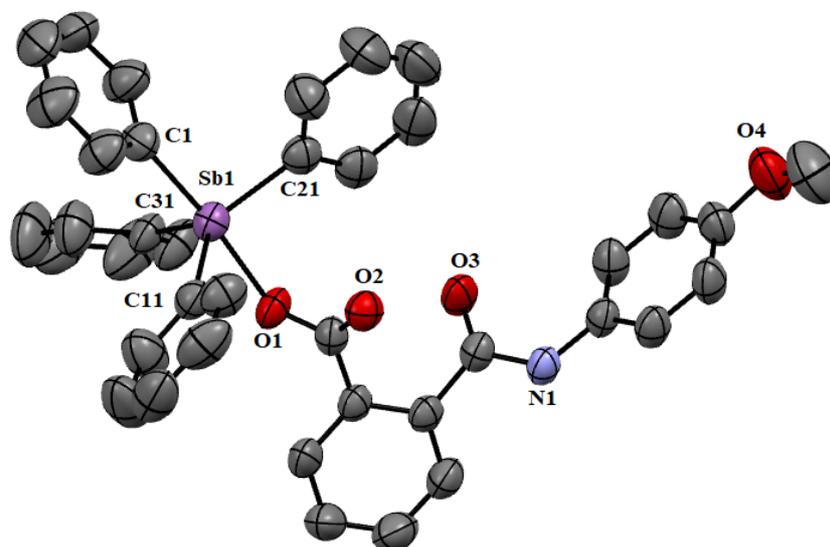
Известно, что *N*-(4-метоксифенил)фталамовая кислота имеет в своем составе несколько потенциальных координирующих центров, которыми являются атомы с неподеленными электронными парами (атомы кислорода и азота), способными вступать в дополнительные взаимодействия с атомом металла. Нами установлено, что реакция указанной кислоты с пентафенилсурьмой приводит к образованию с выходом 86 % *N*-(4-метоксифенил)фталамата тетрафенилсурьмы, кристаллизующегося из смеси бензол – октан (1:2 объемн.) в виде сольвата  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[2\text{-C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OMe-4})] \cdot 1/2\text{PhH}$  (**1**). Кристаллы **1** хорошо растворимы в аренах, хлороформе, четыреххлористом углеороде и нерастворимы в алканах.



В ИК-спектре комплекса **1** присутствует характерная полоса поглощения средней интенсивности при  $3061 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , и полоса валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области  $1590 \text{ см}^{-1}$  [31]. Интенсивная полоса поглощения при  $1662 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ , смещена в низкочастотную область, по сравнению с аналогичной полосой в ИК-спектре *N*-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты ( $1706 \text{ см}^{-1}$ ). Колебания связей  $\text{Sb}-\text{C}$  характеризуются полосой при  $447 \text{ см}^{-1}$ .

Из данных РСА следует, что в ячейке присутствуют две кристаллографически независимых молекулы *a* и *b*, геометрические параметры которых различаются. Атомы Sb(1) и Sb(2) имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с фенильными заместителями в экваториальной плоскости и атомом кислорода карбоксильного лиганда в аксиальном положении (см. рисунок). Об искажении координации свидетельствуют значения валентных углов при атоме сурьмы, которые отклоняются от теоретических. Так, аксиальные углы  $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{O}(1)$  и  $\text{C}(41)\text{Sb}(2)\text{O}(5)$  равны  $173,7(2)$  и  $179,0(2)^\circ$ . Суммы углов  $\text{CSb}(1)\text{C}$  и  $\text{CSb}(2)\text{C}$  в экваториальных плоскостях составляют  $357,6(3)$  и  $357,1(2)^\circ$ . Атомы Sb(1) и Sb(2) выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиального атома углерода на  $0,189$  и  $0,205 \text{ Å}$ , что сопровождается увеличением углов  $\text{C}_{\text{акс.}}\text{SbC}_{\text{эkv.}}$  по сравнению с  $90^\circ$  ( $93,0(3)^\circ$ ,  $96,1(2)^\circ$ ,  $96,3(3)^\circ$  при ато-

ме Sb(1); 93,7(3)°, 95,8(2)°, 97,5(3)° при атоме Sb(2)) и уменьшением углов OSbC<sub>экв</sub> по сравнению с этим значением (81,4(2)°, 83,9(2)°, 88,7(2)°; 81,5(2)°, 84,5(2)°, 86,9(2)° в молекулах **a**, **b** соответственно).



Общий вид одной из двух молекул комплекса **1**  
(атомы водорода и молекулы сольватного бензола не показаны)

В молекулах **1a**, **b** имеет место удлинение аксиальных связей Sb–C (2,184(7); 2,155(6) Å) по сравнению с экваториальными (2,103(7)–2,123(7) Å; 2,106(6)–2,114(6) Å), что характерно для соединений типа Ar<sub>4</sub>SbX с пентакоординированным атомом металла. Связи Sb(1)–O(1) и Sb(2)–O(5) равны 2,235(4) и 2,257(4) Å. Карбоксилатный лиганд проявляет анизобидентатный характер связывания, поскольку расстояния между центральным атомом и карбонильным атомом кислорода (Sb(1)···O(2) 3,337(3) Å, Sb(2)···O(6) 3,259(3) Å) значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов (3,58 Å [32]).

Расстояния C–O в карбоксильных группах (1,287(7) и 1,229(7) Å в **1a** и 1,288(7) и 1,227(7) Å в **1b**) свидетельствуют об отсутствии перераспределения электронной плотности, при этом значение длины связи C=O практически совпадает с таковой в карбонильной группе (1,224(7) Å в **1a** и 1,215(8) Å в **1b**). Валентные углы в карбоксильных группах OCO равны 124,0(6)° и 125,0(5)° в **1a** и **1b** соответственно.

В остатке кислоты (молекула **a**) угол между плоскостями бензольных колец [C(111)–C(116)] и [C(121)–C(166)] составляет 78,09°, плоскость карбоксильной группы [O(1)C(117)O(2)] образует с плоскостью [C(111)–C(116)] угол 49,73°, торсионный угол H(1)N(1)C(118)O(3) равен –178,4° (аналогичные параметры для молекулы **b**: 72,97°, 47,87°, 173,3°).

Молекулы **a** и **b** образуют димеры посредством водородных связей N(1)–H(1)···O(6) (расстояния H(1)···O(6) 2,15 Å, N(1)···O(6) 2,928(4) Å) и N(2)–H(2)···O(2) (расстояния H(2)···O(2) 2,05 Å, N(2)···O(2) 2,905(4) Å), которые за счет слабых взаимодействий C–H···π-типа формируют трехмерную структуру.

Отметим, что атомы кислорода метокси- и амидо-групп не участвуют в образовании внутри- и межмолекулярных связей.

Координационные соединения и, в частности, координационные соединения сурьмы(V) представляют определенный интерес с позиции исследования биологического действия [33]. В связи с этим нами был проведен расчет *in silico* ряда параметров ADMET и соответствия критериям пероральной биодоступности для соединения **1** и исходной *N*-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты 4-MeOPhtCO<sub>2</sub>H. Анализ комплекса **1** и исходной *N*-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты 4-MeOPhtCO<sub>2</sub>H на соответствие «правилу пяти» Липински (молекулярная масса (MW) ≤ 500, clogP ≤ 5,0 ; TPSA ≤ 140 Å<sup>2</sup>, число H-акцепторов ≤ 10,

H-доноров  $\leq 5$ ) [34–36] произведен с использованием программного пакета OSIRIS Property Explorer [37]. Были рассчитаны следующие параметры:  $clogP$  (логарифм коэффициента распределения между *n*-октанолом и водой  $\log(C_{\text{octanol}}/C_{\text{water}})$ ), растворимость ( $\log S$ ), площадь топологической полярной поверхности (Topological Polar Surface Area, TPSA), ряд токсикологических характеристик – рисков побочных эффектов (мутагенные, онкогенные, репродуктивные эффекты), параметр сходства с известными лекарственными препаратами (drug-likeness), а также общая оценка фармакологического потенциала (drug score). Полученные расчетные данные представлены в табл. 3. Как следует из приведенных в табл. 3 данных, комплексное соединение **1** не обладает привлекательными с позиций биоскрининга физико-химическими параметрами, и соответствует критериям Липински только по параметру TPSA. Для соединения прогнозируется чрезмерная липофильность ( $clogP \gg 5,0$ ), высокие риски токсических эффектов в сочетании с низкой растворимостью в воде (менее  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л), что по итогу реализуется в низких оценках drug-likeness и drug score. Напротив, исходный лиганд, *N*-(4-метоксифенил)фталамовая кислота, прогнозируемо обнаруживает более привлекательный профиль потенциальной биологической активности, и в целом соответствует критериям Липински, что указывает на перспективность дальнейшего скрининга в ряду фталамовых кислот. За счет формального соответствия критериям биодоступности и прогнозируемой низкой токсичности оценка drug score достаточна высока и составляет 0,45.

Таблица 3

Риски токсичности и физико-химические параметры соединения **1** и 4-MeOPhtCO<sub>2</sub>H, спрогнозированные с помощью программного сервиса OSIRIS Property Explorer

Соединение	Риск токсичности*				Физико-химические параметры					
	A	B	C	D	clogP	logS	MW	TPSA	Drug likeness	Drug Score
<b>1</b>	+	±	±	±	7,83	-6,44	699	64,6	-7,57	0,03
4-MeOPhtCO <sub>2</sub> H	-	-	-	-	2,22	-3,16	271	75,6	-3,42	0,45

\*Знаком (-) обозначено прогнозируемое отсутствие токсичности, (±) – умеренный риск эффекта, (+) высокий риск токсического эффекта. А – мутагенность, В – канцерогенность, С – раздражающее действие, D – репродуктивные эффекты.

### Выводы

Установлено, что *N*-(4-метоксифенил)фталамовая кислота дефенилирует пентафенилсурьму в бензоле с образованием *N*-(4-метоксифенил)фталамата тетрафенилсурьмы (86 %), кристаллизующегося из смеси бензол – октан в виде сольвата  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[2\text{-C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OMe}-4)] \cdot 1\frac{1}{2}\text{PhH}$  (**1**). В молекулах **1** атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, карбоксильная группа проявляет аннотационные свойства, координируясь на центральный атом крайне асимметрично (отношения длин связей Sb–O и Sb…O равны 1,5 и 1,44 в двух типах кристаллографически независимых молекул). В кристалле имеют место межмолекулярные водородные связи N–H…O, формируемые иминой-группой и карбонильным кислородом карбоксильной группы. Атомы кислорода метокси- и амидо-групп не участвуют в образовании внутри- и межмолекулярных связей. Расчет *in silico* соответствия критериям пероральной биодоступности для соединения **1** указывает на отсутствие перспектив для исследования данного комплексного соединения как потенциально биоактивной молекулы с приемлемыми параметрами биодоступности, тогда как исходная *N*-(4-метоксифенил)фталамовая кислота представляет интерес как потенциальный кандидат для скрининга.

### 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. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакушина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA

4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979.
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 11. С. 1932. EDN: BAWNYU
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 581. EDN: QEXAWC
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
9. Сопина Д.М. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem220106.
10. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105
11. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 63. DOI: 10.14529/chem210404
12. Сенчуринов В.С., Орленко Е.Д. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem190207
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
14. 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
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170
20. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
21. 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
22. Cambridge Crystallographic Database. Release 2023. Cambridge.
23. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
24. Губанова Ю.О., Шарутина О.К., Ким Д.Г. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 4. С. 49. DOI: 10.14529/chem190406
25. Чернышова А.В., Николаев А.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 6. С. 950. DOI: 10.31857/S0044460X21060123
26. Chourasia S., Chauhan H.P.S. // Ind. J. Chem. 1996. V. 35A. P. 903. Avail. URL: <https://nopr.niscares.in/bitstream/123456789/41458/1/IJCA%2035A%2810%29%20903-905.pdf>
27. Perry C.J., Parveen Z. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2001. P. 512. DOI: 10.1039/B008399M
28. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
29. 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.
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
31. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

32. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
33. Frezard F., Demicheli C., Kato K.C., Reis P.G., Lizarazo-Jaimes E.H. // Rev. Inorg. Chem. 2013. V. 33, No. 1. P. 1. DOI: 10.1515/revic-2012-0006
34. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. // Adv. Drug. Delivery Rev. 1997. V. 23, No. 1–3. P. 4. DOI: 10.1016/S0169-409X(96)00423-1
35. Lipinski C.A. // Drug Discov. Today: Technologies. 2004. V. 1, No. 4. P. 337. DOI: 10.1016/j.ddtec.2004.11.007
36. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. // Adv. Drug. Delivery Rev. 2012. V. 64, Suppl. P. 4. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.019
37. Sander T. OSIRIS Property Explorer. Available URL: <http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/>. Idorsia Pharmaceuticals Ltd, Switzerland.

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

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

**Зубарева Валерия Витальевна** – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: valerochka.zubareva@bk.ru

**Чернышова Анна Валерьевна** – аспирант кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: chernyshova\_anna\_chem@mail.ru

**Доценко Виктор Викторович** – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: victor\_dotsenko\_@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 20 марта 2024 г.*  
*The article was submitted 20 March 2024.*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2,3-ДИФТОРБЕНЗОАТА) ТРИФЕНИЛВИСМУТА

**А.Н. Ефремов<sup>✉</sup>, В.В. Шарутин**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> efremov\_an94@mail.ru

**Аннотация.** Дикарбоксилат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}]_2$  синтезирован по реакции окислительного присоединения между трифенилвисмутом и 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии *tert*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы висмута в кристаллах соединения  $[\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Bi}]$ ,  $M$  754,47; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 9,023(4)$ ,  $b = 11,208(4)$ ,  $c = 14,784(6)$  Å;  $\alpha = 70,166(13)$ ,  $\beta = 86,68(3)$ ,  $\gamma = 82,698(14)$  град.;  $V = 1394,9(10)$  Å<sup>3</sup>; размер кристалла  $0,36 \times 0,14 \times 0,09$  мм; интервалы индексов отражений  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-18 \leq k \leq 19$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; всего отражений 91795; независимых отражений 14244;  $R_{\text{int}}$  0,0426;  $GOOF$  1,010;  $R_1 = 0,0315$ ,  $wR_2 = 0,0613$ ; остаточная электронная плотность  $1,12/-0,91$  е/Å<sup>3</sup> имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (аксиальный угол составляет  $172,19(6)^\circ$ ). Сумма валентных углов  $\text{SbC}$  в экваториальной плоскости составляет  $359,92(9)^\circ$ . Расстояния  $\text{Bi-O}$  составляют  $2,291(2)$  и  $2,250(2)$  Å, длины связей  $\text{Bi-C}$  изменяются в интервале  $2,193(3)$ – $2,216(2)$  Å. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости [ $\text{C}_3$ ] на  $0,033$  Å. В структуре соединения наблюдаются внутримолекулярные контакты  $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ , что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{O}$  ( $3,9$  Å). Формирование пространственной структуры кристаллов соединения обусловлено наличием водородных связей типа  $\text{H}\cdots\text{O}(=\text{C})$ ,  $\text{H}\cdots\text{F}$  и  $\text{C}\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействий. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1981641; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** трифенилвисмут, 2,3-дифторбензойная кислота, бис(2,3-дифторбензоат) трифенилвисмута, *tert*-бутилгидропероксид, окислительный синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Ефремов А.Н., Шарутин В.В. Синтез и строение бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 105–110. DOI: 10.14529/chem240304

Original article  
DOI: 10.14529/chem240304

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIPHENYLBISMUTH BIS(2,3-DIFLUOROBENZOATE)

**A.N. Efremov<sup>✉</sup>, V.V. Sharutin**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> efremov\_an94@mail.ru

**Abstract.** Triphenylbismuth dicarboxylate  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}]_2$  was synthesized by an oxidative addition reaction between triphenylbismuth and 2,3-difluorobenzoic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in diethyl ether. The compound was identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, the bismuth atoms in the compound crystals  $[\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Bi}]$ ,  $M$  754.47; triclinic system, space group  $P\bar{1}$ ; cell parameters:  $a = 9.023(4)$ ,  $b = 11.208(4)$ ,  $c = 14.784(6)$  Å;  $\alpha = 70.166(13)$ ,  $\beta = 86.68(3)$ ,  $\gamma = 82.698(14)$  deg.;  $V = 1394.9(10)$  Å<sup>3</sup>; crystal size  $0.36 \times 0.14 \times 0.09$  mm; index ranges  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-18 \leq k \leq 19$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; total reflections

91795; independent reflections 14244;  $R_{int}$  0.0426;  $GOOF$  1.010;  $R_1 = 0.0315$ ,  $wR_2 = 0.0613$ ; residual electron density 1.12/−0.91 e/Å<sup>3</sup>] have a distorted trigonal bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate ligands in axial positions (the axial angle is 172.19(6)°). The sum of the CBiC bond angles in the equatorial plane is 359.92(9)°. The Bi–O distances are 2.291(2) and 2.250(2) Å, the Bi–C bond lengths vary in the range 2.193(3)–2.216(2) Å. The bismuth atom deviates from of the equatorial plane [C<sub>3</sub>] by 0.033 Å. In the structure of the compound, Bi···O(=C) intramolecular contacts are observed, which is significantly less than the sum of the van der Waals radii of Bi and O atoms (3.9 Å). The formation of the spatial crystal structure of the compound is due to the presence of hydrogen bonds such as H···O(=C), H···F and CH···π interactions. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 1981641; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** triphenylbismuth, 2,3-difluorobenzoic acid, triphenylbismuth bis(2,3-difluorobenzoate), *tert*-butylhydroperoxide, oxidative synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and structure of triphenylbismuth bis(2,3-difluorobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):105–110. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240304

## Введение

Наличие вакантных *d*-орбиталей у атома висмута в арильных соединениях пятивалентного металла позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, в которых присутствуют пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами. Такое взаимодействие приводит к повышению координационного числа атома висмута и, как правило, влияет на реакционную способность соединений. Известны арильные производные висмута с такими координационными центрами в лигандах, как атомы фосфора [1, 2], кислорода [3–6], азота [7–15] и серы [16, 17]. Производные пятивалентного висмута общей формулы Ar<sub>3</sub>BiX<sub>2</sub>, где X – остаток карбоновой кислоты, являются биологически активными соединениями, оказывающими антилейшманиозное действие [18–21], обладают фотохимической активностью [22]. Поэтому синтез и исследование свойств дикарбоксилатов триарилвисмута является актуальной задачей.

В настоящей работе по реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, 2,3-дифторбензойной кислоты в присутствии органического окислителя получен бис(2,3-дифторбензоат) трифенилвисмута Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3]<sub>2</sub> (**1**) и установлены особенности его строения методом рентгеноструктурного анализа.

## Экспериментальная часть

**Синтез бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3]<sub>2</sub> (**1**).** К раствору 100 мг (0,227 ммоль) трифенилвисмута и 72 мг (0,454 ммоль) 2,3-дифторбензойной кислоты в 30 мл диэтилового эфира прибавляли 29 мг (0,227 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида и выдерживали 24 ч при 20 °С. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси растворителей бензол–*n*-октан (2:1 объемн.). Получили 139 мг (81 %) неокрашенных кристаллов соединения **1** с т. пл. 143 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3088, 3064, 3049, 1961, 1892, 1695, 1624, 1587, 1573, 1556, 1479, 1436, 1350, 1327, 1273, 1226, 1193, 1151, 1093, 1068, 1008, 987, 954, 947, 921, 910, 835, 815, 785, 758, 731, 702, 682, 650, 626, 599, 503, 489, 449, 439, 416.

Найдено, %: С 51,08; Н 2,87. C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>F<sub>4</sub>Bi. Вычислено, %: С 50,94; Н 2,81.

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

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристалла соединения **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью про-

грамм *SHELXL/PC* [24] и *OLEX2* [25]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эки}}(\text{C})$ ). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома висмута – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1981641 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Bi}$
<i>M</i>	754,47
Сингония	триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9,023(4)
<i>b</i> , Å	11,208(4)
<i>c</i> , Å	14,784(6)
$\alpha$ , °	70,166(13)
$\beta$ , °	86,68(3)
$\gamma$ , °	82,698(14)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1394,9(10)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,796
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6,383
<i>F</i> (000)	728,0
Размер кристалла, мм	0,36 × 0,14 × 0,09
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	5,86–74,3
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 19, -25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	91795
Независимых отражений	14244
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0426
Переменных уточнения	370
GOOF	1,010
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0315, wR_2 = 0,0613$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0599, wR_2 = 0,0680$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	1,12/–0,91

Таблица 2

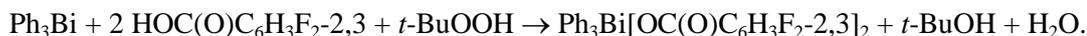
Длины связей и валентные углы в молекуле соединения 1

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
Bi(1)–O(3)	2,291(2)	O(1)Bi(1)O(3)	172,19(6)
Bi(1)–O(1)	2,250(2)	C(1)Bi(1)O(3)	87,54(8)
Bi(1)–C(1)	2,193(3)	C(1)Bi(1)O(1)	91,54(8)
Bi(1)–C(21)	2,216(2)	C(1)Bi(1)C(21)	112,81(9)
Bi(1)–C(11)	2,194(2)	C(1)Bi(1)C(11)	141,73(9)
O(3)–C(47)	1,291(3)	C(11)Bi(1)C(21)	105,38(9)
O(4)–C(47)	1,230(3)	C(21)Bi(1)O(3)	86,67(7)
O(1)–C(37)	1,289(3)	C(21)Bi(1)O(1)	86,54(8)
O(2)–C(37)	1,217(3)	C(11)Bi(1)O(3)	92,45(8)
Bi(1)···O(2)	3,059(2)	C(11)Bi(1)O(1)	93,06(8)
Bi(1)···O(4)	2,944(2)	C(47)O(3)Bi(1)	109,38(13)

### Обсуждение результатов

Синтез бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$  (1) осуществлен по реакции окислительного присоединения между трифенилвисмутом и 2,3-дифторбензойной

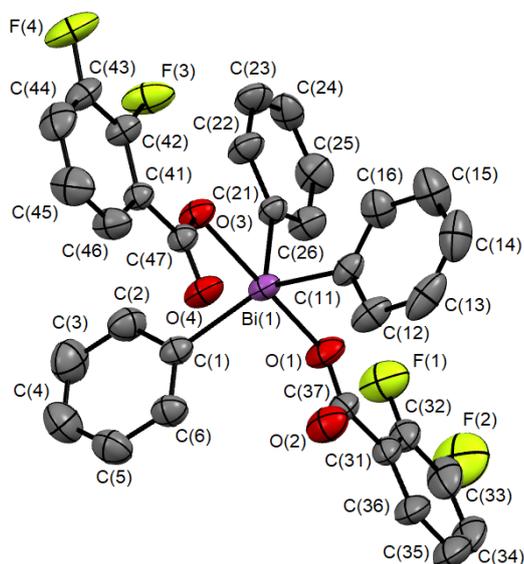
кислотой в присутствии окислителя – *трет*-бутилгидропероксида – при мольном соотношении реагентов 1:2:1 в диэтиловом эфире с выходом 81 %. Аналогичным образом ранее нами были получены с высоким выходом *бис*(2,3-дифторбензоаты) *трис*(*пара*-толил)- и *трис*(*мета*-толил)висмута [26].



После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей *n*-октан–бензол (1:2 объемн.) получены кристаллы соединения (**1**), пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА).

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента  $\text{BiC}_3$  при  $439 \text{ см}^{-1}$ . Валентным колебаниям карбонильной группы соответствует интенсивная полоса поглощения при  $1624 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $1587$ ,  $1479$ ,  $1436 \text{ см}^{-1}$  характеризуют валентные колебания углеродного скелета ароматических фрагментов. Колебаниям  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$  отвечают полосы поглощения средней интенсивности при  $3088$ ,  $3064$  и  $3049 \text{ см}^{-1}$ , а колебаниям  $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$  – высокоинтенсивная полоса при  $758 \text{ см}^{-1}$  [27–29].

По данным РСА, атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (см. рисунок).



Строение соединения **1** (атомы водорода не приведены)

Строение координационного узла атома металла схоже с ранее описанными *бис*(2,3-дифторбензоатами) *трис*(*пара*-толил)- и *трис*(*мета*-толил)висмута [26]. Сумма валентных углов  $\text{СВiС}$  в экваториальной плоскости составляет  $359,92(9)^\circ$ , аксиальный угол  $\text{ОВiО}$  отклоняется от значения в  $180^\circ$  и составляет  $172,19(6)^\circ$ . Атом висмута выходит из экваториальной плоскости  $[\text{C}_3]$  на  $0,033 \text{ \AA}$ . Длины связей  $\text{Bi-C}$  имеют близкие значения ( $2,193(3)$ ,  $2,194(2)$ ,  $2,216(2) \text{ \AA}$ ), а расстояния  $\text{Bi-O}$  ( $2,291(2)$ ,  $2,250(2) \text{ \AA}$ ) соизмеримы с суммой ковалентных радиусов атомов партнеров ( $2,32 \text{ \AA}$  [30]). Плоские арильные кольца повернуты вокруг связей  $\text{Bi-C}_{\text{эkv}}$  таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец арильных лигандов и экваториальной плоскостью составляют  $19,16^\circ$   $\text{C1-6}$ ,  $16,32^\circ$   $\text{C11-16}$ ,  $87,09^\circ$   $\text{C21-26}$ . Отметим, что в структурах *бис*(2,3-дифторбензоатов) *трис*(*пара*-толил)-, *трис*(*мета*-толил)висмута и **1** одно из арильных колец, расположенное напротив наибольшего экваториального угла, практически перпендикулярно экваториальной плоскости  $[\text{C}_3]$  и компланарно плоскостям карбоксильных групп карбоксилатных лигандов. В структуре **1** наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия атома металла с карбонильными атомами кислорода. Расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O(=C)}$  значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{O}$  ( $3,9 \text{ \AA}$  [31]) и составляют  $2,944(2)$  и  $3,059(2) \text{ \AA}$ .

Как правило, карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилвисмута имеют *цис*-ориентацию относительно экваториального фрагмента

$C_3Vi$  и формирование внутримолекулярных контактов  $Vi \cdots O(=C)$  происходит внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до  $152,9^\circ$  [32, 33]. В соединении **1** наблюдается аналогичная ориентация, при этом наибольший экваториальный угол составляет  $141,73(9)^\circ$ .

Формирование пространственной сетки в кристалле соединения **1** обусловлено наличием слабых водородных связей типа  $C=O \cdots H-C$  (2,70 Å),  $C-F \cdots H-C$  (2,57, 2,62, 2,65 Å) и  $CN \cdots \pi$ -взаимодействий.

### Выводы

Таким образом, взаимодействие трифенилвисмута с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) приводит к образованию бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута. По данным РСА, в молекулах соединения атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Образование пространственной сетки кристалла обусловлено водородными связями с участием атомов фтора и карбонильных атомов кислорода.

### Список источников

1. Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7117. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01079.
2. Tschersich C., Hoof S., Frank N. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1837. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02740.
3. Lichtenberg C., Pan F., Spaniol T.P. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13011. DOI: 10.1002/anie.201206782.
4. Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. DOI: 10.1021/om1010148.
5. Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.02.008.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, P. 1043. DOI: 10.1134/S0036023617100163.
7. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 23. DOI: 10.1134/S107032842001008X.
8. Kindra D.R., Peterson J.K., Ziller J.W. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 395. DOI: 10.1021/om5010786.
9. Casely I.J., Ziller J.W., Mincher B.J. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1513. DOI: 10.1021/ic102119y.
10. Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 505. DOI: 10.1039/C3DT51733K.
11. Solyntjes S., Neumann B., Stammer H.-G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 25. P. 3999. DOI: 10.1002/ejic.201600539.
12. Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 850. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.01.004.
13. Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2378. DOI: 10.1002/zaac.201000233.
14. Alcantara E., Sharma P., Perez D. et al. // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2012. V. 42. P. 1139. DOI: 10.1080/15533174.2012.680162.
15. Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. DOI: 10.1021/om1010148.
16. Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 695. DOI: 10.1134/S1070328419100038.
17. Chen J., Murafuji T., Tsunashima R. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4532. DOI: 10.1021/om200228x.
18. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C.

19. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2018. V. 189. P. 151. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.
20. *Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 12904. DOI: 10.1039/C4DT00957F.
21. *Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 18215. DOI: 10.1039/C5DT03335G.
22. *Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 483. P. 129. DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.027.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. *Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 1962. DOI: 10.1134/S0022476621120155.
27. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
28. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
29. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (дата обращения: 15.01.2024).
30. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
31. *Batsanov S.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694.
32. *Hassan A., Wang S.* // *Dalton Trans.* 1997. V. 12. P. 2009. DOI: 10.1039/a700477j 32.
33. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 190. DOI: 10.1134/S0036023619100139.

**Ефремов Андрей Николаевич** – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov\_an94@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: sharutin50@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 12 февраля 2024 г.*

*The article was submitted 12 February 2024.*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ $p\text{-ToI}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$ И $[p\text{-ToI}_4\text{Sb}] [p\text{-ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, К.Д. Морозова**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействием бромида тетра(*пара*-толил)стибония  $p\text{-ToI}_4\text{SbBr}$  с дигидратом 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в воде синтезирован 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)стибония  $p\text{-ToI}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  (**1**), который также синтезировали из пента(*пара*-толил)сурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в бензоле. Продуктом реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с сульфосалициловой кислотой (мольное соотношение 2:1 соответственно) в бензоле с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды является гидрат сульфосалицилата тетра(*пара*-толил)стибония  $[p\text{-ToI}_4\text{Sb}][p\text{-ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды, а с учетом координационной связи  $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  (2,877(3) Å) – искаженной тригональной бипирамиды, при этом аксиальный угол  $\text{CSbO}$  составлял 170,53(9)°. В состав комплекса **2** входят тетраэдрические катионы тетра(*пара*-толил)стибония, молекулы гидратной воды и тригонально-бипирамидальные сульфосалицилатные анионы, в которых толильные заместители занимают экваториальные положения, а атом кислорода связан с центральным атомом полярной ковалентной связью  $\text{Sb}-\text{O}$  (2,279(3) Å). Кроме того, карбонильный атом кислорода координирован на атом металла (расстояние  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  составляет 3,323(6) Å), что превышает сумму ковалентных радиусов атомов партнеров (2,14 Å), но короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å). В катионе **2** атом сурьмы координирован на один из атомов кислорода сульфонатной группы сульфосалицилатного заместителя, причем расстояние  $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2$  (2,651(3) Å) короче аналогичного расстояния в комплексе **1**, а угол  $\text{CSbO}$  составляет 176,51(13)°, поэтому можно говорить о тригонально-бипирамидальной координации обоих атомов сурьмы в комплексе **2**. Приведены кристаллографические характеристики: **1** ( $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{SSb}$ ,  $M = 733,42$ ; триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,819(3)$  Å,  $b = 11,531(4)$  Å,  $c = 15,778(6)$  Å;  $\alpha = 93,631(18)^\circ$ ,  $\beta = 102,62(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,333(13)^\circ$ ,  $V = 1615,7(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,508$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 0,969$  мм<sup>-1</sup>;  $F(000) = 744,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ : 5,86–58,38°;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; всего отражений 67524; независимых отражений 8685 ( $R_{\text{int}} = 0,0445$ );  $GOOF = 1,046$ ;  $R$ -фактор = 0,0308) и **2** ( $\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{O}_7\text{SSb}_2$ ,  $M = 1206,69$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P 2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 21,132(15)$  Å,  $b = 13,644(9)$  Å,  $c = 21,796(19)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 111,52(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 5846(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,371$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 1,010$  мм<sup>-1</sup>;  $F(000) = 2456,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ : 5,98–47,76°;  $-24 \leq h \leq 24$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ ; всего отражений 59879; независимых отражений 8986 ( $R_{\text{int}} = 0,0621$ );  $GOOF = 1,028$ ;  $R$ -фактор = 0,0355). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2216049 и 2233523; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** 2,4-динитробензолсульфонат, сульфосалицилат, тетра(*пара*-толил)стибоний, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Морозова К.Д. Синтез и строение аренсульфонатов тетра(*пара*-толил)сурьмы  $p\text{-ToI}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  И  $[p\text{-ToI}_4\text{Sb}] [p\text{-ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 111–117. DOI: 10.14529/chem240305

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRA(*PARA*-TOLYL)ANTIMONY ARENESULFONATES $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$ AND $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}] [p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, K.D. Morozova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Reaction of tetra(*para*-tolyl)stibonium bromide  $p\text{-Tol}_4\text{SbBr}$  with 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid in water synthesized tetra(*para*-tolyl)stibonium 2,4-dinitrobenzenesulfonate  $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  (**1**), which was also synthesized from penta(*para*-tolyl)antimony and 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid in benzene. The product of the reaction of penta(*para*-tolyl)antimony with sulfosalicylic acid (mole ratio 2:1, respectively) in benzene, followed by recrystallization of the target product from water, was tetra(*para*-tolyl)stibonium sulfosalicylate hydrate  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**). According to X-ray diffraction analysis, the antimony atoms in complex **1** have the coordination of a distorted tetragonal pyramid, and taking into account the coordination bond  $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  (2.877(3) Å), they form a distorted trigonal bipyramid, while the CSbO axial angle is 170.53(9)°. Complex **2** includes tetrahedral tetra(*para*-tolyl)stibonium cations, hydration water molecules and trigonal-bipyramidal sulfosalicylate anions, in which tolyl substituents occupy equatorial positions and the oxygen atom is linked to the central atom by a polar covalent bond  $\text{Sb}-\text{O}$  (2.279(3) Å). In addition, the carbonyl oxygen atom is coordinated to the metal atom (the  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  distance is 3.323(6) Å), which exceeds the sum of the covalent radii of the partner atoms (2.14 Å), but is shorter than the sum of Van der Waals radii of partner atoms (3.7 Å). In cation **2**, the antimony atom is coordinated to one of the oxygen atoms of the sulfonate group of the sulfosalicylate substituent, and the  $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2$  distance (2.651(3) Å) is shorter than the similar distance in complex **1**, and the CSbO angle is 176.51(13)°, therefore we can talk about trigonal bipyramidal coordination of both antimony atoms in complex **2**. The crystallographic characteristics: **1** [ $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{SSb}$ ,  $M = 733.42$ ; triclinic system, sp. gr. P-1; cell parameters:  $a = 9.819(3)$  Å,  $b = 11.531(4)$  Å,  $c = 15.778(6)$  Å;  $\alpha = 93.631(18)^\circ$ ,  $\beta = 102.62(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.333(13)^\circ$ ,  $V = 1615.7(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.508$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.969$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 744.0$ ; region collection at  $2\theta$  5.86–58.38°;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; total reflections 67524; independent reflections 8685 ( $R_{\text{int}} = 0.0445$ );  $GOOF = 1.046$ ;  $R$ -factor = 0.0308] and **2** [ $\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{O}_7\text{SSb}_2$ ,  $M = 1206.69$ ; monoclinic system, sp. gr.  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 21.132(15)$  Å,  $b = 13.644(9)$  Å,  $c = 21.796(19)$  Å;  $\beta = 111.52(3)^\circ$ ,  $V = 5846(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.371$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.010$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 2456.0$ ; region collection by  $2\theta$  5.98–47.76;  $-24 \leq h \leq 24$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ ; total reflections 59879; independent reflections 8986 ( $R_{\text{int}} = 0.0621$ );  $GOOF = 1.028$ ;  $R$ -factor = 0.0355]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles of compounds **1** and **2** have been deposited in the Cambridge Structural Data Center (CCDC 2216049 and 2233523; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** 2,4-dinitrobenzenesulfonate, sulfosalicylate, tetra(*para*-tolyl)stibonium, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Morozova K.D. Synthesis and structure of tetra(*para*-tolyl)antimony arenesulfonates  $p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-2,4}$  and  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}] [p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):111–117. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240305

### Введение

Известно, что органические соединения сурьмы применяются в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в тонком органическом синтезе и др. [1]. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются фенильные производные пентавалентной сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_4\text{Sb}]\text{X}$  (X – электроотрицательная группа) [2]. В меньшей степени изучены подобные толильные производные [3–24]. С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе изучены синтез и особенности строения

2,4-динитробензолсульфоната тетра(пара-толил)стибония (**1**) и сульфосалицилата тетра(пара-толил)стибония (**2**). Для комплексов **1** и **2** приведены результаты рентгеноструктурного исследования.

### Экспериментальная часть

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

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

В работе использовали дигидрат 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты и сульфосалициловую кислоту производства фирмы Alfa Aesar. Пента(пара-толил)сурьму и бромид тетра(пара-толил)сурьмы получали по методикам, описанным в [1].

**Синтез 2,4-динитробензолсульфоната тетра(пара-толил)сурьмы (1).** К водному раствору 566 мг (1,0 ммоль) бромида тетра(пара-толил)сурьмы приливали раствор 284 мг (1,0 ммоль) 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в 10 мл воды. После удаления растворителя получили 594 мг (81%) бесцветных кристаллов **1** с  $t_{пл} = 213$  °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3102 сл, 3055 сл, 2918 ср, 2868 сл, 1603 ср, 1593 ср, 1533 оч. с, 1493 ср, 1449 ср, 1396 с, 1350 оч.с, 1261 оч.с, 1242 сл, 1211 оч. с, 1194 сл, 1132 ср, 1107 с, 1063 с, 1040 сл, 1022 оч. с, 916 сл, 895 ср, 847 ср, 833 ср, 799 оч. с., 745 с, 737 ср, 714 ср, 664 ср, 631 оч. с, 600 сл, 582 ср, 555 с, 480 оч.с, 420 сл. Найдено: С 55,58; Н 4,33 %. Для C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SSb вычислено: С 55,63; Н 4,23 %.

Реакция эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в бензоле, с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды приводила к образованию **1** с выходом 82 %.

Из пента(пара-толил)сурьмы и сульфосалициловой кислоты в бензоле при мольном соотношении исходных реагентов 2:1 получали **2** с выходом 88 %.

**Рентгеноструктурный анализ** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Мо K $\alpha$ -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 [25]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [26] и OLEX2 [27]. 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** и **2**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SSb	C <sub>63</sub> H <sub>62</sub> O <sub>7</sub> SSb <sub>2</sub>
<i>M</i>	733,42	1206,69
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,819(3)	21,132(15)
<i>b</i> , Å	11,531(4)	13,644(9)
<i>c</i> , Å	15,778(6)	21,796(19)
$\alpha$ , град.	93,631(18)	90,00
$\beta$ , град.	102,62(2)	111,52(3)
$\gamma$ , град.	110,333(13)	90,00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1615,7(10)	5846(8)
<i>Z</i>	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,508	1,371
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,969	1,010
<i>F</i> (000)	744,0	2456,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,35 × 0,3 × 0,15	0,45 × 0,2 × 0,09

Параметр	1	2
Область сбора данных по $2\theta$ , град.	5,86–58,38	5,98–47,76
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-21 \leq l \leq 21$	$-24 \leq h \leq 24$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	67524	59879
Независимых отражений ( $R_{int}$ )	8685 (0,0445)	8986 (0,0621)
Переменных уточнения	410	670
GOOF	1,046	1,028
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0308$ , $wR_2 = 0,0644$	$R_1 = 0,0355$ , $wR_2 = 0,0644$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0487$ , $wR_2 = 0,0705$	$R_1 = 0,0614$ , $wR_2 = 0,0726$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,33/–0,49	0,34/–0,43

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2216049 и 2233523; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

Известно, что реакции обмена галогенид-аниона в галогенидах тетраарилстибония используются для получения различных комплексов металлов [2]. Интересный случай замещения галогенид-аниона на остаток более сильной кислоты описан авторами работы [28], в которой представлена реакция хлорида тетра(*para*-толил)стибония с бензолсульфоновой кислотой, приводящая к синтезу бензолсульфоната тетра(*para*-толил)стибония.

Мы предположили, что подобным образом может протекать реакция 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты с бромидом тетра(*para*-толил)сурьмы. Действительно, нами показано, что взаимодействие эквимольных количеств указанных реагентов в воде приводит к образованию 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*para*-толил)сурьмы (**1**), выделенного из реакционной среды с выходом 81 %.



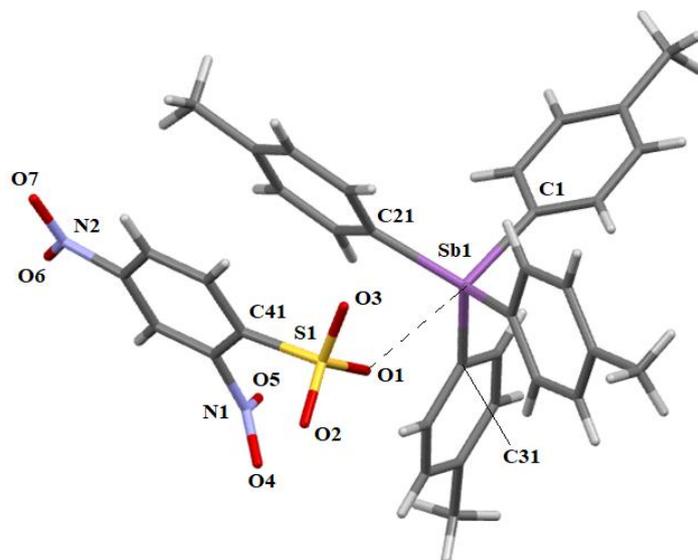
Нами найдено, что продуктом реакции пента(*para*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в бензоле является комплекс **1**, выделенный из реакционной среды с выходом 82 %.



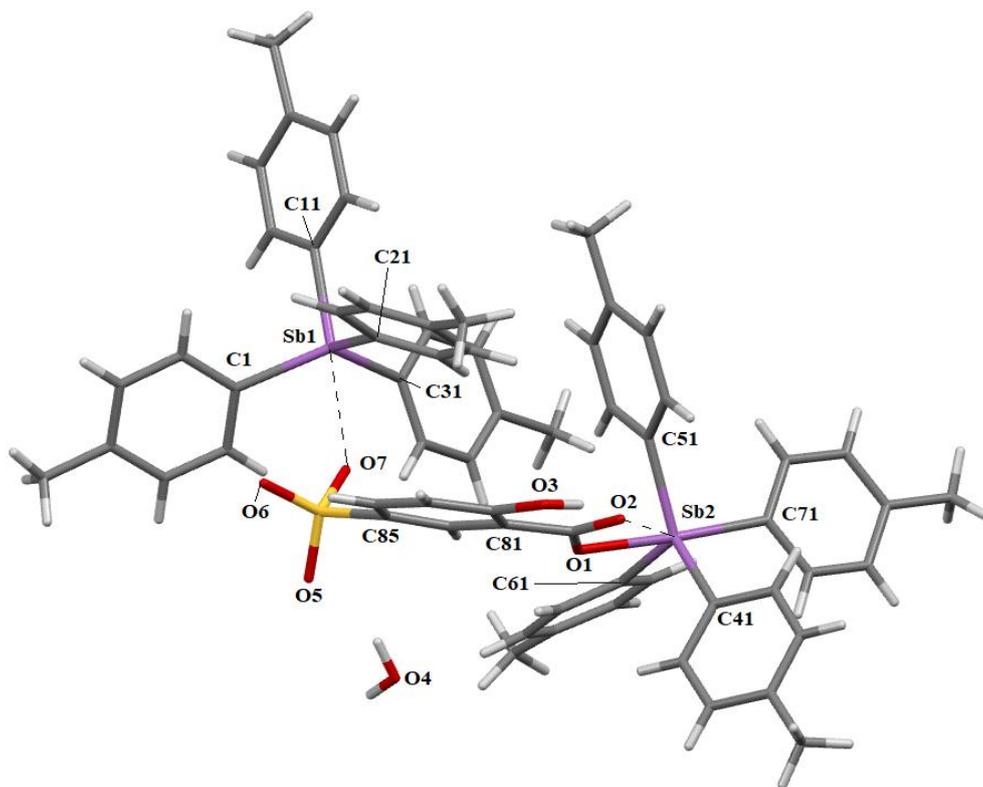
В литературе описано строение моно- и биядерных сурьмаорганических производных тетраарилсурьмы, которые получали из пентаарилсурьмы и сульфосалициловой кислоты [29–31]. В настоящей работе уточнена структура биядерного производного тетра(*para*-толил)сурьмы (**2**), полученного нами из пента(*para*-толил)сурьмы и сульфосалициловой кислоты с выходом 88 %.



По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды (рис. 1), а с учетом координационной связи  $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$  (2,877(3) Å) – искаженной тригональной бипирамиды, при этом аксиальный угол  $\text{CSbO}$  составлял 170,53(9)°.

Рис. 1. Строение 2,4-динитробензолсульфоната тетра(*пара*-толил)сурьмы (1)

В состав комплекса **2** (рис. 2) входят тетраэдрические катионы тетра(*пара*-толил)стибония, молекулы гидратной воды и тригонально-бипирамидальные сульфосалицилатные анионы, в которых толильные заместители занимают экваториальные положения, а атом кислорода связан с центральным атомом полярной ковалентной связью Sb–O (2,279(3) Å).

Рис. 2. Строение гидрата сульфосалицилата тетра(*пара*-толил)стибония (2)

Кроме того, карбонильный атом кислорода координирован на атом металла (расстояние Sb...O=C составляет 3,323(6) Å), что превышает сумму ковалентных радиусов атомов партнеров (2,14 Å [32]), но короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å [33]). В катионе **2** атом сурьмы координирован на один из атомов кислорода сульфонатной группы суль-

фосалицилатного заместителя, причем расстояние  $\text{Sb}\cdots\text{OSO}_2$  (2,651(3) Å) короче аналогичного расстояния в комплексе **1**, а угол  $\text{CSbO}$  составляет  $176,51(13)^\circ$ , поэтому можно говорить о тригонально-бипирамидальной координации обоих атомов сурьмы в комплексе **2**.

### Заключение

Впервые синтезирован с выходом 81 % из бромида тетра(*пара*-толил)стибония и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)стибония (**1**). Комплекс **1** синтезирован также из пента(*пара*-толил)сурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в бензоле с выходом 82 %. Сульфосалицилат тетра(*пара*-толил)сурьмы получен аналогично и после перекристаллизации из воды целевой продукт выделен в виде гидрата (**2**). Строение комплексов **1** и **2** доказано методом рентгеноструктурного анализа.

### 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. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 6. С. 1389.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина 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., Пакусина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOD
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина 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: QEXAWC
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. Сенчуринов 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. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224

21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорг. 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. неорг. 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. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
28. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979.
31. Панова Л.П. Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 1998. 105 с.
32. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. // Dalton Trans. 2008. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
33. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

**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

**Морозова Ксения Дмитриевна** – магистр, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovak101@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 3 мая 2024 г.*

*The article was submitted 3 May 2024.*

## РЕАКЦИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ С МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, Д.А. Дегтярева**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы (**1**) образуется с выходом 78 % из мезитиленсульфоновой кислоты (**2**) и ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в водно-ацетоновом растворе. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным мезитиленсульфонатным лигандом, при этом аксиальный угол CSbO составлял 173,99(5)°, а расстояние Sb–O равно 2,4717(15) Å. Кристалл **2** состоит из молекул гидратной воды и мезитиленсульфоновой кислоты. Кристаллографические характеристики **1** [C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>SSb, *M* = 629,39; моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/n; параметры ячейки: *a* = 10,098(5) Å, *b* = 14,125(6) Å, *c* = 20,777(11) Å; β = 100,59(2)°, *V* = 2913(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; ρ(выч.) = 1,435 г/см<sup>3</sup>; μ = 1,050 мм<sup>-1</sup>; *F*(000) = 1280,0; обл. сбора по 2θ: 5,92–55,02°; –13 ≤ *h* ≤ 13, –18 ≤ *k* ≤ 18, –26 ≤ *l* ≤ 26; всего отражений 80722; независимых отражений 6675 (*R*<sub>int</sub> = 0,0313); *GOOF* = 1,078; *R*-фактор = 0,0222]; **2** [C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>S, *M* = 235,27; ромбическая сингония, пр. гр. Rbca; параметры ячейки: *a* = 15,221(17) Å, *b* = 7,882(8) Å, *c* = 20,39(3) Å; α = 90,00°, β = 90,00°, γ = 90,00°, *V* = 2446(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8; ρ(выч.) = 1,278 г/см<sup>3</sup>; μ = 0,264 мм<sup>-1</sup>; *F*(000) = 1000,0; обл. сбора по 2θ: 6,16–54,46°; –19 ≤ *h* ≤ 19, –9 ≤ *k* ≤ 9, –26 ≤ *l* ≤ 26; всего отражений 32479; независимых отражений 2628 (*R*<sub>int</sub> = 0,0768); *GOOF* = 1,025; *R*-фактор = 0,0650]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2335253 и 2332598; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** реакция, ацетилацетонат тетрафенилсурьмы, мезитиленсульфоновая кислота, мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Дегтярева Д.А. Реакция ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с мезитиленсульфоновой кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 118–124. DOI: 10.14529/chem240306

Original article  
DOI: 10.14529/chem240306

## REACTION OF TETRAPHENYLANTIMONY ACETYLACETONATE WITH MESITYLENESULFONIC ACID

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, D.A. Degtyareva**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Tetraphenylantimony mesitylenesulfonate (**1**) is formed with a yield of 78% from mesitylenesulfonic acid (**2**) and tetraphenylantimony acetylacetonate in an aqueous-acetone solution. According to X-ray diffraction analysis, the antimony atoms in complex **1** have the coordination of a distorted trigonal bipyramid with an axially located mesitylenesulfonate ligand, while the CSbO axial angle is 173.99(5)°, and the Sb–O distance is 2s4717(15) Å. Crystal **2** consists of molecules of hydration water and mesitylenesulfonic acid. Crystallographic characteristics **1** [C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>SSb, *M* = 629.39; monoclinic system, sp. gr. P2<sub>1</sub>/n; cell parameters: *a* = 10.098(5) Å, *b* = 14.125(6) Å, *c* = 20.777(11) Å; β = 100.59(2)°, *V* = 2913(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; ρ<sub>calc</sub> = 1.435 g/cm<sup>3</sup>; μ = 1.050 mm<sup>-1</sup>; *F*(000) = 1280.0; collection at 2θ: 5.92–55.02°; –13 ≤ *h* ≤ 13, –18 ≤ *k* ≤ 18, –26 ≤ *l* ≤ 26; total reflections 80722; independent reflec-

tions 6675 ( $R_{\text{int}} = 0.0313$ );  $GOOF = 1.078$ ;  $R\text{-factor} = 0.0222$ ]; **2** [ $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{S}$ ,  $M = 235.27$ ; rhombic system, sp. gr. Pbc<sub>a</sub>; cell parameters:  $a = 15.221(17)$  Å,  $b = 7.882(8)$  Å,  $c = 20.39(3)$  Å;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 90.00^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2446(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.278$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.264$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1000.0$ ; collection at 2 $\theta$ : 6.16–54.46°;  $-19 \leq h \leq 19$ ,  $-9 \leq k \leq 9$ ,  $-26 \leq l \leq 26$ ; total reflections 32479; independent reflections 2628 ( $R_{\text{int}} = 0.0768$ );  $GOOF = 1.025$ ;  $R\text{-factor} = 0.0650$ ]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles of compounds **1** and **2** have been deposited in the Cambridge Structural Data Center (CCDC 2335253 and 2332598; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Keywords:** reaction, tetraphenylantimony acetylacetonate, mesitylenesulfonic acid, tetraphenylantimony mesitylenesulfonate, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Degtyareva D.A. Reaction of tetraphenylantimony acetylacetonate with mesitylenesulfonic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):118–124. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240306

## Введение

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

Одними из наиболее изученных среди органических соединений сурьмы являются производные общей формулы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  ( $X$  – электроотрицательный лиганд), которые получают преимущественно деарилацией пентаарилсурьмы кислотами (HX) либо по реакции перераспределения лигандов из пентаарилсурьмы и производных сурьмы симметричного строения  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  [1–31]. Показано, что синтез подобных соединений фосфора – аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония – осуществляли из галогенидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре [32–36].

В настоящей работе исследована реакция синтеза мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы из ацетилацетоната тетрафенилсурьмы и мезитиленсульфоновой кислоты в водно-ацетоновом растворе.

## Экспериментальная часть

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Ацетилацетонат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sbaca}$  получали из пентафенилсурьмы и ацетилацетона в растворе бензола. В работе использовали мезитиленсульфоновую кислоту производства фирмы Alfa Aesar.

**РСА** кристаллов **1**, **2** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -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 [37]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [38] и OLEX2 [39]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2335253 (**1**), № 2332598 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 1

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

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{SSb}$	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$
$M$	629,40	1206,69
Сингония	Моноклинная	Ромбическая

Параметр	1	2
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pbca$
$a$ , Å	10,098(5)	15,221(17)
$b$ , Å	14,125(6)	7,882(8)
$c$ , Å	20,777(11)	20,39(3)
$\alpha$ , град.	90,00	90,00
$\beta$ , град.	100,59(2)	90,00
$\gamma$ , град.	90,00	90,00
$V$ , Å <sup>3</sup>	2913(2)	2446(5)
$Z$	4	8
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,435	1,278
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,050	0,264
$F(000)$	1280,0	1000,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,34 × 0,21 × 0,2	0,36 × 0,21 × 0,14
Область сбора данных по $2\theta$ , град.	5,92–55,02	6,16–54,46
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -18 \leq k \leq 18,$ $-26 \leq l \leq 26$	$-19 \leq h \leq 19, -9 \leq k \leq 9,$ $-26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	80722	32479
Независимых отражений ( $R_{int}$ )	6675 (0,0313)	2628 (0,0768)
Переменных уточнения	346	145
GOOF	1,078	1,025
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0222, wR_2 = 0,0505$	$R_1 = 0,0650, wR_2 = 0,1775$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0287, wR_2 = 0,0534$	$R_1 = 0,1001, wR_2 = 0,2130$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	0,31/–0,51	1,00/–0,36

Таблица 2

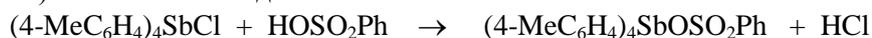
Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
Sb1–O1	2,4717(15)	C1–Sb1–O1	84,78(7)
Sb1–C1	2,1128(18)	C1–Sb1–C11	99,36(7)
Sb1–C31	2,1099(18)	C1–Sb1–C21	115,36(7)
Sb1–C11	2,1468(18)	C1–Sb1–C21	115,36(7)
Sb1–C21	2,1243(19)	C31–Sb1–C1	118,48(7)
S1–O1	1,4759(14)	C31–Sb1–C21	119,09(7)
S1–O2	1,4406(17)	C11–Sb1–O1	173,99(5)
S1–O3	1,4338(17)	O1–S1–C41	105,04(8)
S1–C41	1,800(2)	O2–S1–O1	110,51(9)
<b>2</b>			
S1–O1	1,453(3)	O1–S1–O2	110,00(18)
S1–O2	1,454(3)	O1–S1–C1	107,39(16)
S1–O3	1,424(3)	O2–S1–C1	105,81(17)
S1–C1	1,773(4)	O3–S1–O1	112,5(2)
C1–C6	1,406(4)	O3–S1–C1	108,78(17)
C1–C2	1,412(5)	C6–C1–S1	116,9(2)

**Синтез мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  (1).** К раствору 106 мг (0,2 ммоль) ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в ацетоне прибавляли 47 мг (0,2 ммоль) водного раствора гидрата мезитиленсульфоновой кислоты и выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовали из воды, сушили и взвешивали. Получили 98 мг (78 %) бесцветных кристаллов мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы с т. пл. 207 °С. Найдено, (%): С 62,83; Н 4,99, для  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{SSb}$  рассчитано, (%): С 62,92; Н 4,93. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3057 ср., 2966 сл., 2932 сл., 1477 с., 1435 с., 1261 с., 1150 с., 1072 с., 995 с., 849 с., 743 с., 675 с., 577 ср., 546 ср., 527 ср., 449 ср.

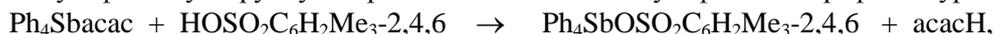
**Обсуждение результатов**

Первый пример получения аренсульфоната тетраарилсурьмы из хлорида тетра(*para*-толил)стибония с бензолсульфоновой кислотой был описан в работе [40], в которой показано, что при смешивании водно-ацетоновых растворов исходных реагентов образуется бензолсульфонат тетра(*para*-толил)стибония с выходом 97 %.



Предполагая, что взаимодействие ацетилацетоната тетрафенилсурьмы с мезитиленсульфоновой кислотой может протекать по сходной схеме, мы провели реакцию между указанными реагентами в аналогичных условиях.

Показано, что в этом случае мезитиленсульфоновая кислота замещает ацетилацетоновый лиганд на мезитиленсульфонатную группу с образованием мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы (**1**):



где acac – остаток ацетилацетона.

Так, прибавление раствора ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в ацетоне к водному раствору мезитиленсульфоновой кислоты с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией остатка из воды приводило к образованию с выходом 78 % соединения **1**, которое представляло собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях.

В ИК-спектре соединения **1** в области 3057–2932 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей С–Н, а также характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1601 и 1557 см<sup>-1</sup>. Также содержатся характерные полосы поглощения: 1261 и 1242 см<sup>-1</sup> (полосы высокой интенсивности) и 1150 и 1072 см<sup>-1</sup> (полосы средней интенсивности), которые относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO<sub>3</sub>. Полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям S–O, проявляется в области 675 см<sup>-1</sup>. Интенсивная полоса поглощения при 577 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям связей C<sub>Ar</sub>–S.

По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным мезитиленсульфонатным лигандом (рис. 1), при этом аксиальный угол CSbO составлял 173,99(5)°, а расстояние Sb–O равно 2,4717(15) Å.

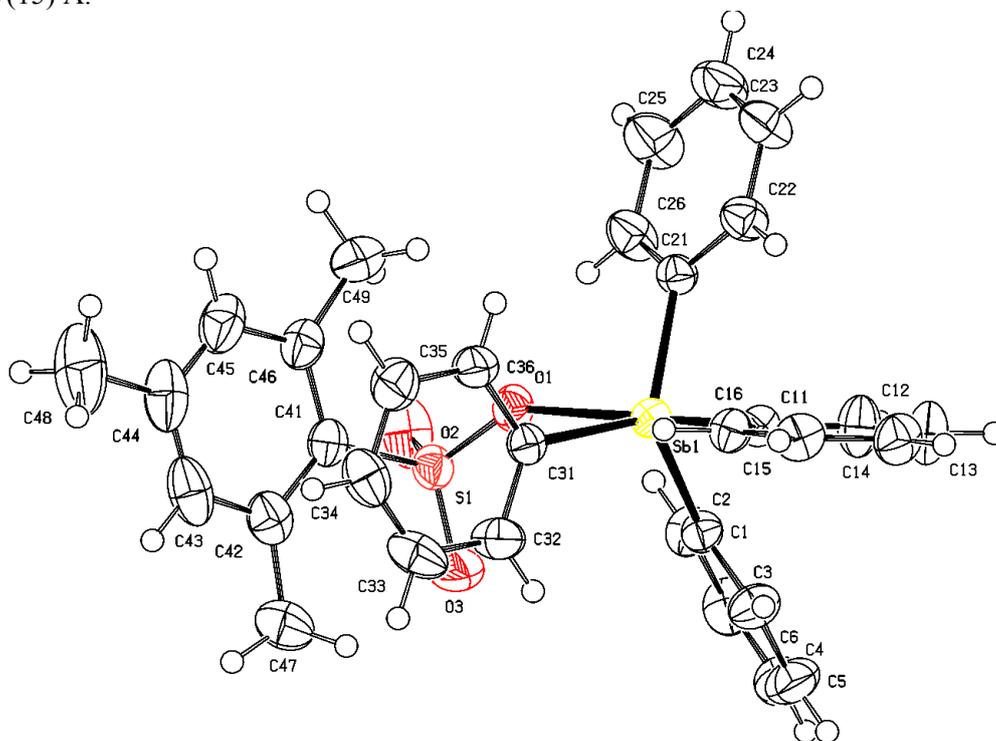


Рис. 1. Общий вид мезитиленсульфоната тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6 (**1**)

Геометрические характеристики аренсульфонатного лиганда (длины связей и величины валентных углов) в кристалле **1** мало отличаются от наблюдаемых в кристалле **2** (рис. 2, табл. 2).

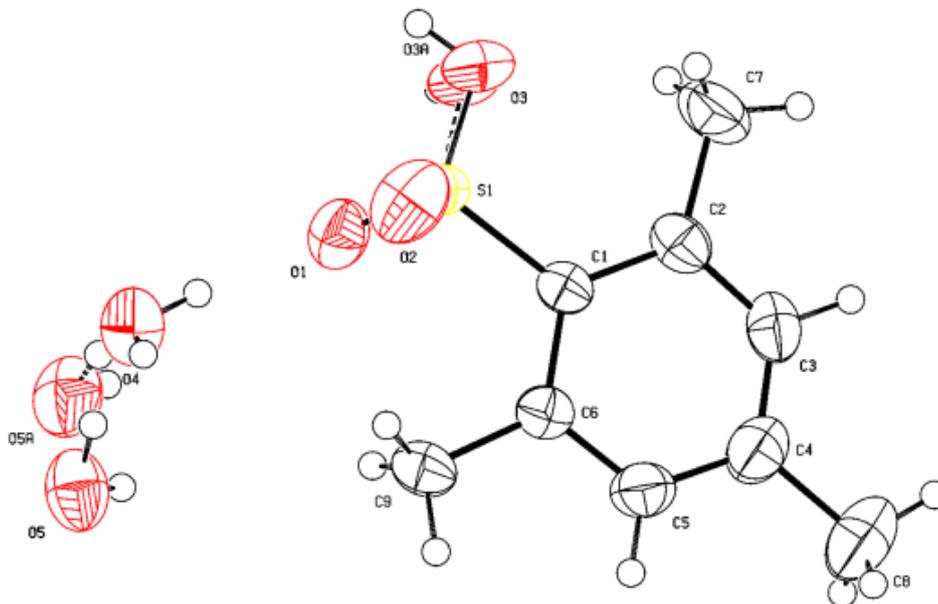


Рис. 2. Общий вид гидрата мезитилсульфоновой кислоты  $\text{HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

### Выводы

Мезитилсульфоновая кислота вытесняет из ацетилацетоната тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{acac})$  (асас – остаток ацетилацетона) слабую кислоту Насас с образованием мезитилсульфоната тетрафенилсурьмы.

### 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. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990. EDN: BNCLQF
4. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50–57. DOI: 10.14529/chem230105
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528.
7. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
8. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 376. EDN: OYTHVT
11. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1997.
12. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD

13. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 234.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423. DOI: 10.1023/A:1011395910599
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419. EDN: VDGBNW
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
17. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 245.
19. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 10. С. 1637. EDN: TOZССК
24. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 883. EDN: GXYNHX
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45.
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
27. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL
29. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Красносельская В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532.
35. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
36. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
37. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
38. 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.
39. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

40. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64.  
DOI: 10.14529/chem220406

**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

**Дегтярева Дарья Андреевна** – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: dev-888@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 9 марта 2024 г.*

*The article was submitted 9 March 2024.*

Научная статья

УДК 546.776; 547.1-32; 547.233.1; 633:631.81.095.337:631.816

DOI: 10.14529/chem240307

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА(VI)  
С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И МОНОЭТАНОЛАМИНОМ.  
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТА  
ТРИАММОНИЙ[ТРИОКСО(НИТРИЛОТРИАЦЕТАТО)МОЛИБДАТА]  
(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>L]·H<sub>2</sub>O. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО РАСТВОРА  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ КЛЕВЕРА ЛУГОВОГО**

**В.В. Семенов<sup>1✉</sup>, Б.И. Петров<sup>1</sup>, Н.М. Лазарев<sup>1</sup>,  
Е.Н. Разов<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>3</sup>, Н.А. Кодочилова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», г. Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>4</sup> Нижегородский НИИСХ – филиал ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока,  
Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, Россия

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

**Аннотация.** Варьированием соотношений гептамолибдата аммония (ГМА), нитрилотриуксусной кислоты и 2-аминоэтанола получен концентрированный раствор комплекса молибдена, устойчивый при длительном хранении и не выделяющий твердого осадка. В водном растворе 2-аминоэтанол замещает аммонийные группы в гептамолибдате аммония, давая смешанные аммоний-аминиевые производные (NH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>6-n</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>], которые являются причиной неустойчивости раствора и выпадения осадка. Аммонийные катионы в молекуле ГМА могут быть полностью замещены на катионы 2-аминийэтанола при проведении реакции в водной среде с шестикратным молярным избытком 2-аминоэтанола с получением гексааминного производного (NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]. В тройной системе гептамолибдат аммония – нитрилотриуксусная кислота – 2-аминоэтанол происходит образование хорошо растворимого гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>L]·H<sub>2</sub>O, кристаллическая структура которого изучена методом рентгеноструктурного анализа. На примере клевера лугового показано, что полученный раствор агрономически более эффективен в сравнении с раствором комплекса молибдена с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют катионы аммония, молекулы гидратной воды и анионы триоксо(нитрилотриацетато)молибдата, в котором атомы молибдена имеют координацию искаженной квадратной бипирамиды с двумя атомами кислорода O=Mo групп и двумя атомами кислорода карбоксилатных лигандов в экваториальных положениях (2,024(5), 1,710(4) и 2,316(5), 2,436(5) Å). Аксиальный угол O(2)Mo(1)N(2) составляет 147,6(2)°. Аксиальные положения занимают атомы кислорода и азота (расстояния O(2)=Mo(1) и N(2)=Mo(1) равны 1,762(5) и 2,185(4) Å соответственно). Данные РСА: (**1**) [C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, M = 404,20; моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c; параметры ячейки: a = 8,002(12) Å, b = 19,82(2) Å, c = 9,931(12) Å; β = 109,48(5)°, V = 1485(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4; ρ(выч.) = 1,808 г/см<sup>3</sup>; μ = 0,939 мм<sup>-1</sup>; F(000) = 824,0; обл. сбора по 2θ: 5,98–56,98°; –10 ≤ h ≤ 10, –25 ≤ k ≤ 25, –10 ≤ l ≤ 10; всего отражений 30512; независимых отражений 2958 (R<sub>int</sub> = 0,0567); GOOF = 1,118; R-фактор 0,0493].

**Ключевые слова:** молибден, нитрилотриуксусная кислота, 2-аминоэтанол, водорастворимый комплекс, молекулярная структура

**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). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

**Для цитирования:** Получение водорастворимого комплекса молибдена(VI) с нитрилтриуксусной кислотой и моноэтаноламин. Молекулярная структура гидрата триаммоний[триоксо(нитрилтриацетато)молибдата]  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Использование его раствора для повышения урожайности клевера лугового / В.В. Семенов, Б.И. Петров, Н.М. Лазарев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 125–134. DOI: 10.14529/chem240307

Original article

DOI: 10.14529/chem240307

## PREPARATION OF A WATER-SOLUBLE COMPLEX OF MOLYBDENUM(VI) WITH NITRILOTRIACETIC ACID AND MONOETHANOLAMINE. MOLECULAR STRUCTURE OF TRIAMMONIUM [TRIOXO(NITRILOTRIACETATO)MOLYBDATE] MONOHYDRATE $(\text{NH}_4)_3[\text{MOO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . APPLICATION OF ITS SOLUTION TO INCREASE THE PRODUCTIVITY OF RED CLOVER

V.V. Semenov<sup>1✉</sup>, B.I. Petrov<sup>1</sup>, N.M. Lazarev<sup>1</sup>,  
E.N. Razov<sup>2</sup>, V.V. Sharutin<sup>3</sup>, N.A. Kodochilova<sup>4</sup>

<sup>1</sup> G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center Institute of Applied Physics RAS”, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>3</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>4</sup> Nizhny Novgorod Research Agricultural Institute – Branch of “Federal Agricultural Research Center of the North-East named N.V. Rudnitskogo”, Nizhny Novgorod region, Kstovo district, s.p. Breeding station, Russia

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

**Abstract.** Varying the ratios of ammonium heptamolybdate, nitrilotriacetic acid and 2-aminoethanol has made it possible to obtain a concentrated solution of the molybdenum complex, which remains stable during long-term storage and does not release solid sediment. In an aqueous solution, 2-aminoethanol replaces ammonium groups in ammonium heptamolybdate, producing mixed ammonium-amine derivatives  $(\text{NH}_4)_n(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{6-n}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ , which cause solution instability and precipitation. Ammonium cations in the HMA molecule can be completely replaced by 2-aminoethanol cations in the course of the reaction in aqueous medium with a sixfold molar excess of 2-aminoethanol to obtain the hexamine derivative  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ . In the ternary system ammonium heptamolybdate – nitrilotriacetic acid – 2-aminoethanol, the formation of highly soluble triammonium [trioxo(nitrilotriacetato)molybdate] monohydrate  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) is formed, the crystal structure of which has been studied by X-ray diffraction analysis. Using red clover as an example, it has been shown that the resulting solution is agronomically more effective in comparison with a solution of a molybdenum complex with (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid. According to the RSA data, ammonium cations, hydrate water molecules and trioxo(nitrilotriacetato) anions are present in crystal **1** molybdenum, in which molybdenum atoms have the coordination of a distorted square bipyramide with two oxygen atoms of O=Mo groups and two oxygen atoms of carboxylate ligands in equatorial positions (2,024(5), 1,710(4) and 2,316(5), 2,436(5) Å). The axial angle O(2)Mo(1)N(2) is 147.6(2)°. The axial positions are occupied by oxygen and nitrogen

atoms (the distances O(2)=Mo(1) and N(2)=Mo(1) are 1,762(5) and 2,185(4) Å accordingly). RSA data: (1) [C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, M = 404.20; monoclinic syngony, etc. gr. P21/s; cell parameters: a = 8,002(12) Å, b = 19.82(2) Å, c = 9.931(12) Å; β = 109.48(5)°, V = 1485(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4; ρ(h) = 1,808 g/cm<sup>3</sup>; μ = 0.939 mm<sup>-1</sup>; F(000) = 824.0; 2θ collection area: 5.98–56.98°; -10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 25, -10 ≤ l ≤ 10; total reflections are 30512; independent reflections are 2958 (Rint = 0.0567); GOOF = 1.118; R-factor 0.0493].

**Keywords:** molybdenum, nitrilotriacetic acid, 2-aminoethanol, water-soluble complex, molecular structure

**Acknowledgments.** The research was carried out within the framework of the state assignment (Topic No. FFSE-2023-0005 “Organic, organoelement and coordination compounds – components of materials for modern high-tech technologies”, registration No. 123031000051-4) using the equipment of the collective use center “Analytical Center of the IOMC RAS” at the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS with the support of the grant “Ensuring the development of material and technical infrastructure of centers for the collective use of scientific equipment” (Unique identifier RF-2296.61321X0017, Agreement Number 075-15-2021-670). When carrying out the work, the equipment of the Center for Collective Use of the UNN Scientific and Educational Center “Physics of Solid-State Nanostructures” was used. Experiments using scanning electron microscopy were carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences to conduct fundamental scientific research for 2021-2023 on topic No. 0030-2021-0025.

**For citation:** Semenov V.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Razov E.N., Sharutin V.V., Kodochilova N.A. Preparation of a water-soluble molybdenum(VI) complex with nitrilotriacetic acid and monoethanolamine. Molecular structure of triammonium [trioxo(nitrilotriacetato)molybdate] monohydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>L]·H<sub>2</sub>O. Application of its solution to increase the productivity of red clover. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):125–134. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240307

## Введение

Молибден относится к жизненно важным микроэлементам и необходим для питания растений. Из многих его производных наиболее доступным является гептамолибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (ГМА). Высокая растворимость в водной среде делает возможным его применение в сельскохозяйственных мероприятиях как в виде внекорневой подкормки (опрыскивание листьев растений) (П), так и в виде обработки семян (ОС). Известно [1], что на урожайность и качество продукции большое влияние оказывают не только метод внесения микроудобрений (П или ОС), но также форма самого соединения. В некоторых случаях использование координационных соединений оказывается более эффективным. Большое многообразие комплексов молибдена обеспечивается не столько его четырьмя возможными валентными состояниями [2], сколько большим числом известных комплексонов [3]. Однако для использования в сельском хозяйстве рациональным представляется синтез и тестирование на агрономическую эффективность только самых коммерчески доступных соединений. Среди комплексонов по дешевизне и доступности выделяется нитрилтриуксусная кислота (H<sub>3</sub>L, НТА), называемая также комплексоном-1. Существенное препятствие к применению координационных соединений в качестве микроудобрений составляет часто встречающаяся плохая или почти полная нерастворимость в водной среде, вызываемая их полимерным строением. Ранее мы предложили [4] использовать для ее увеличения так называемые промоторы растворимости. Среди них наиболее удобным и весьма эффективным оказался крупнотоннажный продукт – 2-аминоэтанол (моноэтаноламин, МЭА). Возрастание растворимости [5] обеспечивается не только высокой гидрофильностью присоединенного к молекуле комплекса промотора, но также уменьшением молекулярной массы координационного полимера. В [6] было показано, что соединение, получающееся в реакции ГМА с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой (ОЭДФ), обладает высокой растворимостью и не требует использования промоторов для испытаний на агрономическую эффективность.

Известно достаточно много работ [7–13], посвященных получению различных соединений молибдена(VI) с НТА и другими комплексонами. Синтезы и кристаллизация комплексов производились как в H<sub>2</sub>O, так и в среде органических растворителей. Сведений о их растворимости в водной среде не приводилось. Молибдат лития Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> взаимодействует с НТА [7] и с последующим добавлением хлоридов щелочных металлов и LiOH дает гетеротриметаллические комплексы [Li{K(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}MoO<sub>3</sub>L]<sub>n</sub>, [Li{Rb(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}MoO<sub>3</sub>L]<sub>n</sub>, [Cs{Li(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}MoO<sub>3</sub>L]<sub>n</sub>. Реакция ГМА

с НТА, нитрилотриацетатом кобальта и этилендиамином ( $\text{enH}_4$ ) привела к образованию кобальт-молибденового комплекса  $\text{NH}_4(\text{enH}_2)[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [8]. ГМА и НТА в присутствии избытка хлористоводородного гидразина (восстановителя) образуют [9] комплексы пяти- и четырехвалентного молибдена  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{LH})_3]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В метаноле НТА взаимодействует с димолибдатом тетраакис(*n*-бутил)аммония  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ , давая  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5\{\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [10]. Серия соединений, в том числе производных НТА, была получена из оксида  $\text{MoO}_3$  [11–13]. Комплексы  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}]$  синтезировали в водной фазе, в то время как производные жидких моно- и диэтанолламинов  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{MoO}_2\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_2]$  получали нагреванием  $\text{MoO}_3$  с органическими аминами без растворителя [12]. Сделаны измерения констант устойчивости комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) с НТА в средах с различной ионной силой [14–19], определено влияние сольватации на комплексобразование [20, 21] молибдена(VI) с НТА в смешанных растворителях вода – метанол, вода – изопропиловый спирт, исследован фотолиз комплексов молибдена(VI) с НТА [22].

В настоящей работе сообщается о результатах изучения реакций ГМА с НТА и МЭА в водной среде. Цель выполненной работы состояла в нахождении такого соотношения исходных реагентов, которые обеспечивали получение концентрированного водного раствора, не выделяющего осадка при длительном хранении, и испытание его на агрономическую эффективность.

### Экспериментальная часть

В работе использовали тетрагидрат гекса(аммоний)гептамолибдат  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нитрилотриуксусную кислоту квалификации «ч», ЛАБХИМ (С.-Петербург), ТУ 10329-74; 2-аминоэтанол квалификации «ч» производства ООО «Синтез ОКА», г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010.

**Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с нитрилотриуксусной кислотой в молярном соотношении 1:2.** Смешивали и растирали 94,80 г ( $7,67\cdot 10^{-2}$  моль) ГМА и 29,32 г ( $1,53\cdot 10^{-1}$  моль) НТА. Полученный белый мелкий порошок присыпали при перемешивании к 500 мл дистиллированной воды. Через 30 мин суспензия растворилась. Через 20 сут. из светло-синего раствора выпал белый осадок. Смесь размешали и фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок высушили на воздухе, фильтрат упарили, остаток высушили при 110 °С. Осадок с фильтра 77,00 г ( $5,76\cdot 10^{-2}$  моль, 75 %),  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot \text{H}_2\text{L}$ , ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3482, 3199, 1629, 1593, 1563, 1328, 1298, 1227, 1116, 991, 932, 890, 854, 801, 786, 720, 702, 616, 524, 491. Найдено, %: С 5,67; Н 2,30; N 6,28; Мо 50,36.  $\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Mo}_7$ . Вычислено, %: С 5,40; Н 2,19; N 6,29; Мо 50,23. Растворимость 7,41 г в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Остаток из фильтрата 34,50 г, ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3485, 3196, 1630, 1590, 1561, 1329, 1299, 1230, 1118, 990, 930, 892, 853, 800, 784, 720, 701, 614, 521, 490.

**Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с нитрилотриуксусной кислотой и 2-аминоэтанолом в молярном соотношении 1:4,6:8,7.** Смешивали и растирали 9,48 г ( $7,67\cdot 10^{-3}$  моль) ГМА и 6,48 г ( $3,58\cdot 10^{-2}$  моль) НТА. Полученную смесь присыпали при перемешивании к 50 мл дистиллированной воды. Через 30 мин суспензия растворилась. Через 2 дня из раствора выпал плотный белый осадок. Смесь размешивали и приливали 4,09 г ( $6,70\cdot 10^{-2}$  моль) 2-аминоэтанола в 6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Осадок быстро растворился. Смесь фильтровали, получили 57 мл прозрачного синего раствора, из которого через 30 дней выпал плотный белый осадок. Смесь фильтровали, осадок сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110 °С. Получили 5,0 г ( $3,73\cdot 10^{-3}$  моль, 49 %) гептамолибдата тетраакис(2-аминийэтанол)диаммония  $(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  в виде светло-коричневого порошка. Найдено, %: С 7,60; Н 2,71; N 5,75; Мо 49,54.  $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Mo}_7$ . Вычислено, %: С 7,17; Н 3,00; N 6,27; Мо 50,12. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3425, 3157, 3062, 1635, 1605, 1307, 1265, 1134, 1066, 1003, 917, 884, 720, 649, 503. Растворимость 2,50 г в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Фильтрат упарили, из вязкого раствора крупные бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием через крупнопористый фильтр Шотта, промывали метанолом и затем ацетоном. Получили 2,3 г ( $5,69\cdot 10^{-3}$  моль, 11 %) гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата]  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\cdot\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Найдено, %: С 18,27; Н 5,03; N 13,93; Мо 23,31.  $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Mo}$ . Вычислено, %: С 17,83; Н 4,99; N 13,86; Мо 23,73. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3387, 3205, 3044, 2106, 1855, 1677, 1617, 1590, 1408, 1385, 1295, 1221, 1101, 1000, 956, 935, 881, 833, 786, 729, 708, 610, 556, 535, 494. Масс-спектр,  $m/e$ : 79, 95, 135,

147, 161, 185, 213, 247, 255, 260, 285, 313, 326, 353, 368 (100 %), 395, 423, 452, 509, 523, 551. Растворимость >90 г в 100 мл H<sub>2</sub>O.

**Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O с 2-аминоэтанолом в молярном соотношении 1:6.** К раствору 3,70 г (2,99·10<sup>-3</sup> моль) ГМА в 50 мл H<sub>2</sub>O прибавили 1,10 г (1,80·10<sup>-2</sup> моль) 2-аминоэтанола в 5 мл H<sub>2</sub>O. Смесь нагрели 7 ч при 70–80 °С, прозрачный раствор упаривали, остаток высушивали при 110 °С. Получили 4,05 г (2,82·10<sup>-3</sup> моль, 94 %) гекса(2-аминийэтанол)гептамолибдата (NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] в виде вязкой синей массы, застывающей при охлаждении и легко размалывающейся до светло-коричневого порошка. Найдено, %: С 10,84; Н 2,92; N 6,07. C<sub>12</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>30</sub>Mo<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 10,03; Н 2,95; N 5,85. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3431, 3351, 3196, 3095, 2728, 1665, 1596, 1510, 1310, 1271, 1149, 1054, 1021, 961, 929, 884, 795, 759, 669, 613, 500. Растворимость 0,70 г в 100 мл H<sub>2</sub>O.

**Получение растворов для испытаний на агрономическую эффективность.** Смешивали и растирали в ступке 156,6 г ГМА и 57,5 г НТА. Полученный белый порошок присыпали при перемешивании к 800 мл H<sub>2</sub>O, колбу подогревали, через 1 ч приливали 35,97 г (35,2 мл) 2-аминоэтанола в 115 мл H<sub>2</sub>O. Смесь фильтровали, получили 970 мл прозрачного раствора голубого цвета с плотностью 1,142 г·мл<sup>-1</sup>, содержание молибдена(VI) 87,7 г·л<sup>-1</sup>, 0,91 г·ат·л<sup>-1</sup>. Раствор комплекса молибдена с ОЭДФ (H<sub>4</sub>L') MoO<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,7 л; 1,107 г·мл<sup>-1</sup>) получали из ГМА и ОЭДФ согласно [6]. Раствор ГМА получали растворением 162,5 г (1,31·10<sup>-1</sup> моль) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O в 1 л H<sub>2</sub>O. Для стабилизации добавляли 250 мл раствора 19%-ного аммиака, плотность 1,085 г·мл<sup>-1</sup>, содержание молибдена(VI) 72,0 г·л<sup>-1</sup>, 0,75 г·ат·л<sup>-1</sup>.

В почвенных образцах были определены следующие показатели: обменная кислотность – потенциметрически (ГОСТ 26483-85) сумма поглощенных оснований по Каппену – Гильковицу (ГОСТ 27821-88); степень насыщенности почвы основаниями – расчетным методом; содержание гумуса по методу Тюрина в модификации Никитина (ГОСТ 26213-91); содержание подвижных соединений фосфора и калия – по Кирсанову в модификации ЦИНАО с последующим определением фосфора колориметрически на КФК-2, калия – на пламенном фотометре FLAPHO-4 (ГОСТ 26207-91).

При анализе растений использовали следующие методы: содержания азота, фосфора и калия определяли из одной навески после мокрого озоления (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с селеном) при последующем определении азота с помощью трилона Б, фосфора по методу Мерфи – Райли колориметрически на КФК-2, а калия – на пламенном фотометре FLAPHO-4. Сухое вещество в растениях клевера определяли в соответствии с ГОСТ 31640-2012; сырую золу – ГОСТ 13496.14-87; жир – ГОСТ 13496.15-85; клетчатку – ГОСТ 13496.2-84; протеин – расчетным методом в соответствии с ГОСТ Р ИСО 16634-1-2011; нитраты – ионометрическим экспресс-методом, расчет обменной энергии и кормовых единиц – по ГОСТ 27978-88. Корма зеленые.

Математическую обработку результатов исследований проводили методом дисперсионного анализа по Доспехову с использованием компьютерной программы Microsoft Office Excel.

**ИК-спектры** соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами КВr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

**Элементный анализ** выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Содержание С, Н, Мо определяли пиролитическим разложением с гравиметрическим окончанием.

**Электронная микроскопия** выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500х до 50000х. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов гидрата триаммоний[триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>·L]·H<sub>2</sub>O (I) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293(2) 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 [23–25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение

атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2331685 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1  
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения в структуре **1**

Параметр	<b>1</b>
Стехиометрическая формула	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{MoN}_4\text{O}_{10}$
$M$	404,20
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	8,002(12),
$b, \text{Å}$	19,82(2),
$c, \text{Å}$	9,931(12)
$\alpha, \text{град.}$	90,00
$\beta, \text{град.}$	109,48(5),
$\gamma, \text{град.}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	1485(3)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	1,808
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,939
$F(000)$	824,0
Размер кристалла, мм	$0,31 \times 0,11 \times 0,06$
Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град.	5,98–56,98
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10, -25 \leq k \leq 25, -10 \leq l \leq 10$
Число измеренных рефлексов	30512
Чисто независимых рефлексов	2958
$R_{\text{int}}$	0,0567
GOOF	1,118
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число параметров	247
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0493, wR_2 = 0,1474$
$R$ -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0592, wR_2 = 0,1543$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1,06/–1,10

Таблица 2  
Длины связей и валентные углы в структуре **1**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Mo1–O1	2,024(5)	O1–Mo1–O4	160,04(15)
Mo1–O4	2,436(5)	O1–Mo1–O5	98,25(19)
Mo1–O5	1,316(5)	O1–Mo1–N2	73,79(17)
Mo1–O3	1,710(4)	O5–Mo1–O4	66,13(16)
Mo1–O2	1,762(5)	O3–Mo1–O1	88,5(2)
Mo1–N2	2,185(4)	O3–Mo1–O4	103,6(2)
O4–C1	1,098(7)	O3–Mo1–O5	163,63(16)
O6–C1	1,373(8)	O3–Mo1–O2	105,5(2)
O5–C4	1,318(8)	O3–Mo1–N2	99,4(2)
O7–C4	1,204(7)	O2–Mo1–O1	126,6(2)
O9–C6	1,301(8)	O2–Mo1–O4	65,9(2)
O8–C6	1,272(8)	O2–Mo1–O5	82,5(2)
N2–C2	1,617(8)	O2–Mo1–N2	147,6(2)
N2–C3	1,446(7)	N2–Mo1–O4	88,42(17)
N2–C5	1,715(8)	C1–O4–Mo1	114,5(5)

### Обсуждение результатов

НТА представляет собой [3] трехосновную кислоту  $N(CH_2COOH)_3$  ( $H_3L$ ) с постепенно убывающей кислотностью:  $pK_1 = 1,80$ ;  $pK_2 = 2,48$ ;  $pK_3 = 9,71$ . Низкий показатель кислотности третьей стадии обусловлен ее цвиттер-ионным строением и отвечает диссоциации протона, локализованного на атоме азота. Взаимодействие ГМА с НТА в молярном соотношении 1:2 привело к образованию растворимого соединения. В результате упаривания раствора и сушки при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  образовалась твердая фаза, полностью растворимая в воде. Полученный раствор при хранении оказался неустойчив, и через 20 дней из него выпал белый осадок. Часть соединения осталась в растворе. Данные элементного анализа соответствовали комплексу  $(NH_4)_5H_2Mo_7O_{24} \cdot H_2L$ . По данным ИК-спектроскопии, выпавший осадок и растворенное соединение имели идентичный химический состав. Соединение оказалось умеренно растворимым в водной фазе: 7,4 г в 100 мл воды.

Выпадение осадка не удалось предотвратить добавлением 2 моль МЭА к прозрачному раствору, полученному растворением порошкообразной смеси ГМА : НТА = 1:2. Однако 4 моль МЭА предотвратили образование осадка при длительном (6 мес.) хранении раствора. Раствор с молярным соотношением ГМА:НТА:МЭА = 1:2:4 использовали для испытаний на агрономическую эффективность. Ранее нами был получен комплекс молибдена с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой  $H_4L'$ , который оказался хорошо растворимым в водной среде и не требовал применения промотора для увеличения растворимости [6]. Испытание этих двух растворов на одной сельскохозяйственной культуре позволило сравнить их эффективность относительно гептамолибдата аммония в повышении урожайности.

Для выяснения причины выпадения осадков из трехкомпонентных растворов оказалась полезной реакция ГМА с НТА и МЭА, проведенная в молярном соотношении 1:4:6:8,7 и вызвавшая образование осадка. Выпавший осадок представлял собой гептамолибдат *тетраakis*(2-аминийэтанол)диаммония  $(NH_4)_2(NH_3CH_2CH_2OH)_4[Mo_7O_{24}]$ . Из реакционной смеси он выделялся в виде пучков коротких (100–150 мкм) нитевидных кристаллов, толщиной 2–4 мкм (рис. 1).



Рис. 1. СЭМ изображение нитевидных кристаллов гептамолибдата *тетраakis*(2-аминийэтанол)диаммония  $(NH_4)_2(NH_3CH_2CH_2OH)_4[Mo_7O_{24}]$

Из фильтрата были выделены кристаллы гидрата триаммоний [триоксо(нитрилтриацетато)молибдата]  $(NH_4)_3[MoO_3L] \cdot H_2O$  (1) (рис. 2).

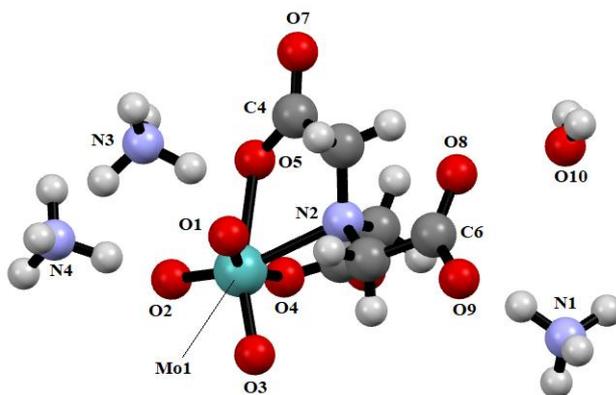


Рис. 2. Общий вид комплекса 1

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют катионы аммония, молекулы гидратной воды и анионы триоксо(нитрилотриацетато)молибдата, в котором атомы молибдена имеют координацию искаженной квадратной бипирамиды с двумя атомами кислорода O=Mo групп и двумя атомами кислорода карбоксилатных лигандов в экваториальных положениях (2,024(5), 1,710(4) и 2,316(5), 2,436(5) Å). Аксиальный угол O(2)Mo(1)N(2) составляет 147,6(2)°. Аксиальные положения занимают атомы кислорода и азота (расстояния O(2)=Mo(1) и N(2)=Mo(1) равны 1,762(5) и 2,185(4) Å соответственно).

Аммонийные катионы в молекуле ГМА могут быть полностью замещены на катионы 2-аминийэтанола при проведении реакции в водной среде с шестикратным молярным избытком 2-аминоэтанола. Упаривание раствора привело к удалению летучего аммиака, и в твердом остатке получалось гексааминное производное (NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]. Причина неустойчивости растворов, содержащих ГМА, НТА и МЭА (выпадение осадка), заключалась в образовании плохо растворимых смешанных аммоний-аминиевых производных (NH<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>n</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]. В слабо щелочной среде при смешивании ГМА с МЭА осадок не выпадал, однако при наличии в растворе кислоты (НТА) происходило его образование. Гептамолибдат *гексакис*(2-аминийэтанола) (NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] после выделения его из раствора и сушки существенно потерял растворимость (0,75 г в 100 мл H<sub>2</sub>O). Водный раствор ГМА также при хранении является неустойчивым, мутнеет и выделяет небольшое количество осадка. Для стабилизации добавляют аммиак. Определенное экспериментально соотношение ГМА:НТА:МЭА = 1:2:4 обеспечило получение стабильного при длительном хранении водного раствора и предоставило возможность использования его в агрохимических мероприятиях.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что в растворе присутствовали катионы аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, аминия [NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, анионы [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> и [MoO<sub>3</sub>L]<sup>3-</sup>. Выделение и идентификация кристаллического гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>·L]·H<sub>2</sub>O свидетельствовали о преобразовании шестизарядного комплексного аниона по реакции:



Гидрат триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>L]·H<sub>2</sub>O изоструктурен известным комплексам K<sub>3</sub>[MoO<sub>3</sub>L]·H<sub>2</sub>O и [Li{M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}MoO<sub>3</sub>L]<sub>n</sub> (M = K, Rb, Cs) с анионом [MoO<sub>3</sub>L]<sup>3-</sup>, полученным из MoO<sub>3</sub> и НТА при добавлении КОН [11] или из Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и НТА при добавлении KCl, RbCl, CsCl [7].

Учитывая, что использование микроэлементосодержащих препаратов является важнейшим агротехническим приемом, позволяющим улучшить биометрические параметры развития растений, в Нижегородском НИИСХ – филиале ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока был заложен полевой опыт для оценки влияния растворов комплексов молибдена с НТА-МЭА и ОЭДФ на показатели урожайности и питательной ценности клевера лугового. Полученные результаты отображены в таблице. Контроль (фон) предусматривал внесение в почву сложного комплексного удобрения – диаммофоски, содержащего в своем составе азот, фосфор и калий.

Таблица 1  
Урожайность зеленой и сухой массы клевера лугового в зависимости от экспериментальных растворов

Варианты	Высота растений, см	Зеленая масса, т/га	Отклонение от контроля		Сухая масса, т/га	Отклонение от контроля		Масса головок клевера
			т/га	%		т/га	%	
1. Контроль (фон)	61,2	12,1	–	–	1,5	–	–	1,96
2. Фон + ГМА	76,6	20,8	8,7	71,9	2,4	0,9	60,0	2,73
3. Фон + ГМА – ОЭДФ	79,4	20,9	8,8	72,7	2,2	0,7	46,7	2,85
4. Фон + ГМА – НТА – МЭА	85,2	21,5	9,4	77,7	2,5	1,0	66,6	2,90
НСР <sub>05</sub>			1,3			0,1		

Внесение молибдена в традиционной форме увеличило зеленую массу клевера на 8,7 т/га (71,9 %) относительно фона. Использование раствора комплекса ГМА с ОЭДФ практически не обеспечило преимущества, однако комплекс ГМА с НТА еще более повысил выход зеленой мас-

сы: до 9,4 т/га (77,7 %). Повышение урожайности произошло прежде всего за счет увеличения высоты растений и массы головок клевера. Сухая масса растений практически не увеличилась и осталась на уровне внесения молибдена в традиционной форме.

Гептамолибдат аммония практически не увеличил содержание азота в зеленой массе клевера по отношению к контролю, в то время как комплексы ГМА с ОЭДФ и НТА привели к увеличению на 0,14 и 0,11 % соответственно. Содержание фосфора и калия незначительно уменьшилось как в случае употребления традиционной формы, так и координационных соединений молибдена.

Растворы молибдена в традиционной и хелатированной формах в целом увеличили питательную ценность надземной фитомассы клевера. Эффективность хелатных форм оказалась выше. Содержание сырой клетчатки увеличилось незначительно, сырого протеина возросло максимум с 16,06 до 16,88 %, сырого жира с 3,88 до 4,11 % относительно традиционной формы.

Сравнение двух использованных препаратов показало, что комплекс ГМА-НТА-МЭА более эффективен по сравнению с ГМА-ОЭДФ. Особенно наглядно это проявилось на показателе высоты растений. Возможная причина повышенной агрономической эффективности раствора ГМА-НТА-МЭА заключалась в благотворном действии моноэтаноламина. В работах [26-29] на примере растворов борной кислоты в органических растворителях было показано, что глицерин и моноэтаноламин оказывают стимулирующее действие на урожайность и химический состав зерна озимой и яровой пшеницы, а также белой горчицы.

### Выводы

Варьированием соотношений гептамолибдата аммония, нитрилотриуксусной кислоты и 2-аминоэтанола получен концентрированный раствор комплекса молибдена, устойчивый при длительном хранении и не выделяющий твердого осадка. В тройной системе гептамолибдат аммония – нитрилотриуксусная кислота – 2-аминоэтанол происходит образование хорошо растворимого гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата]  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кристаллическая структура которого изучена методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что синтезированные в работе комплексные соединения молибдена обладают повышенной агрономической эффективностью, увеличивая содержание азота в зеленой массе клевера.

### Список источников

1. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.
2. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. С. 654.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
4. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Способ получения порошкообразных водорастворимых координационных соединений железа(III) и марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой: Пат. 2015110362, РФ // (Б.И. 2015).
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I. et al. // Rus. J. Gen. Chem. 2015. V. 85, No. 5. P. 1116. DOI: 10.1134/S1070363215050199
6. Петров Б.И., Семенов В.В., Почкутова Т.С. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 354. DOI: 10.1134/S0132344X18060075
7. Deb D., Duley S., Radenkovic S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14, No. 44. P. 15579. DOI: 10.1039/C2CP42105D
8. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I. et al. // Polyhedron. 2012. V. 47, No. 1. P. 65. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.025
9. Zhou Z.H., Xu Q., Lin J. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10, No. 12. P. 1461. DOI: 10.1016/j.inoche.2007.09.006
10. Liu S., Ma L., McGowty D. et al. // Polyhedron. 1990. V. 3, No. 13. P. 1541. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86572-9
11. Butcher R.J., Penfold B.R. // J. Cryst. Mol. Struct. 1976. V. 6, No. 1. P. 13. DOI: 10.1007/BF01841229
12. Knobler C., Penfold B.R., Robinson W.T. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. No. 2. P. 248. DOI: 10.1039/DT9800000248

13. *Knobler C.B., Robinson W.T., Wilkins C.J., Wilson A.J.* // *Acta Cryst.* 1983. C39. P. 443. DOI: 10.1107/S0108270183005053.
14. *Majlesi K.* // *Rev. Inorg. Chem.* 2006. V. 26, No. 5. P. 507. DOI: 10.1515/REVIC.2006.26.5.507
15. *Majlesi K., Zare K.* // *Phys. Chem. Liquids.* 2006. V. 44, No. 3. P. 257. DOI: 10.1080/00319100500509645
16. *Majlesi K., Zare K.* // *J. Mol. Liquids.* 2006. V. 125, No. 1. P. 66. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.11.018
17. *Majlesi K., Zare K.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 50, No. 10. P. 1733.
18. *Majlesi K., Zare K., Teimouri F.* // *J. Chem. Engineer. Data.* 2003. V. 48, No. 3. P. 680. DOI: 10.1021/je025642b
19. *Collin J.P., Lagrange P.* // *Bul. Soc. Chim. Franc.* 1976. V. 9–10. Pt. 1. P. 1304.
20. *Gharib F., Zare K., Mohammadi B.* // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 124, No. 1–3. P. 63. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.09.001
21. *Mohammadi B., Mohammadi J.* // *Chin. J. Chem.* 2007. V. 25, No. 3. P. 284. DOI: 10.1002/cjoc.200790056
22. *Poznyak A.L., Stopolyanskaya L.V.* // *Rus. J. Coord. Chem.* 1991. V. 17, No. 12. P. 1640.
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. *Кодочилова Н.А., Сюбаева А.О., Гейгер Е.Ю. и др.* // *Международный сельскохозяйственный журнал.* 2020. № 1 (373). С. 72. DOI: 10.24411/2587-6740-2020-11017
27. *Кодочилова Н.А., Иваненкова А.О., Бузынина Т.С. и др.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, № 2. С. 49. DOI: 10.14529/chem210205
28. *Кодочилова Н.А., Бузынина Т.С., Семенов В.В. и др.* // *Агрохимический вестник.* 2021. № 6. С. 78. DOI: 10.24412/1029-2551-2021-6-016
29. *Кодочилова Н.А., Иваненкова А.О., Бузынина Т.С. и др.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.* 2022. Т. 14, № 4. С. 88. DOI: 10.14529/chem220409

**Семенов Владимир Викторович** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

**Петров Борис Иванович** – доктор технических наук, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru

**Лазарев Николай Михайлович** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru

**Разов Евгений Николаевич** – старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения РАН – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», Нижний Новгород, Россия. E-mail: razov\_e@mail.ru

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

**Кодочилова Наталья Александровна** – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Нижегородский НИИСХ – филиал ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока, Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, Россия. E-mail: nnov-niish@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024 г.  
The article was submitted 21 February 2024.*

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 3-АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНО[6,5-*b*]ИНДОЛА

А.В. Рыбакова<sup>1✉</sup>, М.В. Дмитриев<sup>2</sup>, Д.Г. Ким<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
г. Пермь, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

**Аннотация.** Ряд научных исследований показал, что  $\alpha$ -тиосемикарбазоны изатина, а также и их соответствующие продукты циклизации – [1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тионы – проявляют более высокую способность к ионизации, липофильность и противовоспалительную активность, чем их изомерные  $\beta$ -тиосемикарбазоны изатина и их продукты циклизации. Кроме того, известный индометацин характеризуется меньшей противовоспалительной активностью и большей токсичностью, чем изученные производные изатина. В то же время тот факт, что  $\alpha$ -тиосемикарбазоны изатина и их продукты циклизации являются менее описанными в литературе, по сравнению с  $\beta$ -тиосемикарбазонами изатина и [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тионами, в связи со сложностью и многостадийностью их синтеза, объясняет важность получения и исследования свойств новых производных данных соединений. В настоящей работе реакцией [1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона с бромистым аллилом в среде ДМФА-КОН-Н<sub>2</sub>O впервые синтезирован 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индол, изомерный по структуре описанному в литературе 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолу. Учитывая, что некоторые известные производные [1,3]тиазоло и [1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индольных систем показали антимикотическую активность, осуществленная нами дальнейшая гетероциклизация 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индола под действием иода и брома в хлороформе интересна с точки зрения получения неизвестных ранее внутримолекулярных солей [1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[6,5-*b*]индолия. Строение впервые синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а также РСА.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -тиосемикарбазон изатина, 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тион, алкилирование, гетероциклизация, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Рыбакова А.В., Дмитриев М.В., Ким Д.Г. Синтез и электрофильная гетероциклизация 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индола // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 135–143. DOI: 10.14529/chem240308

Original article  
DOI: 10.14529/chem240308

## SYNTHESIS AND ELECTROPHILIC HETEROCYCLIZATION OF 3-ALLYLSULFANYL-1,2,4-TRIAZINO[6,5-*b*]INDOLE

A. V. Rybakova<sup>1✉</sup>, M. V. Dmitriev<sup>2</sup>, D. G. Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> Perm State National Research University, Perm, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

**Abstract.** A number of scientific studies has shown that isatin  $\alpha$ -thiosemicarbazones, as well as their corresponding cyclization products – [1,2,4]triazino[6,5-*b*]indole-3-thiones – exhibit higher

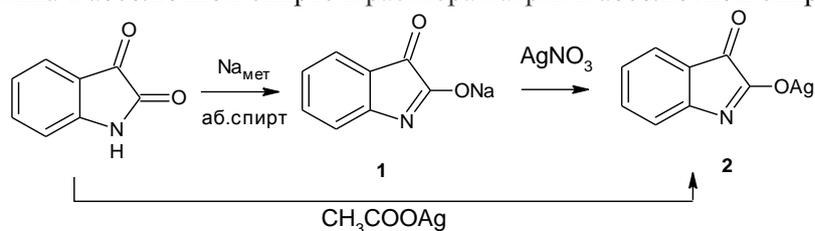
ionization ability, lipophilicity and anti-inflammatory activity than their isomeric isatin  $\beta$ -thiosemicarbazones and their cyclization products. In addition, the well-known indomethacin is characterized by lesser anti-inflammatory activity and greater toxicity than the studied isatin derivatives. At the same time, isatin  $\alpha$ -thiosemicarbazones and their cyclization products are less described in the literature compared to isatin  $\beta$ -thiosemicarbazones and [1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole-3-thiones due to complexity and multi-stage nature of their synthesis. This fact explains the importance of obtaining and studying the properties of new derivatives of these compounds. In the present study, 3-allylsulfanyl-1,2,4-triazino[6,5-*b*]indole has been synthesized for the first time by the reaction of [1,2,4]triazino[6,5-*b*]indole-3-thione with allyl bromide in DMF-KOH-H<sub>2</sub>O medium. It is isomeric in structure to 3-allylsulfanyl-1,2,4-triazino[5,6-*b*]indole, described in the literature. Taking into consideration that several described derivatives of [1,3]thiazolo and [1,3]thiazino[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole systems showed antimycotic activity, our further heterocyclization of 3-allylsulfanyl-1,2,4-triazino[6,5-*b*]indole under the action of iodine and bromine in chloroform is interesting from the point of view of obtaining previously unknown intramolecular salts of [1,3]thiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indolium. The structure of the compounds synthesized for the first time was confirmed by the <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR data, as well as X-ray diffraction.

**Keywords:** isatin  $\alpha$ -thiosemicarbazone, 2,9-dihydro[1,2,4]triazino[6,5-*b*]indole-3-thione, alkylation, heterocyclization, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Rybakova A.V., Dmitriev M.V., Kim D.G. Synthesis and electrophilic heterocyclization of 3-allylsulfanyl-1,2,4-triazino[6,5-*b*]indole. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):135–143. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240308

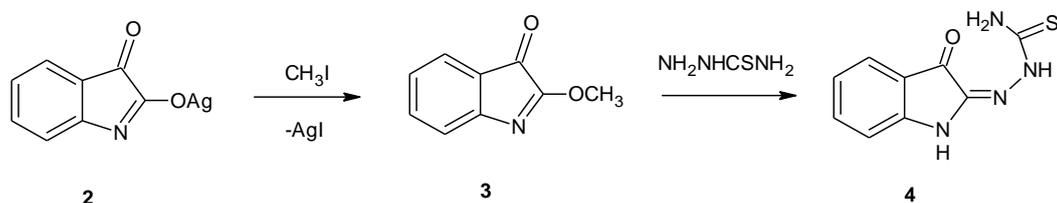
## Введение

Синтез и свойства  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина в литературе изучены значительно меньше, чем его  $\beta$ -изомера. В первую очередь, это может быть связано со значительно большей реакционной способностью карбонильной группы изатина в 3-м положении по сравнению с карбонильной группой во 2-м положении и, как следствие, со сложностью и многостадийностью процесса синтеза  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина. Так, в работе [1] описан метод синтеза последнего через *O*-метильный эфир изатина. На первом этапе получают серебряную соль изатина из изатина или его натриевой соли при действии на них соответственно ацетата серебра или нитрата серебра [2]. Натриевая соль изатина (**1**), в свою очередь, может быть достаточно легко получена при смешивании раствора изатина в абсолютном спирте и раствора натрия в абсолютном спирте [2]:



Необходимость перевода натриевой соли изатина в серебряную объясняется двойственностью свойств изатина, способного к образованию как *N*-, так и *O*-алкильных производных. Так, метилирование натриевой или калиевой соли изатина метилиодидом приводит к *N*-метилизатину, а метилирование серебряной соли – к *O*-метилпроизводному изатина [3].

Таким образом, воздействуя на серебряную соль изатина (**2**) метилиодидом на следующем этапе получают *O*-метильный эфир изатина (**3**). Дальнейшая реакция соединения **3** с тиосемикарбазидом при осторожном охлаждении горячего водного раствора до 30 °С приводит к синтезу  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина (**4**) в виде ярко-красных кристаллов с выходом 67 %:

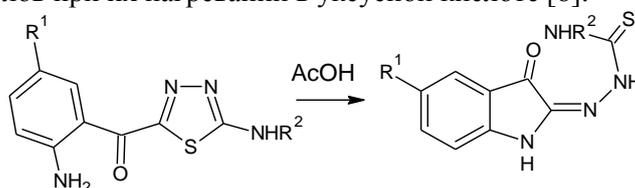


Следует отметить, что при дальнейшем стоянии реакционной смеси образуется желтый осадок  $\beta$ -тиосемикарбазона 1-метилизатина.

Аналогично получают производные  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина, содержащие в боковой цепи алкильные радикалы. Кроме того, описан подобный синтез  $\alpha$ -тиосемикарбазона 5-бромизатина [4]. Синтез *S*-, *N*- моно- и диметил-производных  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина осуществлен метилированием соответствующих тиосемикарбазонов [5].

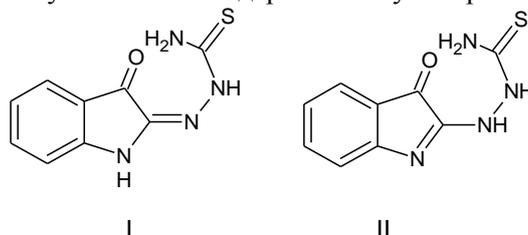
В работе [6] представлен более быстрый способ синтеза преимущественно  $\alpha$ -тиосемикарбазонов по реакции 2-анилиноизатина и 1-метил-2-анилиноизатина с семи- и тиосемикарбазидом.

Авторами [7] установлено, что в кислой среде  $\alpha$ -тиосемикарбазоны изатина и другие (тиоацил)гидразоны рециклизуются в тиадиазолы, и описаны спектральные данные и некоторые реакции тиадиазольных продуктов. Так,  $\alpha$ -(4',4'-диметил)тиосемикарбазон изатина в концентрированной HCl превращается в 2-диметиламино-5-(2-аминобензоил)-1,3,4-тиадиазол с выходом 94%. Позднее на основе этих данных ими был предложен принципиально новый подход к синтезу  $\alpha$ -тиосемикарбазонов изатина, который заключается в рециклизации 2-амино-5-(2-амино-5-*R*-бензоил)-1,3,4-тиадиазолов при их нагревании в уксусной кислоте [8]:

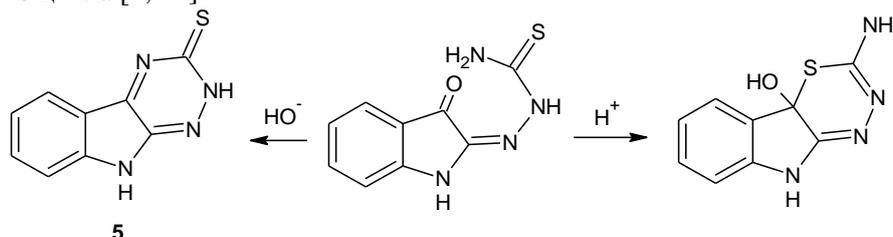


Известен также  $\alpha,\beta$ -дитиосемикарбазон изатина, который, как утверждается, получают только из  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина по реакции с тиосемикарбазидом [9]. Нагревание *бис*(тиосемикарбазона) изатина позволяет перейти к соответствующим 1,2,4-триазоло[4,3-*a*]индолинам [10].

Исследована таутомерия некоторых  $\alpha$ -тиосемикарбазонов изатина [11, 12]. Данные ИК показали, что в кристаллическом состоянии таутомерия названных соединений зависит от метода кристаллизации. Цвет соединений отражает его таутомерное состояние. Данные электронных спектров показали, что в растворе обычно преобладает таутомерная форма II, а увеличение полярности растворителя обычно увеличивает содержание таутомерной формы I:



Учитывая упомянутую выше большую реакционную способность карбонильной группы изатина в 3-м положении, следует ожидать, что циклизация  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина должна протекать значительно легче, чем циклизация соответствующего  $\beta$ -тиосемикарбазона. Экспериментально было показано, что  $\alpha$ -тиосемикарбазон изатина в щелочной среде циклизуется до 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона (**5**) [13], а в кислой среде происходит замыкание тиадиазинового цикла [1, 14]:



Электронно-спектральные данные показали, что скорости циклизации  $\alpha$ -тиосемикарбазонов 1-*R*-изатина ( $R = H, Me; R = NH, NMe, SMe, Ph, 4-MeOC H, 3-ClCH H, NHMe, NHPh, NHC_5H_4CO_2Et$ -4) до соответствующих тиадиазинов увеличиваются по мере повышения кислот-

ности среды и в присутствии электронодонорной R-группы. Без катализа эффект заместителя был более сложным [15]. Однако в литературе также отмечается, что эта циклизация не свойственна  $\alpha$ -тиосемикарбазонам других 1,2-дикарбонильных соединений [1].

Свойства 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона **5** и его производных мало изучены и в основном представлены в литературе реакциями ацилирования [16] и алкилирования. Например, описано алкилирование соединения **5** и его производных иодистым метилом с образованием соответствующих 3-метилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индолов [17–19]. Взаимодействие с гидрохлоридами 2-диалкиламиноэтилхлоридов, 2-морфолиноэтилбромида, 2-пиперидиноэтилбромида в воде даёт гидрохлориды 3-(2-диалкиламиноэтилсульфанил)-, 3-(2-морфолиноэтилсульфанил)- и 3-(2-пиперидиноэтилсульфанил)-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индолов [20, 21].

Кроме того, известно, что  $\alpha$ -тиосемикарбазоны изатина, как и их соответствующие продукты циклизации, проявляют более высокую способность к ионизации, липофильность и противовоспалительную активность, чем  $\beta$ -тиосемикарбазоны изатина, их продукты циклизации [22] и чем известный индометацин [22, 23], токсичность которого при этом больше, чем для изученных производных изатина. Показано, что антигипоксическая и актопротекторная активности усиливаются у производных 1,2,4-триазина при сочленении триазинового ядра с индольным [24].

Получены и описаны  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\alpha$ -(4',4'-диметил)-,  $\alpha,\beta$ -*бис*-тиосемикарбазоны изатина и  $\beta$ -тиосемикарбазон 1-бутилизатина и их комплексы с  $\text{SnMe}_2\text{O}$  [25] и  $\text{CuCl}$  [26]. Последние были исследованы на противогрибковую активность в отношении дрожжеподобных грибов *Candida*, плесневых грибов (*Penicillium chrysogenum*) и антибактериальную активность в отношении *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. При этом обнаружено, что активность комплексов с медью была значительно выше, чем у самих лигандов, и зависит от строения комплексов и степени их окисления медью [26].

Противовоспалительная активность  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\alpha,\beta$ -*бис*-тиосемикарбазонов изатина и 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона была изучена на трех моделях асептического патологического воспаления: термических ожогах, адреналиновом отеке легких и ватной гранулемии [23].

Таким образом, химия  $\alpha$ -тиосемикарбазонов изатина и их производных представлена в литературе рядом исследований, при этом большая часть исследований посвящена в первую очередь, изучению фармацевтических свойств данных соединений. В связи с чем вовлечение  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина в синтез принципиально новых соединений на его основе является актуальным направлением.

**Целью** настоящей работы является синтез неизвестного ранее S-аллильного производного 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона и изучение реакции его гетероциклизации под действием брома и иода.

### Экспериментальная часть

**Синтез натриевой соли изатина (1).** К раствору 5 г (0,034 моль) изатина в 33 мл абсолютного этилового спирта добавляли охлажденный до 0 °С раствор 0,670 г (0,029 моль) металлического натрия в 33 мл абсолютного этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали, а затем отфильтровывали и сушили образовавшийся осадок фиолетового цвета, выход 81 %.

**Синтез серебряной соли изатина (2).** Высушенные и измельченные 4,624 г (0,027 моль) натриевой соли изатина добавляли к раствору 4,586 г (0,027 моль) нитрата серебра в 46 мл воды, перемешивали и оставляли стоять 2 часа. Затем отфильтровывали образовавшийся осадок серебряной соли изатина красно-коричневого цвета с выходом 95 %, Тпл (с разложением) 219 °С.

**Синтез O-метилового эфира изатина (3).** К раствору 6,510 г (0,026 моль) высушенной серебряной соли изатина в 15 мл безводного диэтилового эфира добавляли 2,12 мл (0,034 моль) метилиодида. Реакционную смесь выдерживали без доступа света и влаги при эпизодическом перемешивании в течение 7 суток. Затем добавляли 22 мл безводного бензола, энергично встряхивали 3 минуты и оставляли стоять на 1 час. Отфильтровывали осадок и промывали его безводным бензолом, промывную жидкость присоединяли к фильтрату и получали раствор O-метилового эфира изатина [1, 2].

**Синтез  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина (4).** Смешивали полученный в описанной выше методике раствор (0,026 моль) O-метилового эфира изатина в бензоле с раствором 2,333 г (0,026 моль) тиосемикарбазида. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 минут. Затем

образовавшийся осадок  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина отфильтровывали, промывали кипящей водой (30 мл) и этиловым спиртом (5 мл), сушили. Осадок красного цвета с выходом 27 %, Тпл 218–219 °С, лит. 67 %, Тпл. 217 °С [1].

**Синтез 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона (5).** Раствор 1,536 г (6,94 ммоль)  $\alpha$ -тиосемикарбазона изатина в 23 мл 1н раствора гидроксида натрия кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем оставляли стоять на сутки и после кипятили ещё 15 минут. Отфильтровывали раствор от механических примесей, фильтрат подкисляли уксусной кислотой до нейтральной среды. Образовавшийся осадок 2,9-дигидро-3Н-[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона красного цвета отфильтровывали и сушили, выход 34 %, Тпл = 190–197 °С.

**Синтез 3-аллилсульфанил-9Н-[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индола (6).** К раствору 0,183 г (0,91 ммоль) соединения **5** в 10 мл ДМФА добавляли раствор 0,051 г (0,91 ммоль) гидроксида калия в 0,01 мл воды и 0,08 мл (0,91 ммоль) бромистого аллила. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч. Затем добавляли 30 мл воды, оставляли стоять на 24 часа. Образовавшийся осадок 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индола коричневого цвета отфильтровывали и сушили. Выход 51 %. Тпл = 137–138 °С.

**Синтез иодида 3-иодметил-2,3-дигидро-6Н-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (7).** К раствору 0,071 г (0,28 ммоль) иода в 5 мл хлороформа добавляли раствор 0,034 г (0,14 ммоль) соединения **6** в 5 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли стоять при комнатной температуре на 48 ч. Затем надосадочную жидкость декантировали, остаток – черное масло и осадок – растворяли в небольшом количестве ацетона и добавляли NaI. Образовавшийся красный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Выход 23 %, Тпл (с разложением) = 220–222 °С.

**Синтез бромида 3-бромметил-2,3-дигидро-6Н-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (8).** К раствору (0,23 ммоль) соединения **6** в 5 мл хлороформа при перемешивании и охлаждении льдом добавляли по каплям раствор 0,02 мл (0,46 ммоль) брома в 2 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли стоять на 48 ч при комнатной температуре. Затем надосадочную жидкость декантировали, остаток – красное масло и осадок – растворяли в небольшом количестве ацетона. Образовавшийся осадок красно-оранжевого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Выход 24 %, Тпл (с разложением) = 230–232 °С.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) с CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [27]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [28] и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [29] с графическим интерфейсом OLEX2 [30]. Атомы водорода включены в уточнение в модели наездника.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2345635 и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

В табл. 1 приведены основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **7**.

Таблица 1  
Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **7**

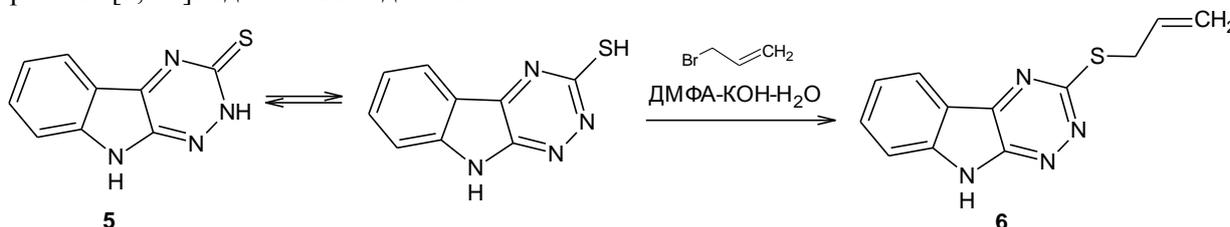
Параметр	Значение
Формула	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S
Молекулярная масса	402,12
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	<i>I</i> 2/a
<i>a</i> , Å	24,742(15)
<i>b</i> , Å	6,3788(16)
<i>c</i> , Å	20,232(11)
$\alpha$ , град.	90
$\beta$ , град.	116,51(7)
$\gamma$ , град.	90

Параметр	Значение
$V, \text{Å}^3$	2857(3)
$Z$	8
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,870
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5,811
$F(000)$	1568,0
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0,35 \times 0,22 \times 0,08$
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
Диапазон $2\Theta$ , ° град.	4,36–59,574
Всего отражений	11094
Независимых отражений	3578 [ $R_{\text{int}} = 0,1663, R_{\text{sigma}} = 0,2571$ ]
Данные/ограничения/параметры	3578/7/173
GOOF	1,025
Окончательные факторы расходимости [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,1492, wR_2 = 0,3743$
Окончательные факторы расходимости (для всех данных)	$R_1 = 0,3374, wR_2 = 0,4603$
Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1,10/–0,73

### Обсуждение результатов

Ранее на примере гетероциклизации 3-аллилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола [31, 32] и других *S*-производных 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тионов [33–36] под действием иода и брома нами был получен ряд новых [1,3]тиазоло и [1,3]тиазино[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индольных систем. Некоторые из последних были исследованы на антимикотическую активность против 8 видов грибов и показали слабую, умеренно-выраженную и высокую антимикотическую активность против культуры гриба *Trichophyton rubrum*, являющегося возбудителем руброфитии [37]. В связи с чем в настоящей работе нами осуществлен аналогичный синтез [1,3]тиазолотриазиноиндольных систем при действии галогенов на изомерный 3-аллилсульфанил-9*H*-[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол (**6**).

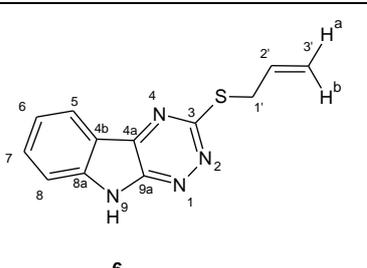
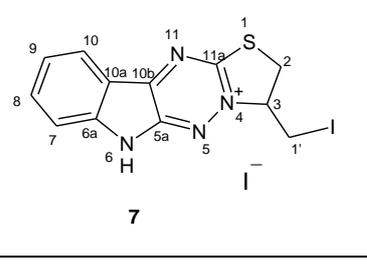
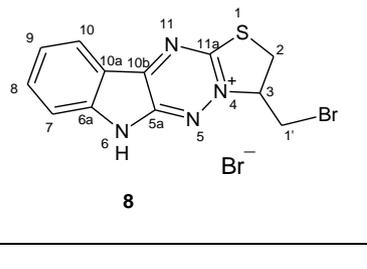
На первом этапе нашего исследования нами был осуществлен вышеописанный многостадийный синтез 2,9-дигидро[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона **5** из натриевой соли изатина **1** через его *O*-метилловый эфир **3** и  $\alpha$ -тиосемикарбазон изатина **4**. Далее мы изучили применимость описанной методики алкилирования в суперосновной среде 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тионов [33–37] для реакции его изомера – 2,9-дигидро-3*H*-[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тиона **5** – с бромистым аллилом. При этом нами был получен неизвестный ранее 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индол **6** с выходом 51 %:



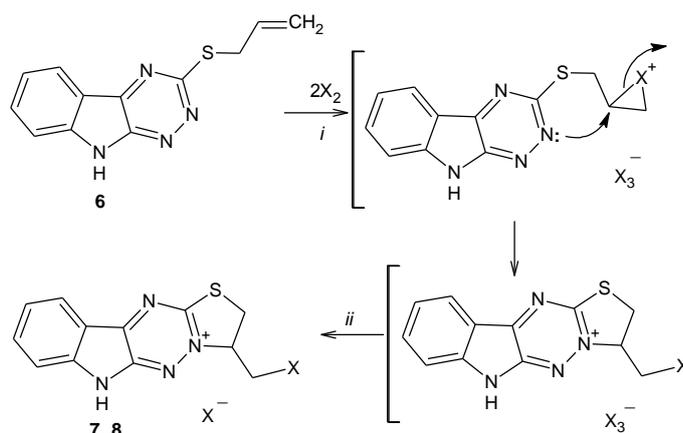
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** наблюдаются сигналы протонов аллильной группы: дублет дублетов протонов  $\text{SCH}_2$  – в области 4,02 м. д., протоны  $\text{CH}_2$  – в виде двух расщепленных сигналов при 5,14–5,16 и 5,39–5,43 м. д., а также мультиплет протона  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  – при 6,01–6,09 м. д. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **6** сигнал в сильном поле при 33,15 м. д. можно отнести к углероду группы  $\text{SCH}_2$ , а самый слабopольный сигнал (при 162,28 м. д.) – к углероду триазинового цикла, связанному с двумя атомами азота и одним атомом серы (C-3). Полные данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **6** представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений 6–8

Структура соединения	Данные спектров ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , м. д.) и КССВ ( $J$ , Гц)
 <p><b>6</b></p>	<p>Спектр ЯМР <math>^1\text{H}</math> (500,13 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 4,02 (2H, д. д., <math>^3J=20,6</math>; <math>^4J=6,9</math>; SCH<math>_2</math>); 5,14–5,16 (1H, м., =CH<math>^a</math>H<math>^b</math>); 5,39–5,43 (1H, м., =CH<math>^a</math>H<math>^b</math>); 6,01–6,09 (1H, м., -CH=); 7,37–7,40 (1H, м., H-7); 7,61–7,63 (1H, м., H-6); 7,79–7,82 (1H, м., H-8); 8,30 (1H, д., <math>^3J=7,9</math>, H-5); 12,55 (1H, уш. с., NH)</p> <p>Спектр ЯМР <math>^{13}\text{C}</math> (125,76 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 33,15 (C-1'); 112,85 (C-8); 118,10 (C-3'); 118,29 (C-4b); 121,36 (C-5); 123,63 (C-6); 130,83 (C-7); 133,72 (C-2'); 139,89 (C-8a); 143,81 (C-4a); 148,35 (C-9a); 162,28 (C-3)</p>
 <p><b>7</b></p>	<p>Спектр ЯМР <math>^1\text{H}</math> (500,13 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 3,80 (1H, д. д., <math>^2J=11,9</math>, <math>^3J=7,7</math>, SCH<math>_2</math>); 3,88–3,96 (2H, м., CH<math>_2</math>I); 4,17 (1H, д. д., <math>^2J=11,9</math>, <math>^3J=9,1</math>, SCH<math>_2</math>); 5,59–5,64 (1H, м, H-3); 7,55–7,58 (1H, м., <math>^3J=7,6</math>, H-9); 7,76 (1H, д., <math>^3J=8,4</math>, H-7); 8,07–8,10 (1H, м., H-8); 8,46 (1H, д., <math>^3J=8,1</math>, H-10); 13,67 (1H, уш. с., NH)</p> <p>Спектр ЯМР <math>^{13}\text{C}</math> (125,76 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 5,50 (CH<math>_2</math>I); 32,97 (C-2); 69,23 (C-3); 114,13 (C-7); 115,61 (C-10a); 123,93 (C-10); 125,90 (C-9); 139,29 (C-8); 145,40 (C-6a); 147,41 (C-10b); 150,51 (C-5a); 162,93 (C-11a)</p>
 <p><b>8</b></p>	<p>Спектр ЯМР <math>^1\text{H}</math> (500,13 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 3,90 (1H, д. д., <math>^2J=12,0</math>, <math>^3J=7,5</math>, SCH<math>_2</math>); 4,23–4,31 (3H, м., CH<math>_2</math>Br, SCH<math>_2</math>); 5,87–5,92 (1H, м, H-3); 7,54–7,58 (1H, м., <math>^3J=7,6</math>, H-9); 7,78 (1H, д., <math>^3J=8,4</math>, H-7); 8,07–8,10 (1H, м., H-8); 8,46 (1H, д., <math>^3J=8,02</math>, H-10); 13,70 (1H, уш. с., NH)</p> <p>Спектр ЯМР <math>^{13}\text{C}</math> (125,76 МГц, DMSO-<math>d_6</math>): 30,71 (CH<math>_2</math>Br); 33,15 (C-2); 69,10 (C-3); 114,12 (C-7); 115,61 (C-10a); 123,90 (C-10); 125,92 (C-9); 139,30 (C-8); 145,39 (C-6a); 147,59 (C-10b); 150,58 (C-5a); 163,29 (C-11a)</p>

Дальнейшую гетероциклизацию соединения **6** под действием иода и брома проводили в хлорформе. Методом РСА нам удалось установить, что она протекает аналогично изученным нами ранее реакциям гетероциклизации *S*-производных 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тионов [33–37] с участием атома азота N-2 триазинового цикла и аннелированием пятичленного тиазольного цикла:



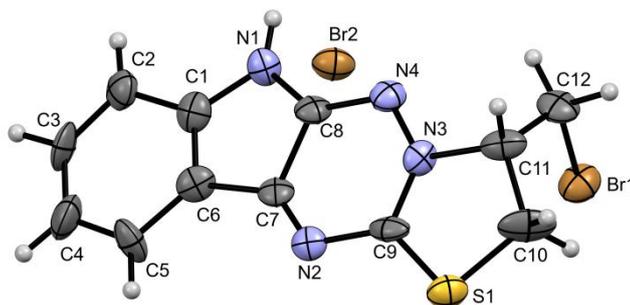
**7:** X=I; **8:** X=Br

*i* (X=Br): CHCl $_3$ , 0–5 °С, 20 мин, 20–22 °С, 48 ч; *i* (X=I): CHCl $_3$ , 20–22 °С, 48 ч;

*ii* (X=Br): (CH $_3$ ) $_2$ CO; *ii* (X=I): (CH $_3$ ) $_2$ CO, NaI

Образующиеся при этом триоидид 3-иодметил-2,3-дигидро-6*H*-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия и трибромид 3-бромметил-2,3-дигидро-6*H*-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия, по-видимому, находятся в смеси с соответствующими моногалогенидами, так как представляют собой смесь масла и кристаллического осадка. Поэтому данную смесь мы подвергали обработке ацетоном – в случае трибромида – и обработке ацетоном и иодидом натрия – в случае трииодида. При этом нами были получены моногалогениды 3-галогенметил-2,3-дигидро-6*H*-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (**7**, **8**). Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C моноиодида **7** и монобромида **8** представлены в табл. 2.

Однако в случае реакции гетероциклизации под действием брома нам удалось механически отделить ряд кристаллов из смеси с маслом. Далее мы промывали их гексаном и исследовали методом РСА. Структура бромида **8** и нумерация атомов, принятая в структурном эксперименте, приведена на рисунке.



Структура соединения **8** по данным РСА  
в тепловых эллипсоидах 20 % вероятности

Несмотря на плохое качество кристаллов, структура соединения **8** однозначно подтверждается методом РСА и согласуется с другими спектральными данными. По данным РСА бромид **8** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии в виде рацемата. Тетрациклическая система катиона приблизительно плоская (RMSD 0,059 Å) с наибольшим отклонением от среднеквадратичной плоскости атома C<sup>10</sup> на 0,13 Å. Катион и анион связаны водородной связью N<sup>1</sup>–H<sup>1</sup>⋯Br<sup>2</sup> [N<sup>1</sup>–H<sup>1</sup> 0,86 Å, H<sup>1</sup>⋯Br<sup>2</sup> 2,339 Å, N<sup>1</sup>⋯Br<sup>2</sup> 3,19(2), угол N<sup>1</sup>H<sup>1</sup>Br<sup>2</sup> 169°]. Помимо классической водородной связи в кристалле присутствуют укороченные контакты атомов водорода метиленовых групп и аниона брома.

### Заключение

По известной методике через ряд стадий из изатина нами был получен 2,9-дигидро-[1,2,4]триазино[6,5-*b*]индол-3-тион **5** для дальнейшего исследования его реакции с бромистым аллилом в среде ДМФА-КОН-Н<sub>2</sub>O, в результате которой впервые получен 3-аллилсульфанил-1,2,4-триазино[6,5-*b*]индол **6**. Далее под действием иода и брома в хлороформе была осуществлена гетероциклизация аллилсульфида **6**, которая привела к синтезу неизвестных ранее внутримолекулярных солей [1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия **7**, **8**. Строение впервые синтезированных соединений **6–8** подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а также для соединения **8** – методом РСА.

### Список источников

1. *Жунгетиу Г.И.* Изатин и его производные. Кишинев: изд-во Штиинца. 1977. 229 с.
2. *Moriconi E.J., Murra J.J.* J. Org. Chem. 1964. V. 29, No. 12. P. 3577. DOI: 10.1021/jo01035a033.
3. Гетероциклические соединения. В 3-х томах. Т. 3 // под ред. Р. Эльдерфильда. М.: Изд-во Иностранной литературы. 1954. 357 с.
4. *Томчин А.Б.* Журнал органической химии. 1990. Т. 26, вып. 4. С. 59.
5. *Томчин А.Б., Широкий Г.А., Дмитруха В.С. и др.* Химия гетероциклических соединений. 1976. № 1. С. 83.
6. *Bell M.R., Zalay A.W.* Journal of Heterocyclic Chemistry. 1975. V. 12, No. 5. P. 1001.
7. *Томчин А.Б.* Журнал органической химии. 1988. Т. 24, вып. 4. С. 863.
8. *Tomchin A.B.* Journal of Organic Chemistry. 1997. V. 33, No. 4. P. 567.

9. Joaquim F.M. da S., Simon J. G. and Angelo da C.P. The chemistry of isatins: a review from 1975 to 1999 <https://rushim.ru/books/mechanizms/izatin.pdf>
10. Tomchin A.B., Dmitrukha V.S., Pel'kis P.S. Journal of Organic Chemistry. 1977. V. 13, No. 4. P. 878.
11. Tomchin A.B., Zelenin K.N., Shirokii G.A. Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1979. V. 3. P. 355.
12. Tomchin A.B., Shirokii G.A. Journal of Organic Chemistry. 1974. V. 10, No. 11. P. 2465.
13. Ioffe I.S., Tomchin A.B., Shirokii G.A. Journal of Organic Chemistry. 1971. V. 7, No. 1. P. 179.
14. Tomchin A.B., Shirokii G.A. Journal of Organic Chemistry. 1977. V. 13, No. 2. P. 404.
15. Tomchin A.B., Shirokii G.A. Journal of Organic Chemistry. 1979. V. 15, No. 4. P. 855.
16. Dmitrukha V.S., Pel'kis P.S. Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1972. V. 6. P. 852.
17. Dmitrukha V.S., Pel'kis P.S. Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1972. No. 6. P. 773.
18. Tomchin A.B., Ioffe I.S., Lepp Yu.V. et al. Journal of Organic Chemistry. 1974. V. 10, No. 2. P. 371.
19. Tomchin A.B., Ioffe I.S., Shirokii G.A. Journal of Organic Chemistry. 1974. V. 10, No. 1. P. 103.
20. Tomchin A.B., Okovityi S.V., Velezheva V.S. et al. Pharmaceutical Chemistry Journal. 1998. V. 32, No. 7. P. 362.
21. Томчин А.Б., Урюпов О.Ю., Смирнов А.В. Химико-фармацевтический журнал. 1997. Т. 31, № 12. С. 6.
22. Ayalp A., Neibioglu D. Pakistan Journal of Pharmacology. 1989. V. 6(1-2). P. 1.
23. Томчин А.Б., Жмыхова И.Л., Пономарева М.М. и др. Химико-фармацевтический журнал. 1986. № 9. С. 1051.
24. Томчин А.Б., Вележева В.С., Шустов Е.Б. Химико-фармацевтический журнал. 1998. № 2. С. 7.
25. Casas J.S., Castiñeiras A., Rodríguez-Argüelles M.C. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 4056. DOI: 10.1039/B005103I.
26. Ivanov V.E., Tikhomirova N.G., Tomchin A.B. et al. Pharmaceutical Chemistry Journal. 1989. V. 23, No. 5. P. 588.
27. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET)
28. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
29. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
31. Ким Д.Г., Журавлёва А.В. Химия гетероцикл. соединений. 2010. № 7. С. 1107.
32. Рыбакова А.В., Слепухин П.А., Ким Д.Г. Химия гетероцикл. соединений. 2013. № 8. С. 1320.
33. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Ежикова М.А. и др. Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 4. С. 901.
34. Рыбакова А.В., Ким Д.Г. Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2012. Т. 10, № 36. С. 64.
35. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Ежикова М.А. и др. Журн. орг. химии. 2015. Т. 51, вып. 7. С. 1034.
36. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В. Журн. орг. химии. 2016. Т. 52, вып. 1. С. 106.
37. Рыбакова А.В. Синтез, структура и свойства [1,3]тиазоло([1,3]тиазино) [1,2,4]триазино[5,6-*b*]индольных систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: 2016. 22 с.

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

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

**Дмитриев Максим Викторович** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия. E-mail: dmax@psu.ru.

*Статья поступила в редакцию 4 апреля 2024 г.  
The article was submitted 4 April 2024.*

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

**В.Е. Еремяшев<sup>1</sup>, А.А. Осипов<sup>1</sup>, Г.Г. Кориневская<sup>1,2</sup>,  
Д.Е. Живулин<sup>3</sup>✉, И.В. Блинов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии  
УрО Российской академии наук, г. Миасс, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, г. Миасс, Россия

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉ zhivulinde@susu.ru

**Аннотация.** В рамках направления развития способов безопасной иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов выполнены синтез и исследование структуры Na-Cs и Na-Rb алюмоборосиликатных модельных стекол с добавками кальция, стронция и бария при фиксированном соотношении доли катионов-модификаторов и катионов-сеткообразователей. Методами колебательной спектроскопии установлено высокая степень полимеризации и значительное подобие анионной структуры всех синтезированных стекол. Показано, что при увеличении доли крупных щелочных катионов в общем содержании катионов-модификаторов происходит изменение распределения модифицирующих катионов между силикатными и боратными структурными единицами. Наблюдаемая высокая структурная однородность и подобие анионной структуры при различном сочетании и содержании щелочных и щелочноземельных катионов указывает на перспективность использования стекол данных составов в качестве стеклянной фритты при синтезе боросиликатных матричных материалов для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов.

**Ключевые слова:** ВАО, иммобилизация, боросиликатные матричные материалы, колебательная спектроскопия, структура

**Благодарности.** Синтез, подготовка образцов и исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024.

**Для цитирования:** Спектроскопическое исследование модельных матричных боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, А.А. Осипов, Г.Г. Кориневская и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 144–151. DOI: 10.14529/chem240309

Original article  
DOI: 10.14529/chem240309

## SPECTROSCOPIC STUDY OF MODEL MATRIX BOROSILICATE GLASSES

**V.E. Eremyashev<sup>1</sup>, A.A. Osipov<sup>1</sup>, G.G. Korinevskaya<sup>1,2</sup>, D.E. Zhivulin<sup>3</sup>✉, I.V. Blinov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Russia

<sup>2</sup> South Ural State University, Miass Branch, Miass, Russia

<sup>3</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ zhivulinde@susu.ru

**Abstract.** Synthesis and further study of the structure and various properties of the model Na-Cs and Na-Rb aluminoborosilicate glasses with calcium, strontium, and barium addition have been carried out at fixed ratio of modifying and network-forming cations as part of research in the safe

immobilization of high-level radioactive waste. Vibrational spectroscopy techniques have been used to establish the high degree of polymerization and noticeable structural similarity of all synthesized glasses. It has been shown that increasing fraction of large cations in the total content of modifying cations leads to changes in distribution of modifying cations between silicate and borate structural units. The observed structural homogeneity, as well as the similarity of anionic structure, at different content and various combinations of alkali and alkaline-earth cations points at promising application of the glasses with such content as a basis for synthesis of borosilicate matrix materials for high-level radioactive waste disposal.

**Keywords:** high-level waste, immobilization, borosilicate matrix materials, vibrational spectroscopy, structure

**Acknowledgments.** Synthesis, preparation of samples, research using selected methods and processing of results were supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-20024.

**For citation:** Eremyashev V.E., Osipov A.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Blinov I.V. Spectroscopic study of model matrix borosilicate glasses. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):144–151. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240309

## Введение

Высокоактивные радиоактивные отходы (ВАО) в зависимости от их источника и процесса подготовки к захоронению характеризуются существенным разнообразием основных химических компонентов, концентрация которых может варьироваться в достаточно широких диапазонах даже в рамках одной группы однотипных ВАО [1–4]. Вариации химического состава ВАО оказывают влияние на основные физико-химические свойства матричных материалов и их стабильность при длительном хранении. Данный эффект частично уменьшается за счет усреднения состава материалов при плавлении в установках большого объема и может быть обнаружен только при сравнении материалов, полученных с большим временным разрывом или из разных партий ВАО. Поэтому для уменьшения неоднородности получаемых стекломатериалов с ВАО необходимо определить влияние колебания химического состава ВАО на структуру и физико-химические свойства синтезированных матричных материалов.

При планировании массового перехода на новые типы боросиликатных матриц важным моментом является подбор и сравнение нескольких принципиально различных вариантов их состава и структуры. Это обеспечит объективный характер правильного выбора наиболее оптимального варианта и расширит представления о возможностях варьирования их состава под изменение состава и источника ВАО. По нашему мнению, наиболее привлекательным способом повышения эффективности применения боросиликатных матричных материалов для иммобилизации ВАО методом стеклования является получение сложных стеклосодержащих материалов с высоким содержанием радиоактивных изотопов (Cs, Sr, Ba) в качестве катионов, модифицирующих структуру стекла.

С этой целью и в продолжении ранее начатой нами серии экспериментов по изучению взаимосвязи состава и физико-химических свойств боросиликатных стекол с несколькими видами щелочных ( $M^+$ ) и щелочноземельных ( $M^{2+}$ ) катионов [5] было выполнено исследование структурных особенностей двух новых серий модельных матричных материалов (стекол) многокомпонентной системы  $Na_2O-Cs_2O/Rb_2O-SrO/BaO/CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  с постоянным отношением суммарного содержания типичных оксидов-модификаторов к суммарному содержанию стеклообразующих оксидов ( $\{M_2O + MO\}/\{Al_2O_3 + B_2O_3 + SiO_2\} = 0,333$ ) и варьруемой концентрацией отдельных щелочных и щелочноземельных оксидов. Эта система была выбрана и исследована нами как перспективный кандидат в базовые системы с высокими иммобилизующими свойствами, аналогично исследованиям хорошо зарекомендовавших себя International Simple Glass (ISG и ISG-2, [6, 7]).

## Методика эксперимента

В данном исследовании в рамках выбранной многокомпонентной алюмоборосиликатной системы, предлагаемой для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов, был подготовлен набор образцов модельных матричных материалов. Планируемый и полученный состав синтезированных стекол (в мол. %) и их условные обозначения указаны в таблице. Синтез образ-

цов был выполнен по ранее использованной в предыдущих наших работах [8–11] методике быстрого охлаждения расплава. Исходные смеси с заданным соотношением оксидных компонентов готовились из реактивов SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> квалификации «ос. ч.» и CaO, BaO и SrO квалификации «х. ч.». После измельчения и тщательного перемешивания смеси помещались в платиновые тигли с платиновыми крышками и сплавлялись при температурах 1000–1200 °С. После выдержки в течение 60 минут при максимальной температуре 1250 °С гомогенный расплав отливался на массивную металлическую плиту и охлаждался до комнатной температуры. Синтезированные образцы боросиликатных материалов были представлены прозрачными и макроскопически однородными отливками неправильной формы.

Условные обозначения и составы (синтез/анализ) синтезированных стекол

Образец	Состав планируемый/полученный, мол. %					
	NC-серия					
	Na <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	MO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
N20C5	20/20,34	5/2,07	–	5/5,91	20/18,57	50/53,11
N15C10	15/15,28	10/6,95	–	5/5,75	20/18,90	50/53,12
N15C5C5	15/14,52	5/2,55	5/5,78(CaO)	5/5,88	20/17,85	50/53,42
N10C10C5	10/10,81	10/4,60	5/5,89(CaO)	5/6,08	20/15,42	50/57,20
N15C5S5	15/15,67	5/1,90	5/4,77(SrO)	5/5,75	20/18,11	50/53,80
N10C10S5	10/10,76	10/5,66	5/4,87(SrO)	5/5,34	20/20,74	50/52,63
N15C5B5	15/13,30	5/2,07	5/6,05(BaO)	5/6,11	20/19,26	50/53,21
N10C10B5	10/10,05	10/3,68	5/6,49(BaO)	5/6,36	20/16,11	50/57,31
	NR-серия					
	Na <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	MO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
N20R5	20/20,35	5/3,70	–	5/5,93	20/15,82	50/54,20
N15R10	15/15,70	10/6,99	–	5/6,29	20/14,98	50/56,67
N15R5C5	15/15,15	5/5,79	5/5,06(CaO)	5/5,68	20/17,76	50/50,56
N10R10C5	10/10,43	10/8,93	5/4,56(CaO)	5/6,04	20/17,93	50/52,11
N15R5S5	15/14,55	5/3,56	5/5,51(SrO)	5/5,91	20/17,80	50/52,67
N10R10S5	10/11,61	10/7,00	5/4,91(SrO)	5/6,09	20/15,80	50/54,59
N15R5B5	15/15,36	5/4,28	5/5,64(BaO)	5/5,64	20/18,72	50/50,36
N10R10B5	10/10,57	10/8,07	5/5,80(BaO)	5/6,39	20/16,64	50/52,53

Для установления состояния и текстурных особенностей синтезированных образцов было выполнено исследование поверхности их отполированных срезов методами электронной микроскопии на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega3 sbu и JEOL JSM7001F. Были получены электронные изображения данных поверхностей во вторичных и отраженных электронах с увеличением от 50х до 5000х.

Определение химического состава синтезированных образцов и подтверждение их химической однородности было выполнено методами микрозондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью приставки ЭДС Oxford Instruments X-act (ускоряющее напряжение 20 кВ, время набора спектра 120 с). Методом наложения трех растровых кадров были получены карты распределения характеристического излучения. Это позволило составить карты распределения химических элементов по поверхности образцов, дающие представление о равномерности распределения химических элементов в стекле.

Исследование состояния (аморфное, кристаллическое или частично кристаллизованное) и структуры синтезированных образцов выполнялось с использованием методов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Дифрактограммы были получены с применением порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с CuKα излучением в диапазоне углов 2θ от 5 до 90°. ИК-спектры пропускания регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне 400–2000 см<sup>-1</sup> с использованием методики прессования исследуемого вещества с KBr. Спектры КР измерялись с отдельных прозрачных

ных кусочков с помощью двойного монохроматора ДФС-24, оснащенного стробируемой системой регистрации, синхронизированной с лазерным излучением, в диапазоне волновых чисел 300–1700  $\text{см}^{-1}$  в  $180^\circ$  геометрии. Для возбуждения спектров использовалась линия 532 нм импульсного DPSS лазера Onda 532nm Plus (частота следования импульсов – 9 кГц, энергия в импульсе ~ 500 мкДж, длительность импульса около 2,7 нс). В качестве детектора рассеянного излучения использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79.

### Обсуждение результатов

Определение химического состава синтезированных стекол методом микрозондового рентгенофлуоресцентного микроанализа показало, что в результате синтеза были получены образцы с близкими к планируемым содержаниями оксидных компонентов (см. таблицу). Наблюдаемые во всех образцах систематически заниженные значения измеренных концентраций щелочных оксидов (на 2–3 мол. %) связаны с их высокой летучестью при высоких температурах [12]. И как следствие, содержания менее летучих оксидов в образцах оказалось несколько более высоким по сравнению с планируемыми по синтезу.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы всех синтезированных образцов. На всех дифрактограммах наблюдается широкое «галло», характерное для материалов с неупорядоченной структурой. Наличие на дифрактограммах образцов N15C10, N10C10B5, N15R5C5, N10R10C5, N10R10S5, N15R5B5 и N10R10B5 узких рефлексов указывает на их частичную кристаллизацию.

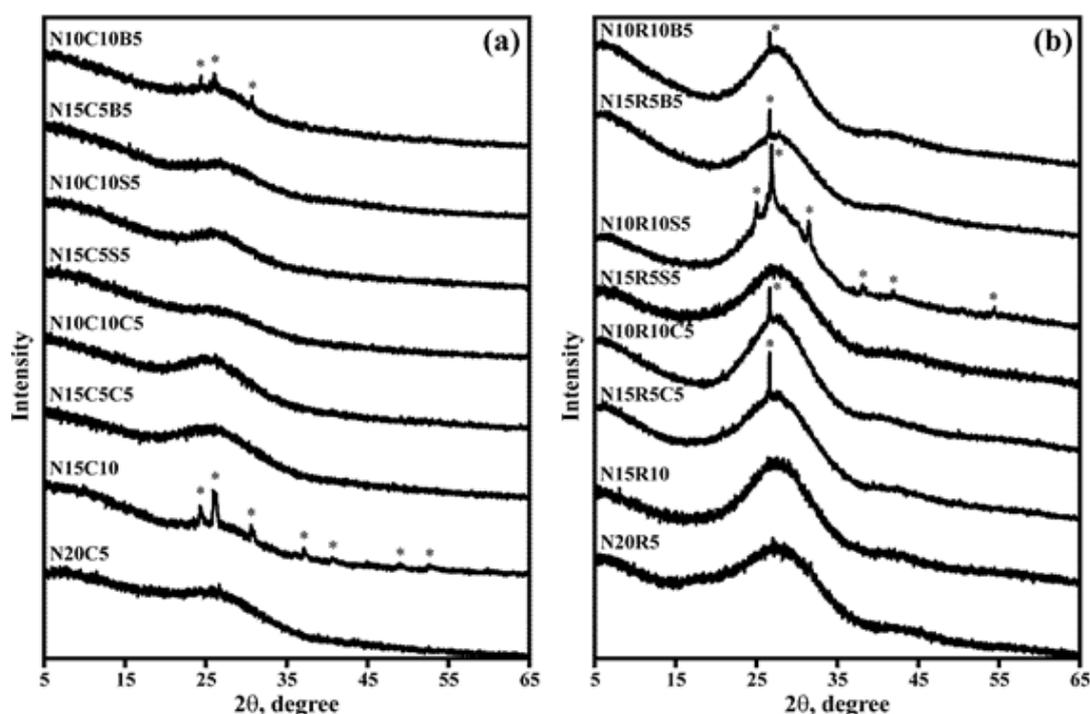


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: а – образцы NC-серии, б – образцы NR-серии

Изучение отполированных срезов частично кристаллизованных образцов методом электронной микроскопии показало наличие на их поверхности кристаллических включений неправильной формы с размерами до ~ 30 мкм в образцах NC-серии и несколько меньшими размерами, до ~ 25 мкм, в образцах NR-серии (рис. 2). Из результатов картирования распределения химических элементов (см. рис. 2) ясно видно, что эти включения не содержат Na, но имеют повышенные (по отношению к матрице) концентрации Cs (NC-серия), Rb (Rb-серия) и Al (в обеих сериях). По данным микрозондового рентгеноспектрального микроанализа содержание оксидных компонент в обнаруженных микрокристаллах составило около 67,5; 16,3 и 16,2 мол. % для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно в образцах NC-серии и приблизительно 68,9 ( $\text{SiO}_2$ ), 17,3 ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ) и 14,0 мол. % ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – в образцах NR-серии. Таким образом, наблюдалась кристаллизация алюмосили-

катов цезия (NC-серия) и рубидия (NR-серия). Идентификация кристаллических фаз, образующихся при охлаждении расплавов, по данным рентгеновской дифракции показала, что в образцах NC-серии имеет место кристаллизация поллуцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  [13, 14], а в образцах NR-серии – рубидиевый лейцит  $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$ .

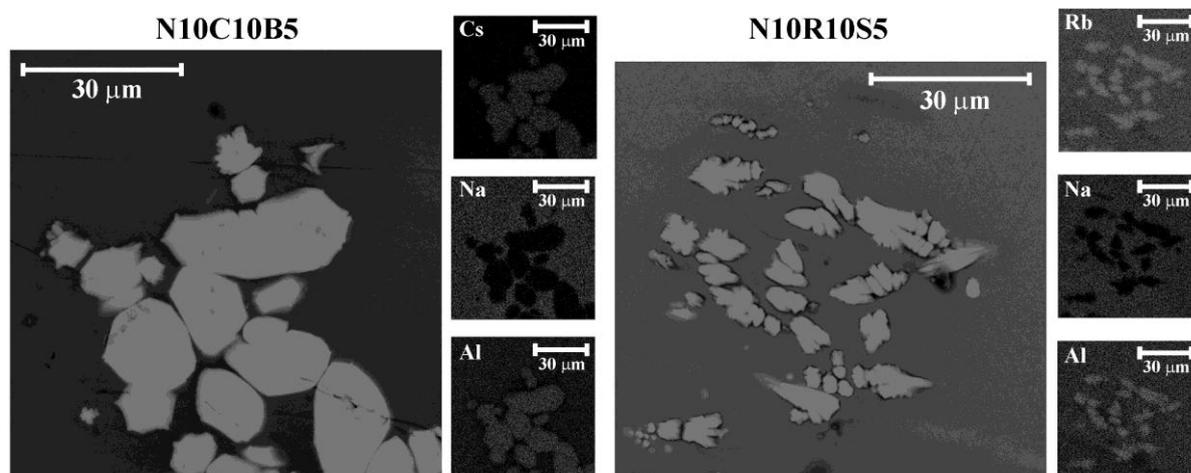


Рис. 2. Микрофотографии полированной поверхности частично кристаллизованных образцов N10C10B5 и N10R10S5, и карты распределения Cs, Rb, Na и Al в кристаллических включениях

Картирование распределения химических элементов в пределах отдельных участков полированной поверхности образцов, не содержащих кристаллических включений, показало высокую химическую однородность матрицы стекла.

ИК-спектры пропускания всех синтезированных стекол показаны на рис. 3а (NC-серия) и рис. 3б (NR-серия). Как видно из этого рисунка, никаких существенных изменений, связанных с изменением соотношения модифицирующих оксидов в составе стекла, в спектрах не наблюдается. Во всех спектрах можно выделить четыре широкие полосы поглощения, расположенные в области  $450\text{--}570$ ,  $650\text{--}750$ ,  $800\text{--}1250$  и  $1350\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ . Такой набор полос является типичным для ИК-спектров боросиликатных стекол [15–20].

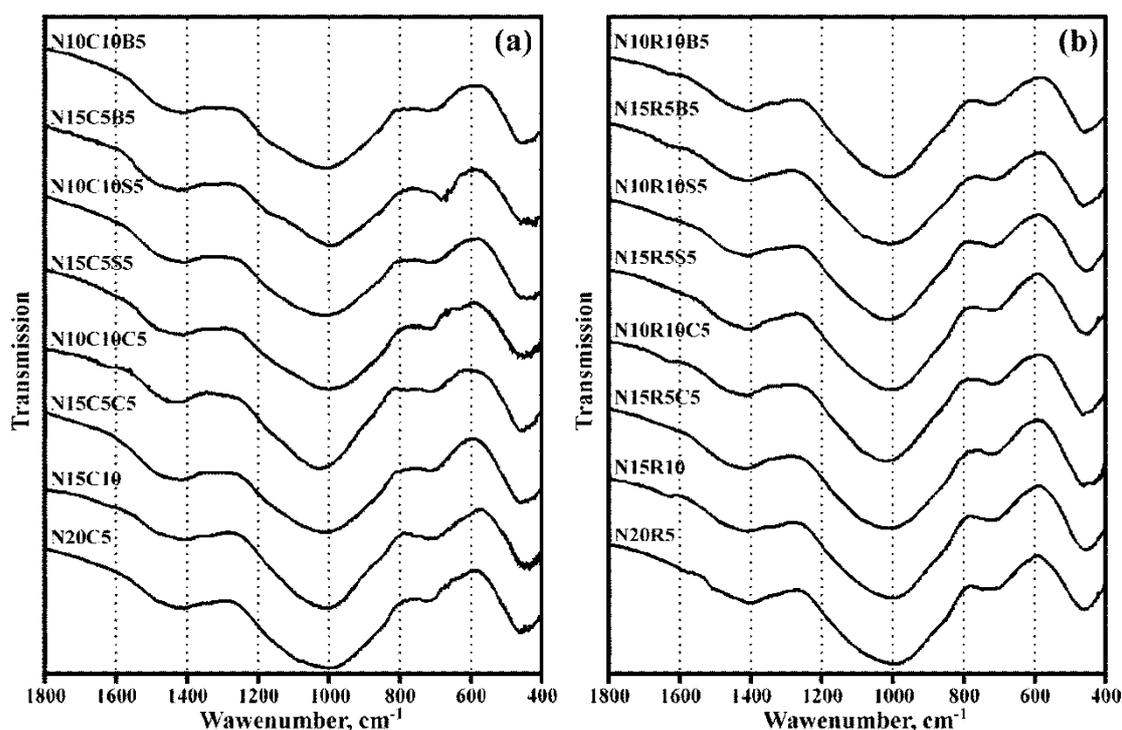


Рис. 3. ИК-спектры пропускания стекол NC (а) и NR (б) серий

Спектры КР также оказались качественно подобны (рис. 4а – NC-серия и рис. 4б – NR-серия). Все измеренные спектры характеризуются наличием сложного спектрального контура в области 300–850  $\text{cm}^{-1}$ , образованного группой слабых и плохоразрешенных полос с максимумами вблизи 510, 580, 635 и 770  $\text{cm}^{-1}$ . В области частот 850–1250  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается наиболее интенсивная линия, максимум которой расположен около 1070  $\text{cm}^{-1}$ . И, наконец, в области 1250–1650  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается менее интенсивная асимметричная и достаточно широкая линия с максимумом около 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Все указанные полосы характерны для спектров КР многокомпонентных боросиликатных стекол с высокополимеризованной структурой [15, 21–25]. Изменения состава стекла не приводят к каким-либо значимым систематическим изменениям в положении и интенсивности перечисленных полос. Исключение составляет линия 1465  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой несколько выше в спектрах стекол обеих серий, содержащих щелочноземельные катионы. Кроме того, в спектрах стекол NC-серии (см. рис. 4а) интенсивность этой линии несколько увеличивается при замещении оксида натрия оксидом цезия как в чисто щелочных образцах, так и в образцах, содержащих катионы щелочноземельных металлов. В спектрах стекол NR-серии алогичного поведения линии 1465  $\text{cm}^{-1}$  визуально не обнаруживается.

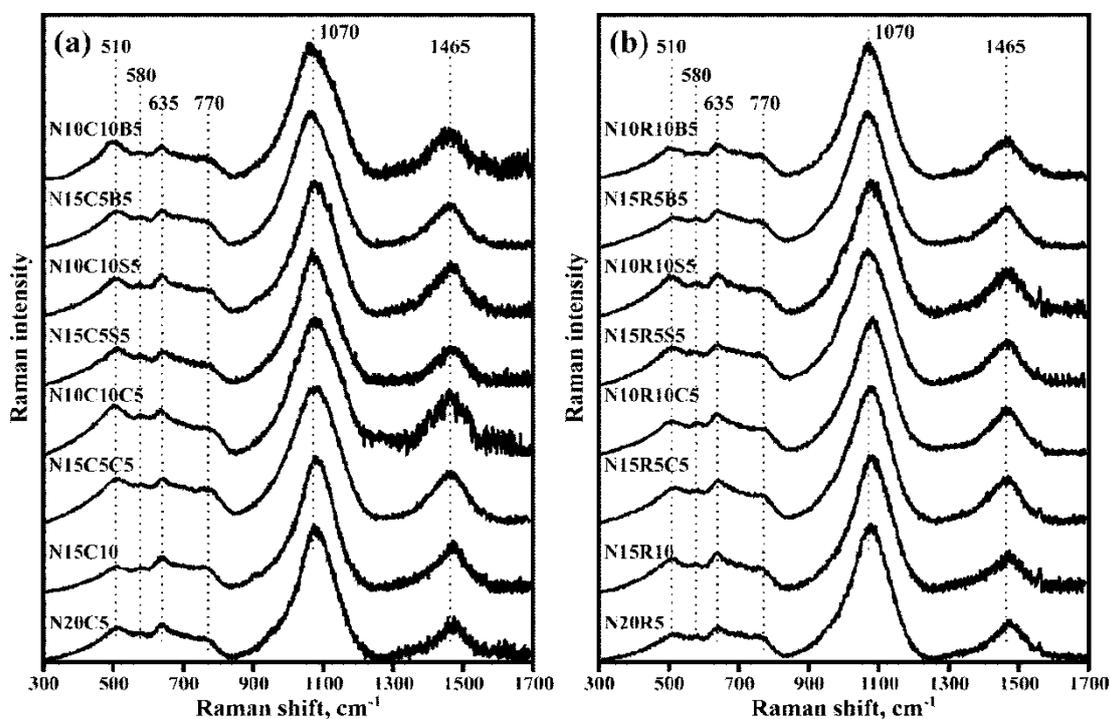


Рис. 4. КР-спектры стекол NC (а) и NR (б) серий

### Выводы

Все синтезированные модельные матричные материалы многокомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}/\text{BaO}/\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрируют в значительной степени стеклообразное состояние. Частичная кристаллизация некоторых образцов связана с формированием в них поллцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (образцы NC-серии) и рубидиевого лейцита  $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$  (образцы NR-серии). Неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов характеризуется высокой химической однородностью и состоит из симметричных  $(\text{B}\text{O}_3)$ , асимметричных  $(\text{B}\text{O}_2\text{O}-)$  и тетраэдрических  $([\text{B}\text{O}_4]-)$  боратных единиц, силикатных тетраэдров  $\text{Q}^4$  и  $\text{Q}^3$  и алюминатных тетраэдров  $[\text{Al}\text{O}_4]-$  [15–25]. Определенная часть силикатных и боратных структурных единиц объединена в боратные надструктурные группировки с одним тетраэдром  $[\text{B}\text{O}_4]-$  и смешанные боросиликатные ридмерджеритовые  $([\text{B}\text{O}_4]- + 3\text{Q}^4)$  и дамбуритовые кольца  $(2[\text{B}\text{O}_4]- + 2\text{Q}^4)$  [21]. Замена оксида натрия на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, предполагает определенное перераспределение модифицирующих катионов между силикатными и боратными структурными

единицами, но не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла.

Высокая однородность и подобие анионной структуры стекол с различным сочетанием и содержанием щелочных и щелочноземельных катионов указывает на перспективность использования данных составов в качестве основы для синтеза боросиликатных матричных материалов большой емкости для иммобилизации ВАО. Сравнение массовой доли добавленных щелочноземельных катионов указывает на рост емкости данных материалов по отношению к ВАО в ряду Ca–Sr–Ba.

#### Список источников

1. Donald I.W. // John Wiley & Sons, Ltd. 2010. P. 507. DOI: 10.1002/9781444319354
2. Crum J.V., Turo L., Riley B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, № 4, P. 1297. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x.
3. Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I. et al. // MRS Adv. 2017. V. 2, No. 11, P. 583. DOI: 10.1557/adv.2016.622.
4. Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N. An Introduction to Nuclear Waste Immobilization, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2019; P. 497. DOI: 10.1016/B978-0-08-102702-8.00001-7
5. Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М. // Стекло и керамика, 2011. № 7. С. 3. EDN: NXNCWB
6. Kaspar T.C., Ryan J.V., Pantano C. et al. // npj Mater Degrad. 2019. V. 3. P. 1. DOI: 10.1038/s41529-019-0069-2.
7. Reiser J. T., Lu X., Parruzot B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 104(1). P. 167. DOI: 10.1111/jace.17449.
8. Eremyashev V.E., Mironov A.B. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. No. 2, P. 177. DOI: 10.1134/S0020168515020065.
9. Eremyashev V.E., Korinevskaja G.G., Bukalov S.S. // Glass Ceram. 2016. V. 72, No. 11, P. 405. DOI: 10.1007/s10717-016-9798-7.
10. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.169.
11. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139, No. 2. P. 991. DOI:10.1007/s10973-019-08472-6.
12. Asano M., Kou T., Yasue Y. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1987. V. 92. P. 245. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80042-X
13. Rodriguez M.A., Garino T.J., Rademacher D.X. // American Ceramic Society. 2013. V. 96. P. 2966. DOI: 10.1111/jace.12396
14. Sánchez-Muñoz L., Santos J.-I., Simmons W.B. et al. // Minerals. 2022. V. 12 (10). P. 1181. DOI: 10.3390/min12101181.
15. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley, New York, 1986. DOI: 10.1002/0470027320.s4104
16. El-Egili K. // Glasses. Physica B. 2003. V. 325. P. 340. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01547-8
17. Wan J., Cheng J., Lu P. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. 2008. V. 23. P. 419. DOI: 10.1007/s11595-007-3419-9.
18. Eremyashev V.E., Shabunina L.A. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2011. V 6 (33). P. 68. EDN: OJSEMR
19. Saad E.A., ElBatal F.H., Fayad A.M. et al. // Silicon. 2011. V. 3(2). P. 85. DOI: 10.1007/s12633-011-9081-z.
20. Wang Z., Cheng L. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 5456. DOI: 10.1039/C5RA20487A
21. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. // American Mineralogist. 2009. V. 94, No. 5-6. P. 777. DOI: 10.2138/am.2009.3027.
22. Moncke D., Tricot G., Ehrt D., Kamitsos E.I. // J. Chem. Tech. Metallurgy. 2015. V. 50, No. 4. P. 381.
23. Svenson M.N., Guerette M., Huang L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 130. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.023.

24. *Parcinson B.G., Holland D., Smith M.E., C et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 1936. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.105.

25. *Cochain B., Neuville D.R., Henderson G.S., et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, No. 3. P. 962. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05020.x

**Еремяшев Вячеслав Евгеньевич** – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: vee-zlat@mail.ru

**Осипов Арменак Аркадьевич** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: armik@mineralogy.ru

**Кориневская Галина Геннадьевна** – младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия; старший преподаватель, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, Миасс, Россия. E-mail: galkor@yandex.ru

**Живулин Дмитрий Евгеньевич** – младший научный сотрудник, лаборатория роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zhivulinde@susu.ru

**Блинов Иван Владимирович** – кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: blinov@mineralogy.ru

*Статья поступила в редакцию 13 декабря 2023 г.  
The article was submitted 13 December 2023.*

## ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**К.В. Матвеев<sup>✉</sup>, В.К. Бежин, Н.С. Гейц, Д.А. Жеребцов**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> konstmatv2003@gmail.com

**Аннотация.** В статье рассмотрена новая методика получения стеклоуглеродных микросфер в растворах, содержащих фурфуроловый спирт, этиленгликоль, изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ОП-10) и серную кислоту, приведена морфология микросфер, а также результаты их электрохимического тестирования в растворе 0,1 М КСl, 0,005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,005 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ . С помощью бесконтактного термометра была установлена зависимость между температурой раствора в процессе синтеза (выделяющейся в ходе теплотой реакции поликонденсации) и объемом добавляемой кислоты. Полученные в растворе полимерные микросферы отмывались, сушились и прокаливались при температуре 900 °С. Полученные материалы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного элементного анализа. Элементный анализ показал, что материалы содержат около 98 % углерода, а также менее 2 % калия, меди, кислорода, серы и железа. Сканирующая электронная микроскопия показала, что микросферы имеют правильную сферическую форму, развитую поверхность и диаметр от 0,5 до 10 мкм. На основании данных о характерных размерах микросфер, определенных методом динамического рассеяния света, были построены зависимости их размеров от соотношения реагентов при синтезе. На основе микросфер готовили пасту для электрода с массовым соотношением микросферы : вакуумное масло = 80 : 10. Данную смесь перемешивали до однородной пасты и набивали в трубчатый электрод диаметром 3 мм. Методом циклической вольтамперометрии определены значения пикового тока и пикового потенциала электрода с чистыми микросферами, а для лучшего образца – еще и с добавлением гексаферрита бария как электрохимического катализатора. Из девятнадцати исследованных растворов для синтеза наиболее перспективным является раствор, содержащий 100 мл этиленгликоля, 5 мл фурфуролового спирта, 5 мл ОП-10, 50 мл серной кислоты.

**Ключевые слова:** стеклоуглерод, микросферы, электрохимия

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Южно-Уральского государственного университета (соглашение №075-15-2022-1135).

**Для цитирования:** Получение стеклоуглеродных микросфер для электрохимического анализа / К.В. Матвеев, В.К. Бежин, Н.С. Гейц, Д.А. Жеребцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 152–160. DOI: 10.14529/chem240310

Original article  
DOI: 10.14529/chem240310

## PREPARATION OF GLASSY CARBON MICROSPHERES FOR USE IN ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

**K.V. Matveev<sup>✉</sup>, V.K. Bezhin, N.S. Geits, D.A. Zhrebtsov**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> konstmatv2003@gmail.com

**Abstract.** The article considers a new method for producing glassy carbon microspheres in solutions containing furfuryl alcohol, ethylene glycol, iso-octylphenol decaethylene glycol (OP-10) and sulfuric acid. The morphology of the microspheres is presented, as well as the results of their electrochemical testing in a solution of 0.1 M KCl, 0.005 M  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0.005 M  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Using a non-contact thermometer, the dependence of the solution temperature during synthesis (the heat released during the

polycondensation reaction) on the volume of added acid was established. The polymer microspheres obtained in the solution were washed, dried, and calcined at 900 °C. The obtained materials were investigated using scanning electron microscopy and X-ray fluorescence elemental analysis. The elemental analysis showed that the materials contained about 98 % carbon, as well as less than 2 % potassium, copper, oxygen, sulfur, and iron. Scanning electron microscopy revealed that the microspheres had a regular spherical shape, well-developed surface and a diameter ranging from 0.5 to 10 microns. On the basis of the data summarizing the characteristic sizes of the microspheres determined by dynamic light scattering, the dependences of their sizes on the ratio of reagents during synthesis were constructed. The microspheres were used for preparation of the paste for an electrode with a mass ratio of microspheres : vacuum oil = 80 : 10. This mixture was stirred into a homogeneous paste and stuffed into a tubular electrode with the 3 mm diameter. The peak current and peak potential values of the electrode with pure microspheres were determined using cyclic voltammetry, with addition of barium hexaferriate as an electrochemical catalyst for the best sample. Among the nineteen solutions studied during synthesis, the most promising is the solution containing 100 mL of ethylene glycol, 5 mL of furfuryl alcohol, 5 mL of OP-10, and 50 m> of sulfuric acid.

**Keywords:** glassy carbon, microspheres, electrochemistry

**Acknowledgments.** This research was funded by Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation and South Ural State University (agreement №075-15-2022-1135).

**For citation:** Matveev K.V., Bezhin V.K., Geits N.S., Zhrebtsov D.A. Preparation of glassy carbon microspheres for use in electrochemical analysis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):152–160. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240310

## Введение

В связи с возрастанием антропогенной нагрузки на окружающую среду с каждым годом происходит накопление и концентрирование загрязняющих веществ в среде обитания живых организмов. Существует множество методов обнаружения вредных веществ в воде, однако электрохимический анализ имеет ряд преимуществ: низкая стоимость, высокая скорость анализа, чувствительность и компактность оборудования. Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон привело к их использованию в таких областях, как электрохимия, адсорбция, катализ, хранение водорода и электроника [1]. Среди нанообъектов выделяются наносферы разного состава, методика их получения описана из таких прекурсоров, как глюкоза и фурфуроловый спирт [2,3], 3-аминофенол с формальдегидом [4], 3-аминофенол с гексаметилентетрамином [5] и другие [6], также была описана методика допирования углеродных наносфер никелем [7]. Углеродные наносферы представляют особый интерес, так как они имеют важное применение в составе пастовых электродов [8]. Известно применение модифицированных углеродных наносфер для определения широкого спектра органических веществ: глюкозы [9, 10], допамина [11, 12], различных антибиотиков, в том числе тобрамицина [13] и триметоприма [14], таких лекарственных веществ, как ацетаминофен [15, 16] и прогестерон [17], а также красителя родамина Б [18] и мальтола [19]. Из неорганических веществ, определяемых с использованием углеродных наносфер, можно выделить перекись водорода [20]. Помимо датчиков, наносферы также находят применение в ионисторах [21]. В данной работе было исследовано влияние параметров синтеза на размер углеродных наносфер, получаемых с использованием фурфуролового спирта, так как этот спирт является дешёвым однокомпонентным прекурсором для реактопласта, способного превращаться при прокаливании в стеклоуглерод. В качестве материала, которым допируются наносферы, был использован гексаферрит бария, на основе которого были созданы датчики для определения таких соединений, как ацетаминофен [22] и озон [23].

## Экспериментальная часть

Для синтеза эмульсии (и далее – суспензии) полимера на основе фурфуролового спирта был избран раствор на основе воды или этиленгликоля. Роль катализатора поликонденсации играла соляная или серная кислота, а в качестве неионогенного поверхностно активного вещества выступал изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ОП-10). Все реактивы были квалификации «хч». Реакцию поликонденсации проводили в полипропиленовой посуде емкостью 500 мл при переменном количестве компонентов (табл. 1, 2).

Составы растворов для синтеза образцов (серия 1)

Растворитель [мл]	Объем ФС, мл	Количество ОП-10, г	Объем кислоты, мл	Выход микросфер, %
Вода 150	5	0,1	100 HCl	1,2
Вода 150	5	0,1	50 HCl + 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5
Вода 150	5	1	50 HCl	1,6
Вода 150	5	1	100 HCl	1,7
Этиленгликоль 100	20	2,5	50 HCl	3,4
Этиленгликоль 100	5	5	50 HCl	4,5
Этиленгликоль 100	5	5	50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,1
Этиленгликоль 100	5	20	100 HCl	2,6
Этиленгликоль 100	20	5	50 HCl	6,3
Этиленгликоль 100	10	5	50 HCl + 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,4
Этиленгликоль 100	10	2,5	50HCl	4,7

К навеске поверхностно активного вещества добавлялся растворитель (150 мл воды или 100 мл этиленгликоля), затем приливался фурфуроловый спирт. После этого смесь перемешивалась без нагревания и затем небольшими порциями вливалась кислота в течение 10–60 минут. Цвет при этом переходил от бледно-желтого до черно-коричневого (рис. 1). С помощью бесконтактного термометра определяли температуру раствора каждые 2–3 минуты. Через сутки часть образцов коагулировала в крупные капли, часть образовала донный слой полимера, другая осталась в виде эмульсии полимера. В случае низкого содержания кислоты в исходной смеси ряд растворов оставался мало измененным в течение часа, поэтому в них была добавлена дополнительная порция кислоты.

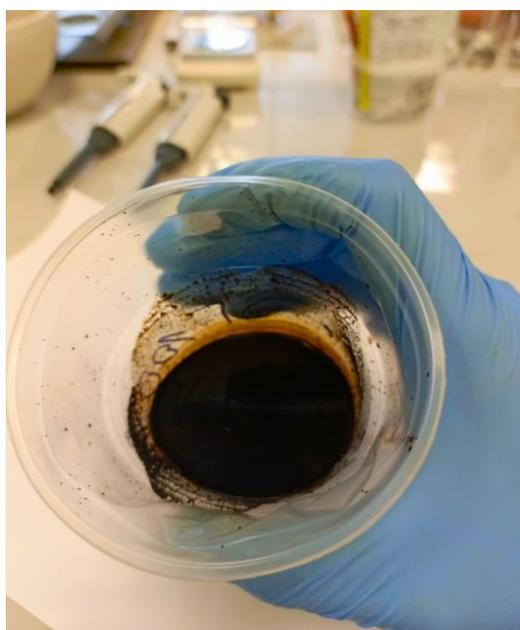


Рис. 1. Цвет продукта через сутки после синтеза

Затем полученная суспензия полимера выдерживалась при 80 °С в течение 2–7 суток, после чего трижды промывалась водой и центрифугировалась в течение 5 мин при 8000 оборотов в минуту. После этого образец переносился в стеклянную склянку, высушивался и прокаливался при 900 °С в защитной атмосфере. Полученный стеклоуглеродный материал исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-7001F) и рентгенофлуоресцентного анализа с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80.

Поскольку опыты с водой в качестве растворителя, а также с соляной кислотой в качестве катализатора дали в большинстве своем слой полимера вместо эмульсии, было принято решение скорректировать состав и поставить синтез ещё 8 образцов (табл. 2). Серная кислота имеет то преимущество, что не требует улавливания коррозионноактивных паров при выдержке при 80 °С. Далее название образцов было сформировано по следующей схеме: буквы В или ЭГ относятся к типу растворителя – вода или этиленгликоль, следующее за буквами число – к объему растворителя, затем объем фурфуролового спирта, объем ОП-10 и объем кислоты. Например, 100ЭГ-3ФС-3ОП-30H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или в случае растворов на основе этиленгликоля (серия 2) – еще короче: 100ЭГ-3-3-30. Можно отметить, что выход микросфер максимален в двух сериях при составе ЭГ100-5-5-50 и ЭГ100-8-3-30.

Таблица 2

Составы растворов для синтеза образцов (серия 2)

Растворитель [мл]	Объем ФС, мл	Количество ОП-10, г	Объем серной кислоты, мл	Выход микросфер, %
Этиленгликоль 100	3	3	30	2,3
Этиленгликоль 100	3	8	30	4,7
Этиленгликоль 100	8	3	30	7
Этиленгликоль 100	8	8	30	2,1
Этиленгликоль 100	3	3	80	0
Этиленгликоль 100	3	8	80	0
Этиленгликоль 100	8	3	80	0
Этиленгликоль 100	8	8	80	0,1

Для серии 2 было проведено измерение размера частиц суспензии полимера методом динамического рассеяния света с помощью Photocor Compact-Z, ООО «Фотокор».

Качество пастовых электродов, в том числе значения пикового анодного и катодного тока и потенциала, определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе красной и желтой кровяных солей, так как на них протекает простой одноэлектродный переход Fe<sup>2+/3+</sup>, на котором удобно тестировать электродный материал [24, 25].

Для электрохимического исследования использовался потенциостат-гальваностат Р-150Х. Электрохимическая ячейка подключалась по трёхэлектродной схеме. При этом противэлектродом являлся стеклоуглеродный стакан, а электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод, параметры съёмки: от –0,4 до +0,8 В (относительно ХСЭ), скорость развертки – 50 мВ/с, количество циклов – 3. Вольтамперограммы снимались в водном растворе с 0,1 М КСl, 0,005 М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 0,005 М K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

### Обсуждение результатов

Для двух серий синтеза были построены зависимости температуры от объема серной кислоты, добавляемой порциями по 3 мл (рис. 2, 3). Обе они имеют схожий экстремальный вид, свидетельствующий о том, что через 20–25 минут достигается значительная полнота реакции, так что новые порции кислоты не вызывают дальнейшего роста температуры. Впрочем, следовало бы учесть еще и теплоту гидратации (сольватации) кислоты. Из двух графиков следует, что, как и должно следовать из констант скорости и из закона действующих масс, увеличение концентраций ФС и кислоты приводит к увеличению выделения теплоты и, соответственно, к росту температуры. ОП-10 практически не влияет на скорость реакции.

Результаты сканирующей электронной микроскопии прокаленных продуктов показали, что частицы имеют развитую поверхность и форму правильных сфер диаметром от 0,5 до 10 мкм (рис. 4). Состав образцов близок к ожидаемому для чистого стеклоуглерода (табл. 3). Примеси металлов имеют случайное происхождение. Важно, что кислород и сера достаточно полно удаляются.

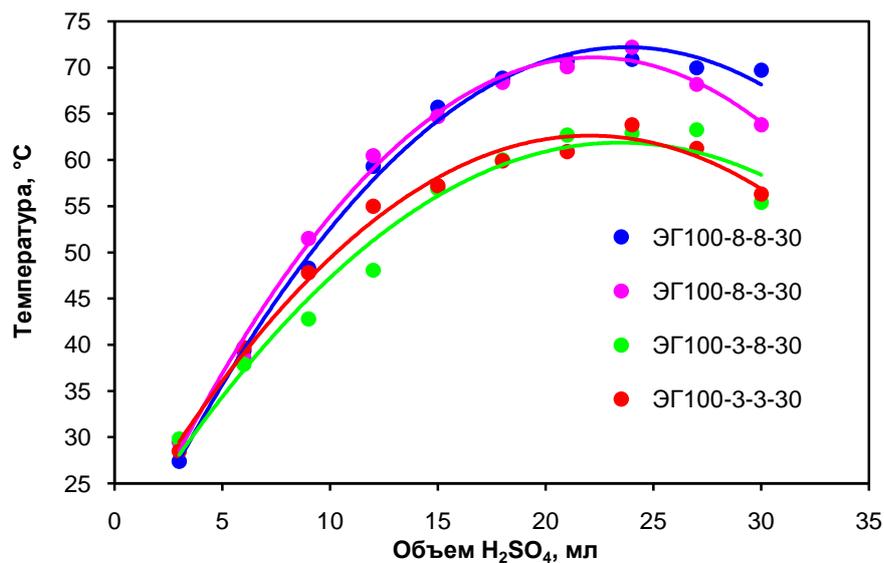


Рис. 2. Зависимость температуры от объема добавляемой серной кислоты (серия 1)

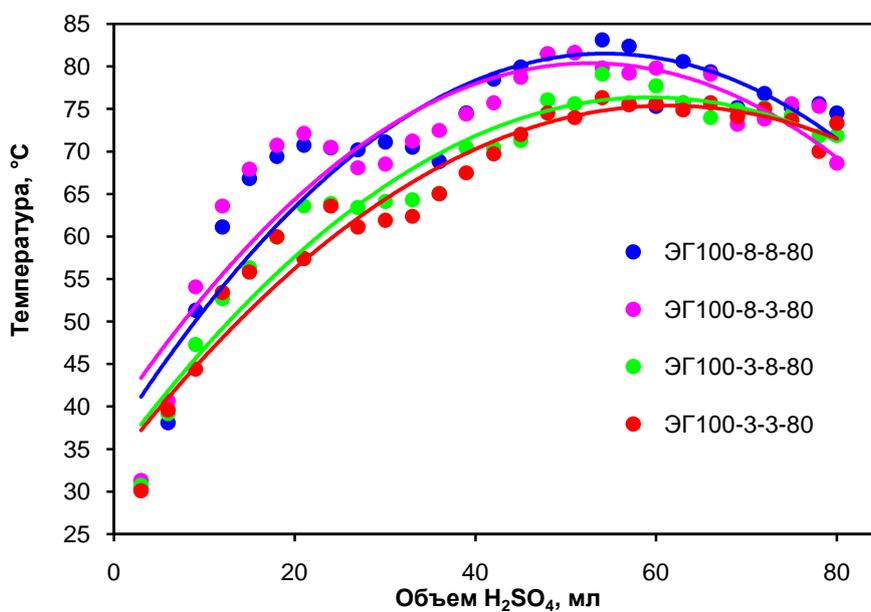


Рис. 3. Зависимость температуры от объема добавляемой серной кислоты (серия 2)

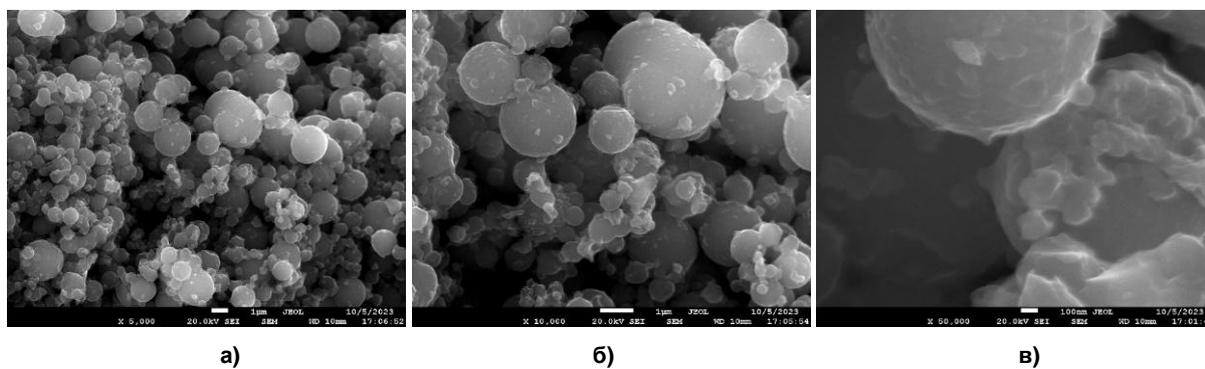


Рис. 4. Морфология образца ЭГ100-5-5-50 по данным электронной микроскопии: при увеличении  $\times 5000$  (а),  $\times 10000$  (б) и  $\times 50000$  (в)

Таблица 3

Данные элементного анализа образцов, масс. %

Название образца	C	O	S	Cl	K	Fe	Cu	Сумма
B150-5ФC-0,10П-50HCl-10H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,83	0,30	0,34	0,03	0,34	0,05	0,11	100,00
B150-5ФC-0,10П-100HCl	99,13	0,71	0,01	0,01	0,07	0,02	0,06	100,00
B150-5ФC-10П-50HCl	99,59	0,21	0,01	0,03	0,11	0,00	0,04	100,00
B150-5ФC-10П-100HCl	98,47	0,36	0,06	0,01	0,27	0,02	0,81	100,00
ЭГ100-20ФC-50П-50HCl-100C	99,64	0,27	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	100,00
ЭГ100-20ФC-2,50П-50HCl-100C	99,45	0,44	0,00	0,00	0,07	0,00	0,03	100,00
ЭГ100-5ФC-50П-50HCl	97,06	2,24	0,02	0,48	0,15	0,00	0,04	100,00
ЭГ100-5ФC-200П-100HCl	98,47	1,21	0,03	0,11	0,13	0,02	0,04	100,00
ЭГ100-5ФC-50П-50H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,95	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	100,00
ЭГ100-5ФC-200П-50HCl	99,70	0,09	0,01	0,02	0,11	0,00	0,07	100,00
ЭГ100-10ФC-50П-50HCl+10H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,24	1,73	0,03	0,24	0,69	0,47	0,60	100,00
ЭГ100-10ФC-2,50П-50HCl	98,44	1,47	0,00	0,01	0,04	0,01	0,04	100,00

По данным динамического рассеяния света удалось определить размеры частиц суспензии полимера (табл. 4, рис. 5). При этом в таблице приведены значения размера частиц и содержания для наиболее характерной фракции, а также средний размер частиц. Размер точек на графиках пропорционален размеру частиц. Из измерений можно заключить, что рост содержания ФС в целом приводит к увеличению размера капель эмульсии (и далее частиц суспензии), что следует избегать при получении наиболее мелких микросфер. К данным DLS следует относиться с осторожностью, поскольку, например, для образца ЭГ100-3-8-30 электронная микроскопия его не подтверждает. Хорошее совпадение размеров по DLS и электронной микроскопии следует отнести к более надежным данным. В других случаях следует предполагать, что завышенные значения размеров по DLS вызваны слипанием частиц в агломераты.

Определение дзета-потенциала частиц суспензии полимера позволяет определить интервал pH, при котором эта суспензия наименее устойчива, что удобно использовать для ее центрифугирования и очистки. При pH=1 дзета-потенциал частиц полимера составил около +50 мВ, а при pH=12 – около –30 мВ, что позволяет заключить, что изоэлектрическая точка суспензии находится около pH=4.

Таблица 4

Размер частиц суспензии по данным DLS и СЭМ

Название образца	Размер частиц фракции, нм	Содержание фракции, масс. %	Средний размер, нм	Средний размер по данным СЭМ, нм
ЭГ100-3ФC-30П-30H <sub>2</sub> O	573	50	496	500–600
	419	50		
ЭГ100-3ФC-80П-30H <sub>2</sub> O	9,13	100	9,13	500–1000
ЭГ100-8ФC-80П-80H <sub>2</sub> O	5410	35	1902	10000
	13,86	65		
ЭГ100-8ФC-80П-30H <sub>2</sub> O	1854	89	1700	900–1000
	462	11		
ЭГ100-8ФC-30П-30H <sub>2</sub> O	5600	35	3107	600–900
	1765	65		
ЭГ100-3ФC-30П-80 H <sub>2</sub> O	2736	11	351	10000
	56,9	89		
ЭГ100-3ФC-80П-80 H <sub>2</sub> O	5600	29	2214	400–600
	2680	17		
ЭГ100-8ФC-30П-80 H <sub>2</sub> O	249	54	2935	700–900
	5650	16		
ЭГ100-5ФC-50П-50 H <sub>2</sub> O	2419	84	1193	600–1000
	1970	58		
	561	9		
	1,13	33		

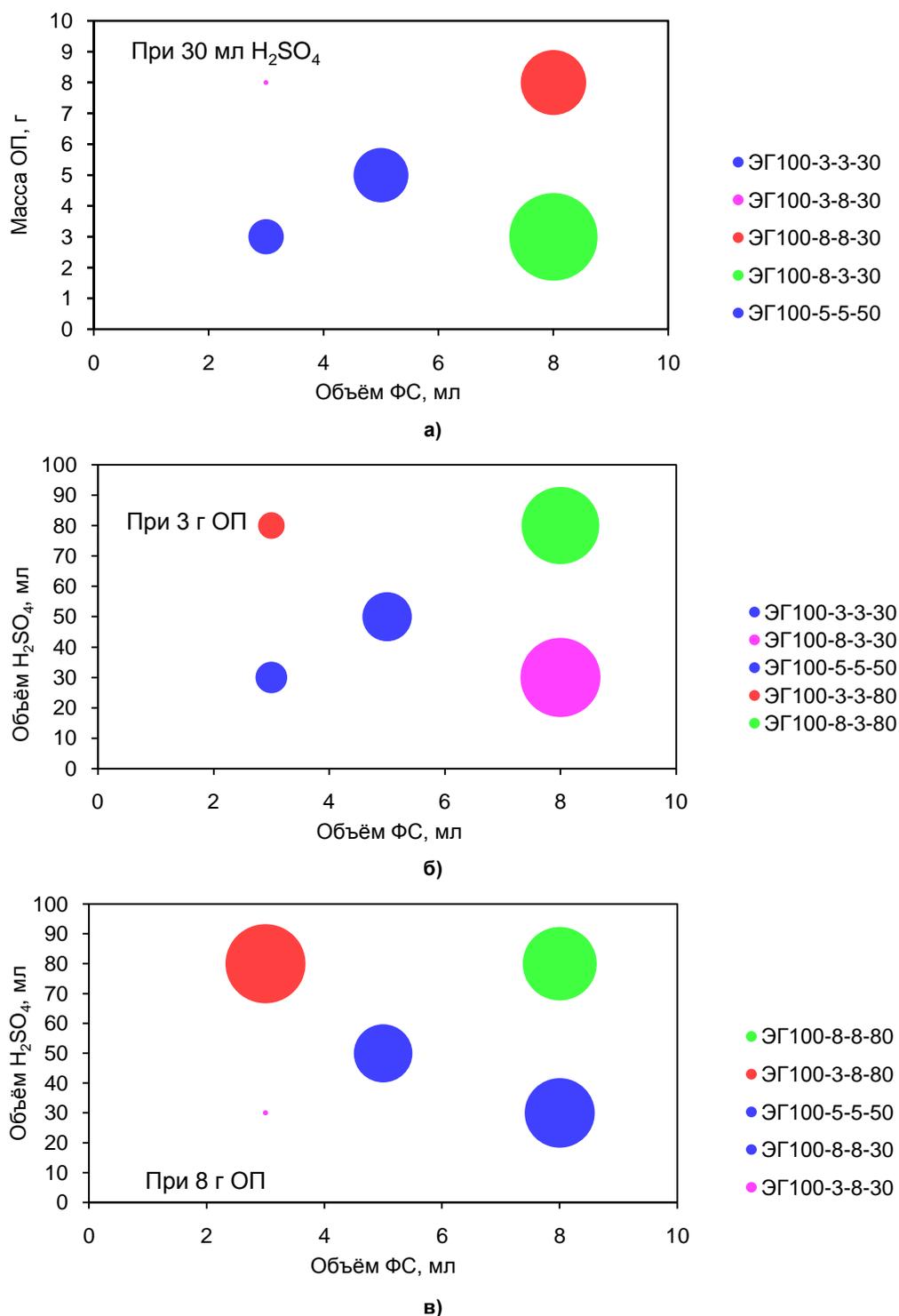


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц суспензии (серия 2) от объема ФС при переменных: а) 30 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, б) 3г ОП-10, в) 8 г ОП-10

Методом циклической вольтамперометрии были получены вольтамперограммы пастового электрода на основе ЭГ100-5-5-50 без добавок и с добавлением 5 % BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> с соотношением твердый материал : масло = 80 : 10 для обоих электродов (рис. 6). Положения максимумов пиковых токов при введении гексаферрита бария существенно сближаются, что косвенно свидетельствует о высокой пригодности полученных микросфер для изготовления пастовых электродов с вводимыми частицами катализаторов. Удобно сравнить результаты тестирования электрода на

основе ЭГ100-5-5-50 без добавок с таким же электродом, приготовленным из молотого графита ВПГ-4, показавшего намного большее перенапряжение (см. рис. 6).

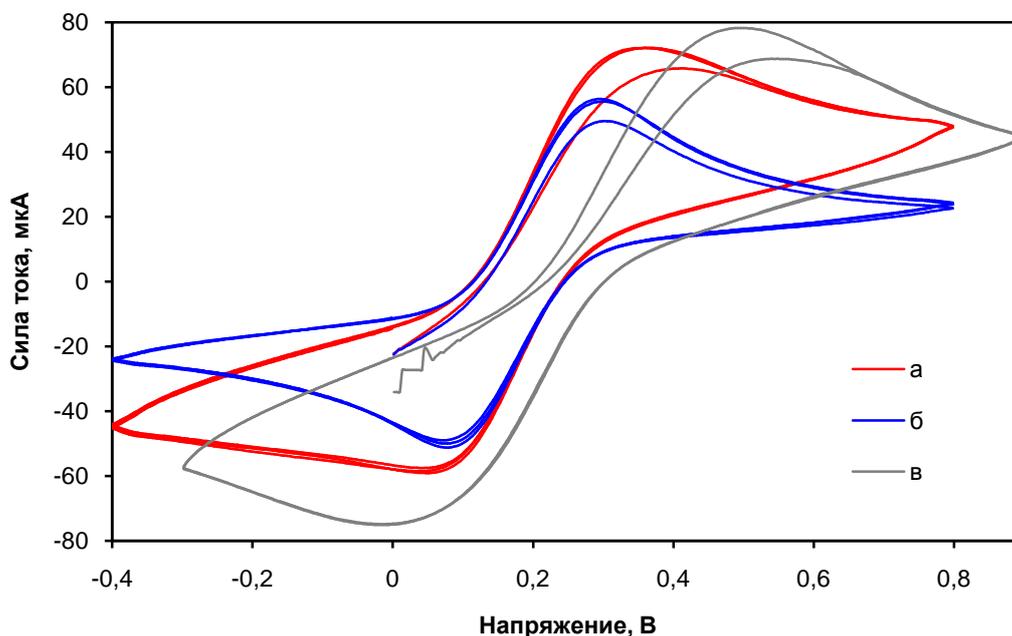


Рис. 6. Кривые ЦВА пастовых электродов (относительно ХСЭ):  
на основе ЭГ100-5-5-50 без добавок (а), на основе ЭГ100-5-5-50 с добавлением 5% BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (б),  
на электроде с молотым графитом (в)

### Заключение

В работе был получен и исследован материал, состоящий из стеклоуглеродных микросфер. Выявлено, что рост содержания фурфуролового спирта приводит к росту размера частиц эмульсии. ОП-10 повышает устойчивость против слияния капель. Из всех изученных материалов по малому размеру и высокому выходу наиболее перспективным получился образец из раствора с содержанием 100 мл этиленгликоля, 5 мл фурфуролового спирта, 5 мл ОП-10, 50 мл серной кислоты. Электрохимическое тестирование показало пригодность микросфер для применения в пастовых электродах. Тем не менее, сравнение с литературными данными для аминофенольных смол дает основание полагать, что их следует рассматривать как объект для более пристального исследования, дающий без использования органических растворителей и без высокой концентрации кислот более мелкие сферы углерода с более высоким выходом.

### Список источников

1. Antonio N.-M., Rub R.A.N.-M. // Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 21, No. 6. P. 1664. DOI: 10.1039/C0JM01350A
2. Zhang P., Qiao Z. A., Dai S. // Chemical Communications. 2015. V. 51, No. 45. P. 9246. DOI: 10.1039/C5CC01759A
3. Díez N., Sevilla M., Fuertes A.B. // Materials Today Nano. 2021. V. 16. P. 100147. DOI: 10.1016/j.mtnano.2021.100147
4. Yang T., Liu J., Zhou R., Chen Z., Xu H. // Materials Chemistry A. 2014 V. 2. P. 18139 DOI: 10.1039/C4TA04301D
5. Yu Q., Guan D., Zhuang Z., Li J. // ChemPlusChem. 2017. V. 82. P. 1. DOI: 10.1002/cplu.201700182
6. Cho I.W., Son Seung Uk, Yang MinHo et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V. 876. P. 114739. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114739
7. Wei N., Li X., Yin H. et al. // Journal of Materials Science. 2023. V. 58, No. 12. P. 5244. DOI: 10.1007/s10853-023-08347-0
8. Fan L., Xin Y., Xu Y. et al. // Microchemical Journal. 2021. V. 170. P. 106770. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106770

9. Peer M., Qajar A., Rajagopalan et al. // Carbon. 2013. V. 51. P. 85. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.015
10. Yao J., Wang H., Liu J. et al. // Carbon. 2005. V. 43, No. 8. P. 1709. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.014
11. Guaraldo T.T., Goulart L.A., Moraes F.C. et al. // Applied Surface Science. 2019. V. 470. P. 555. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.226
12. Zhang D., Qian J., Yi Y. et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 847. P. 113229. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113229
13. Jayaraman S., Rajarathinam T., Chang S. C. // Chemosensors. 2023. V. 11, No. 4. P. 254. DOI: 10.3390/chemosensors11040254
14. Yi Y., Sun H., Zhu G. et al. // Analytical Methods. 2015. V. 7, No. 12. P. 4965. DOI: 10.1039/C5AY00654F
15. Zhao X., Zhang L., Chu Z. et al. // Molecules. 2023. V. 28, No. 7. P. 3006. DOI: 10.3390/molecules28073006
16. Gan T., Sun J., Yu M. et al. // Food chemistry. 2017. V. 214. P. 82. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.07.054
17. Wang M., Hu B., Yang C. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 2018. V. 99. P. 176. DOI: 10.1016/j.bios.2017.07.059
18. Astruc J., Nagalakshmaiah M., Laroche G. et al. // Carbohydrate polymers. 2017. V. 178. P. 352. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.138
19. Li C., Li J., Wang Z. et al. // Inorganic Chemistry Frontiers. 2017. V. 4, No. 2. P. 309. DOI: 10.1039/C6QI00502K
20. Zubizarreta L., Arenillas A., Pis J. J. // Applied surface science. 2008. V. 254, No. 13. P. 3993. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.12.025
21. Liu J., Wang X., Gao J. et al. // Electrochimica Acta. 2016. V. 211. P. 183. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.217
22. Granja-Banguera C.P., Silgado-Cortázar D.G., Morales-Morales J.A. // Molecules. 2022. V. 27, No. 5. P. 1550. DOI: 10.3390/molecules27051550
23. Ziegler D., Marchisio A., Montanaro L. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 320. P. 24. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.02.028
24. Mikysek T., Stočes M., Švancara I. et al. // RSC advances. 2012. V. 2, No. 9. P. 3684. DOI: 10.1039/C2RA20202F
25. Švancara I., Vytřas K., Barek J. et al. // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2001. V. 31, No. 4. P. 311. DOI: 10.1080/20014091076785

**Матвеев Константин Витальевич** – лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: konstmatv2003@gmail.ru

**Бежин Владислав Константинович** – лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: pek589@gmail.com

**Гейнц Наталья Сергеевна** – научный сотрудник кафедры экологии и химической технологии, научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: geintsns@susu.ru

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, старший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

*Статья поступила в редакцию 6 марта 2024 г.  
The article was submitted 6 March 2024.*

## ОПТИМАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПАСТОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

**Д.С. Толстогузов, С.В. Штин, К.Р. Смолякова, А.Н. Жанахова, К.В. Матвеев, Г.А. Хасанова, Е.И. Дубинина, Н.С. Некорыснова, А.С. Чернуха, В.К. Бежин, М.А. Паладий, А.М. Тарасов, Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
✉ zherebtsov\_da@yahoo.com

**Аннотация.** В статье рассмотрено влияние соотношения порошок – масло в составе пастовых электродов из композитов на основе стеклоуглерода на их поведение в растворе (0,1 М КСl, 0,005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,005 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ ). Полученные композитные наноматериалы исследовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа. Рентгенофазовый анализ показал, что образец содержит графит, магнетит  $Fe_3O_4$  и цементит  $Fe_3C$ . Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы кристаллических фаз образуют агломераты размером от 0,1 до 3 мкм. Углеродные композиты измельчали и просеивали через сито 0,05 мм, после чего из полученного порошка готовили пасту для электрода с соотношением композит : вакуумное масло (мг : мг): 80 : 5, 80 : 10, 80 : 15, 80 : 20, 80 : 25, 80 : 30. Затем перемешивали до однородной массы и набивали в трубчатый электрод диаметром 3 мм. На основе сравнения спектров импеданса и вольтамперограмм показано, что оптимальным для работоспособности электродов соотношением композит:масло является 80:10 (масс). Обнаружен существенный дрейф свойств свежеприготовленных паст, который исключается их выдержкой перед использованием в течение суток. Показано решающее влияние наличия свежей поверхности перед каждым измерением.

**Ключевые слова:** стеклоуглерод, композитные наноматериалы, соотношение композит : масло, циклическая вольтамперометрия, спектр импеданса

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Южно-Уральского государственного университета (соглашение №075-15-2022-1135).

**Для цитирования:** Оптимальный состав пастовых композитных электродов на основе стеклоуглеродной матрицы и оксидов железа / Д.С. Толстогузов, С.В. Штин, К.Р. Смолякова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 161–170. DOI: 10.14529/chem240311

Original article  
DOI: 10.14529/chem240311

## OPTIMAL COMPOSITION OF PASTE COMPOSITE ELECTRODES BASED ON GLASSY CARBON MATRIX AND IRON OXIDES

**D.S. Tolstoguzov, S.V. Shtin, K.R. Smolyakova, A.N. Zhanakhova, K.V. Matveev, G.A. Khasanova, E.I. Dubinina, N.S. Nekorysnova, A.S. Chernukha, V.K. Bezhin, M.A. Paladiy, A.M. Tarasov, D.M. Galimov, D.A. Zherebtsov**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
✉ zherebtsov\_da@yahoo.com

**Abstract.** The article considers the influence of the powder-oil ratio in the composition of paste electrodes, made of composites based on glassy carbon, on their behavior in a solution (0.1 M KCl, 0.005 M  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0.005 M  $K_4[Fe(CN)_6]$ ). The obtained composite nanomaterials were studied by X-

© Толстогузов Д.С., Штин С.В., Смолякова К.Р., Жанахова А.Н., Матвеев К.В., Хасанова Г.А., Дубинина Е.И., Некорыснова Н.С., Чернуха А.С., Бежин В.К., Паладий М.А., Тарасов А.М., Галимов Д.М., Жеребцов Д.А., 2024.

ray phase analysis, transmission and scanning electron microscopy, and X-ray spectral analysis. X-ray phase analysis showed that the sample contained graphite, magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . The results of scanning electron microscopy showed that particles of crystalline phases formed agglomerates ranging in size from 0.1 to 3  $\mu\text{m}$ . Carbon composites were crushed and sifted through a 0.05 mm sieve, after which a paste for the electrode was prepared from the resulting powder with the ratios of the composite to vacuum oil (in mg): 80 : 5, 80 : 10, 80 : 15, 80 : 20, 80 : 25, 80 : 30. Then it was stirred into a homogeneous mass and stuffed into a tubular electrode with the 3 mm diameter. Based on a comparison of the impedance spectra and voltammograms, it has been shown that the ratio of the composite to oil that is optimal for the electrode performance is 80:10 (mass). A significant drift of the properties of freshly prepared pastes has been discovered, which is excluded by keeping them for a day before use. The decisive influence of a fresh surface before each measurement has been shown.

**Keywords:** glassy carbon, composite nanomaterials, composite:oil ratio, cyclic voltammetry, impedance spectrum.

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation and South Ural State University (Agreement No. 075-15-2022-1135).

**For citation:** Tolstoguzov D.S., Shtin S.V., Smolyakova K.R., Zhanakhova A.N., Matveev K.V., Khasanova G.A., Dubinina E.I., Nekorysnova N.S., Chernukha A.S., Bezhin V.K., Paladiy M.A., Tarasov A.M., Galimov D.M., Zherebtsov D.A. Optimal composition of paste composite electrodes based on glassy carbon matrix and iron oxides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):161–170. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240311

## Введение

В последние десятилетия постоянно увеличивается нагрузка на окружающую среду, в частности, на гидросферу, загрязнение которой происходит за счет попадания в водные объекты различных веществ, как органической, так и неорганической природы. Существуют множество методов обнаружения органических соединений в воде, однако электрохимический анализ имеет преимущество в низкой стоимости, высокой скорости, высокой чувствительности и компактности оборудования.

Авторами [1–4] рассматривается специфика поведения многостенных углеродных нанотрубок в пастовых электродах на связке из парафина в количестве 15–30 %, при этом присутствие нанотрубок существенно улучшает прочность и электропроводность пасты, но оптимальным стало содержание 25 % парафина в электроде.

В качестве основного компонента композитов для пастовых электродов интересен стеклоуглерод, так как он обладает высокой химической стойкостью, электропроводностью, а также это обусловлено доступностью реагентов для его синтеза [5, 6]. Экспериментально была обнаружена характерная точка на графике зависимости удельного сопротивления от соотношения наполнитель:связка, которую можно использовать в дальнейшем для диагностики в качестве показателя оптимального состава угольной пасты [7]. Авторами [8, 9] рассмотрено влияние разных сортов графита на свойства пастовых электродов, приготовленные на их основе. Электроды из углеродной пасты применяются в равновесной потенциометрии и электрохимическом инверсионном анализе с использованием как вольтамперометрического, так и потенциометрического режимов. Различные модификации углеродных паст были применены в составе биосенсоров [10]. Также известно применение силиконового масла для получения электродов [11]. Электрод из смеси графитового порошка и силиконового масла в соотношении 70:30 (масс. %) показал увеличение как анодного, так и катодного пикового тока при анализе дофамина [12]. Модифицированные диоксидом титана и коллоидным золотом электроды из угольной пасты применялись для определения парацетамола и тирозиназы [13, 14]. Исследованы электроды с содержанием 10 % цеолита, 60 % графита и 30 % минерального масла [15]. Электрод из мезопористого углерода и минерального масла в соотношении 70:30 (масс. %) по сравнению с углеродными нанотрубками и электродами из графитовой порошковой пасты показал ускоренную кинетику при анализе аскорбиновой кислоты, мочевой кислоты, ацетаминофенола (парацетамола), адреналина, дофамина и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [16].

Можно сделать вывод, значения пикового тока связано с содержанием связки (минерального или силиконового масла или парафина), с сопротивлением электрода, а модификация оксидами железа привело к улучшения качеств электродов. Целью данной работы было исследование влияния соотношения наполнителя и минерального масла на сопротивление и рабочие качества композитных электродов на основе стеклоуглерода и оксидов железа.

### Экспериментальная часть

На первом этапе синтезировали фталат железа (III) в соответствии с методикой [17–19]. Далее полученный фталат железа (III) применяли для синтеза углеродного композитного материала на основе новолачной фенолформальдегидной смолы. Для этого их смесь подвергали нагреванию до 900 °С [20–22]. В качестве образца сравнения был приготовлен стеклоуглерод по этой же схеме, но без введения фталата железа (III) [23, 24]. Подробности синтеза будут опубликованы отдельно.

Полученный композит исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100F и JEOL JSM-7001F соответственно) и рентгеноспектрального анализа с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80.

Далее рассмотрено поведение пастовых электродов с разным соотношением композит:масло, влияние электрического сопротивления на значения пикового анодного и катодного тока и потенциала на вольтамперограмме. Исследование проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе красной и желтой кровяных солей, так как на них протекает простой одноэлектродный переход  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , на котором удобно тестировать электрохимический датчик [25].

Углеродные композиты измельчали и просеивали через сито 0,05 мм, после чего из полученного порошка готовили пасту для электрода с соотношением композит : вакуумное масло (мг:мг): 80 : 5, 80 : 10, 80 : 15, 80 : 20, 80 : 25, 80 : 30. Затем перемешивали до однородной массы и набивали в трубчатый электрод диаметром 3 мм (рис. 1). Корпус электрода изготовлен из полипропилена, а плотно вставленный в него стержень диаметром 3 мм – из нержавеющей стали.



Рис. 1. Трубчатый электрод в сборе

Для электрохимического исследования использовался потенциостат-гальваностат Р-150Х. Электрохимическая ячейка подключалась по трёхэлектродной схеме. При этом противозлектродом являлся стеклоуглеродный стакан, а электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод, параметры съёмки: от –0,4 до +0,8 В, скорость развертки – 50 мВ/с, количество циклов 1. Вольтамперограммы снимались в модельном водном растворе: 0,1 М КСl, 0,005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,005 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Электрическое сопротивление измерялось на потенциостате Р-45Х с приставкой для проведения спектроскопии импеданса. Для измерений использовался водный раствор: 0,1 М КСl, 0,005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,005 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Параметры съёмки: частота от 50 кГц до 1 Гц, постоянное токовое смещение 0 В, скорость развертки 50 мВ/с. По результатам исследования были найдены значения активного и реактивного сопротивления, построены годографы Найквиста. Важным критерием выбора материала была также консистенция смеси твердое : масло и её способность удерживаться в трубчатом электроде.

### Результаты и обсуждение

Дифрактограмма полученного композита приведена на рис. 2. Рентгенофазовый анализ позволил заключить, что образец содержит графит, магнетит  $Fe_3O_4$ , цементит  $Fe_3C$  и железо Fe

в количествах, указанных в табл. 1. По результатам анализа основной кристаллической железо-содержащей фазой являлось элементарное Fe. Общее содержание Fe в композите определено методом сжигания гравиметрически и составляло 5,3 %.

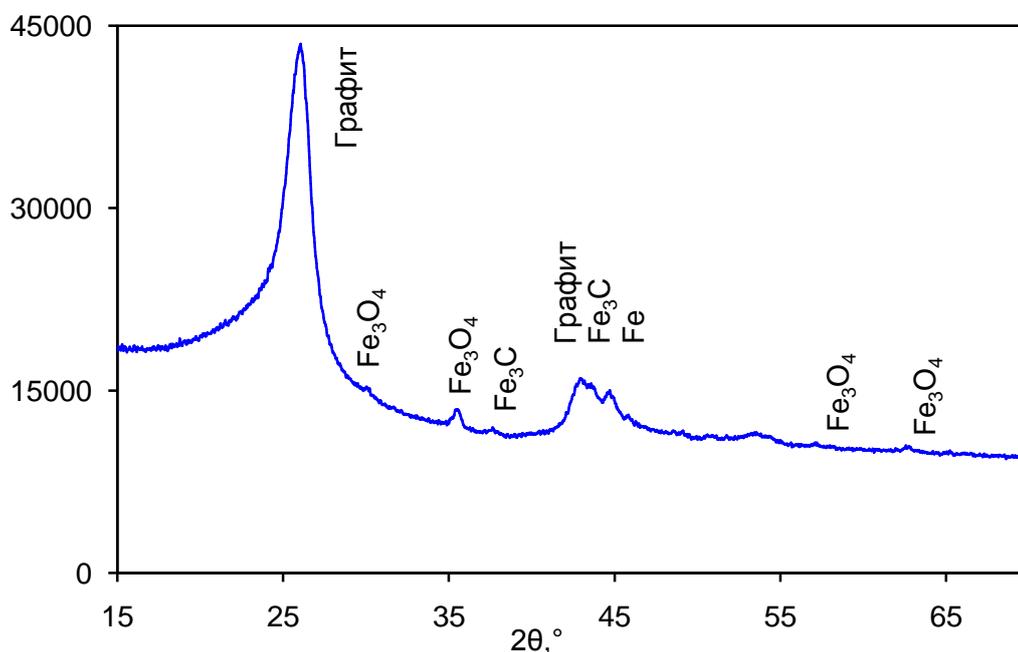


Рис. 2. Дифрактограмма композита

Таблица 1  
Фазовый состав композита, масс. %

Графит	85
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,66
Fe <sub>3</sub> C	0,04
Fe	4,6
Стеклоуглерод	10

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы кристаллических фаз образуют агломераты размером от 0,1 до 3 мкм (рис. 3а, б). Просвечивающая электронная микроскопия выявляет частицы, содержащие железо, размером 15–30 нм, причем эти частицы окружены хорошо упорядоченными слоями графита толщиной 10–20 нм (рис. 3в).

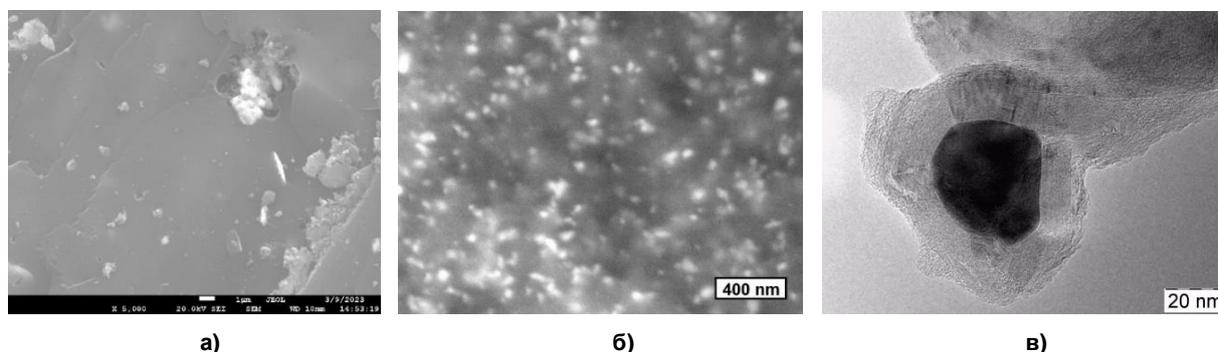


Рис. 3. Морфология образца по данным электронной микроскопии: сканирующей во вторичных (а) и отраженных (б) электронах, просвечивающей электронной микроскопии (в)

На рис. 4 показана модель распределения масла между зёрнами композита. При увеличении соотношения масла к композиту увеличиваются расстояния между отдельными зёрнами. Необ-

ходимо добавить, что часть масла сорбируется на зёрнах, а остальное количество находится в промежутках между зёрнами.

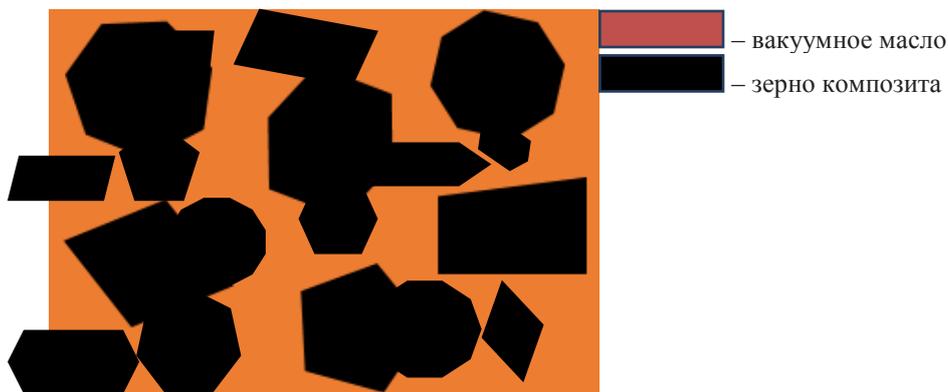


Рис. 4. Схема распределения масла между зёрнами

Методом циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 50 мВ/с были получены вольтамперограммы материалов с разным содержанием масла (рис. 5). Токи пиков окисления и восстановления пары  $Fe^{+2/+3}$  возрастают с ростом скорости сканирования, что является следствием диффузионного режима процесса.

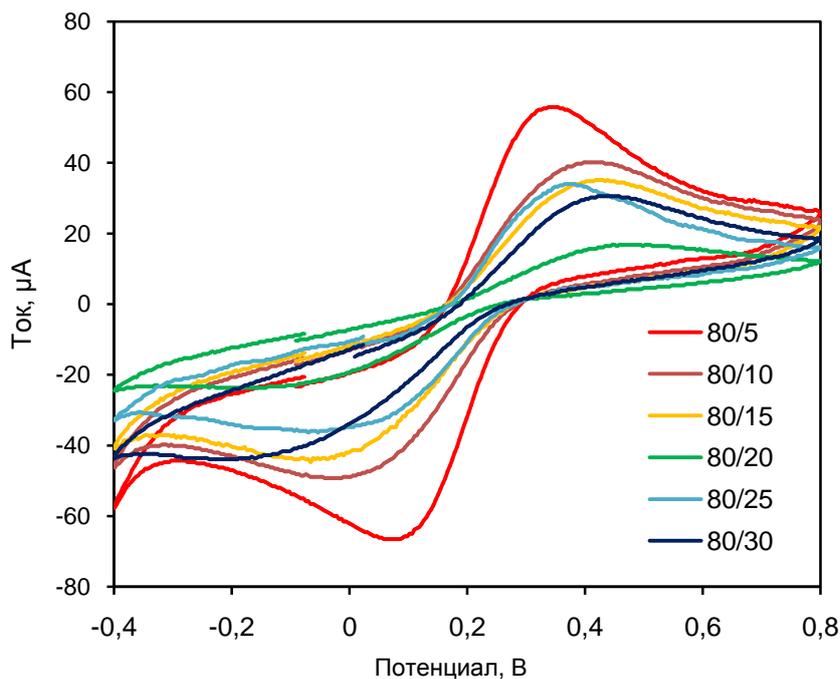


Рис. 5. Вольтамперограммы образцов в растворе  $Fe^{+2/+3}$ .  
Числа обозначают соотношение твердое : масло

Из вольтамперограмм видно, что с ростом соотношения твердое : масло происходит рост пиковых токов и снижение разности потенциалов. По результатам вольтамперометрии были получены зависимости пиковых значений величин от содержания масла (рис. 6, 7).

Как можно заметить, при увеличении содержания масла в смеси происходит уменьшение катодного и анодного токов. При увеличении содержания масла в композите величина отклика снижается. Это значит, что при попытке обнаружить малые примеси веществ в растворе электрод может быть нечувствителен и вещество не будет обнаружено. Наибольшие значения пиковых токов были у смесей 80 : 5 и 80 : 10.

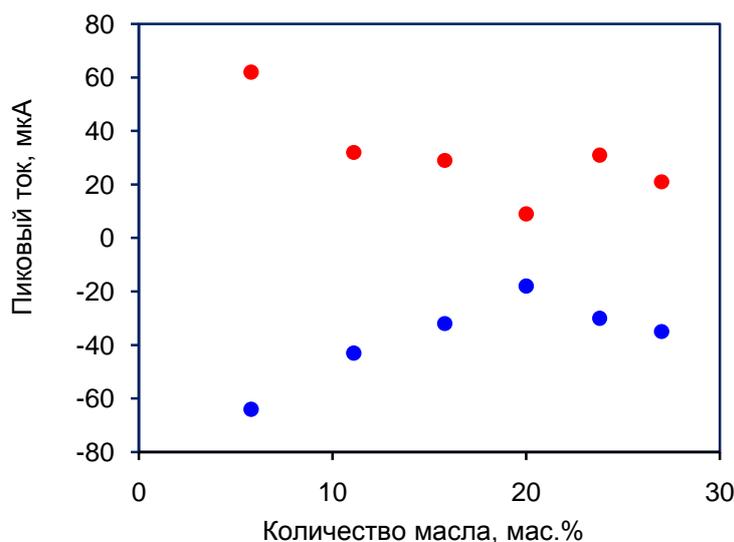


Рис. 6. Зависимость значений пикового тока от количества масла в смеси

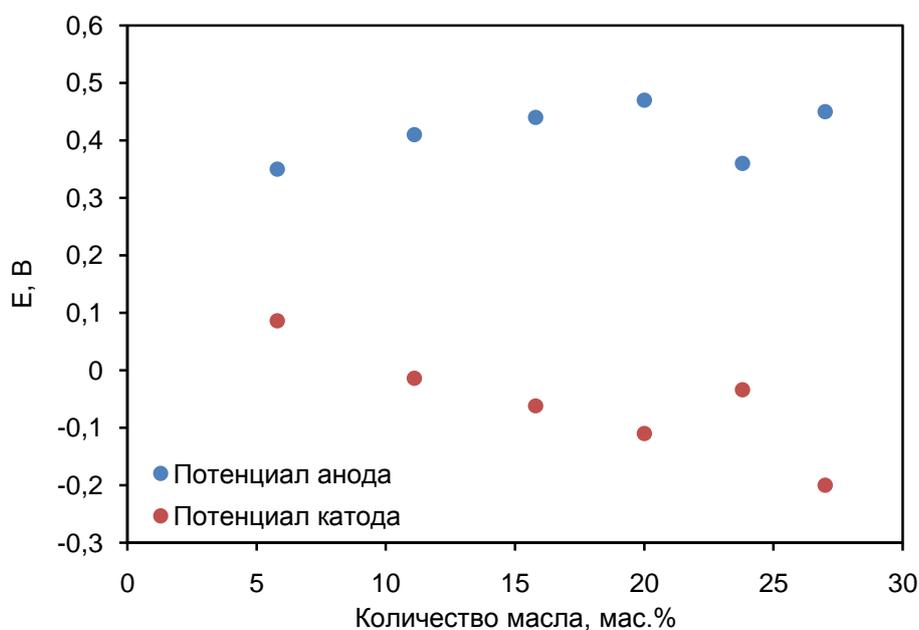


Рис. 7. Зависимость пикового анодного и катодного потенциала от количества масла в смеси

Из рис. 7 следует, что при увеличении количества масла в смеси происходит увеличение пикового потенциала окисления. Для сравнения: при стандартных условиях электродный потенциал реакции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  составляет 0,36 В [26]. Из полученных материалов по данному критерию подходящими оказались смеси 80 : 5 (0,35 В), 80 : 10 (0,41 В) и 80 : 25 (0,36 В). Существенные отклонения от справочного значения могут означать, что происходят побочные процессы, которые могут оказывать влияние на определение аналитов в воде электрохимическими методами.

Разность потенциалов окисления и восстановления увеличивается при увеличении содержания масла в смеси. Данная величина характеризует обратимость окислительно-восстановительного процесса превращения желтой кровяной соли в красную. Чем меньше это значение, тем более обратимо происходит процесс, т. е. электрод не оказывает влияния на проте-

кающие электрохимические процессы, является инертным к ним. В данном случае наименьшее значение имеют смеси 80:5 (0,26 В) и 80:10 (0,42В).

Из полученных диаграмм Найквиста для смесей (рис. 8) видно, что с увеличением содержания масла в смеси увеличиваются действительная и мнимая составляющая сопротивления (табл. 2). Мнимая составляющая сопротивления (реактивное сопротивление,  $R_{\text{реакт}}$ ) определялась по экстремуму в верхней точке, значения  $\Delta R_{\text{актив}}$  (разность активных сопротивлений) определялись по разнице между начальной и конечной точками действительного сопротивления, определяющихся по крайним точкам диаграммы. Также в табл. 2 указаны сопротивления электродов, определённые по мультиметру.

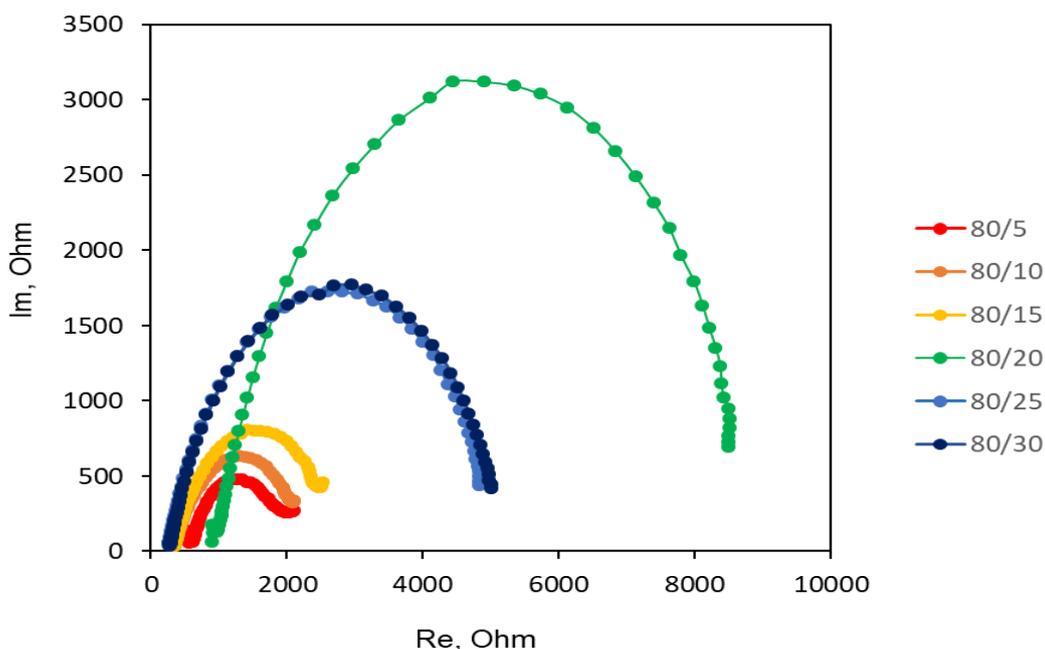


Рис. 8. Диаграммы Найквиста для пастовых электродов.  
Числа обозначают соотношение твердое:масло

Таблица 2

Показатели комплексного сопротивления композита

Соотношение композит:масло (масс.)	Сопротивление, Ом	Импеданс, Ом	
		$\Delta R_{\text{актив}}$	$R_{\text{реакт}}$
80–5	1500	1541	476
80–10	60	1771	629
80–15	25	2185	804
80–20	1500	7614	3119
80–25	30	4565	1724
80–30	40	4730	1768

Исходя из полученных результатов спектроскопии импеданса, можно сделать вывод, что малыми значениями сопротивления обладали смеси 80 : 5 и 80 : 10. С дальнейшим увеличением содержания масла наблюдается пропорциональный рост сопротивления. Исключением является смесь 80 : 20, которая обладает наибольшим сопротивлением. Это отразилось и в наименьшем значении пиковых токов (см. рис. 6). Вероятно, при приготовлении данного электрода в пасту попал воздушный пузырь, резко увеличивший сопротивление. Можно установить высокую корреляцию между активным сопротивлением и токами в растворе  $\text{Fe}^{+2/+3}$  (рис. 9). Измерять сопротивления композита мультиметром не имеет большого значения, так как не наблюдается зависимости между количеством масла и значением измеренного сопротивления.

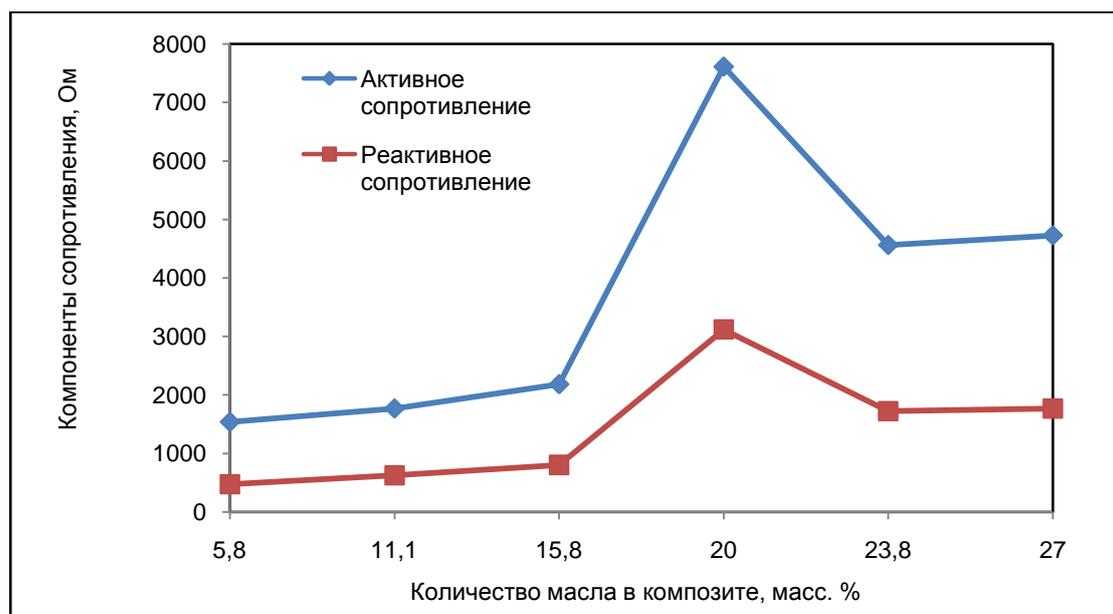


Рис. 9. Зависимость токов окисления и восстановления в растворе  $Fe^{+2/+3}$  от активного и реактивного сопротивления электрода

Ещё один показатель для работы электрода – это консистенция получающейся электродной массы. При повышении содержания масла повышается текучесть массы. Масса 80 : 5 представляет собой почти сыпучий порошковый материал, не способный при набивке формы удерживаться в ней. По данному показателю наиболее подходящий электрод имеет отношение 80 : 10.

### Заключение

В работе был исследован стеклоуглеродный композитный материал, содержащий Fe,  $Fe_3O_4$  и  $Fe_3C$ . Общее содержание Fe в композите составляло 5,3 масс. %. Для выбора наиболее чувствительных и технологичных смесей с разным содержанием масла проводился анализ их электрохимического поведения в смеси красной и желтой кровяной соли, а также построены их диаграммы Найквиста. Были сравнены такие критерии, как значения пикового тока и пикового потенциала, величина сопротивления по спектроскопии импеданса, и такой показатель, как консистенция смеси. Из всех изученных смесей по данным критериям наиболее подходящей оказалась смесь 80 : 10. Данная смесь по критериям сопротивления и тока незначительно отличалась в худшую сторону от смеси 80 : 5, но по критерию консистенции она качественно превосходила ее. Таким образом, опробованы критерии для подбора пастовых электродов и найдено оптимальное соотношение твердое : масло для предложенного композитного материала. Низкое активное сопротивление является важным параметром при выборе пастового электрода. Причем измерять сопротивление, как один из важных показателей качества смесей, необходимо с помощью спектроскопии импеданса.

### Список источников

1. Prause M., Schulz H. J., Wagler D. // *Acta biotechnologica*. 1984. V. 4, No. 2. P. 143. DOI: 10.1002/abio.370040210
2. Ashrafi A., Jokar M., Nafchi A.M. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. V. 108. P. 444. DOI: 10.3390/molecules24122215
3. Moscone D., D'Ottavi D., Compagnone D., Palleschi G., Amine A. // *Analytical Chemistry*. 2001. V. 73, No. 11. P. 2529. DOI: 10.1021/ac001245x
4. Shahrokhian S., Fotouhi L. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V. 123, No. 2. P. 942. DOI: 10.1016/j.snb.2006.10.053
5. Yamada S., Sato H. // *Nature*. 1962. V. 193, No. 4812. P. 261. DOI: 10.1038/193261b0
6. Sharma S. // *Materials*. 2018. V. 11, No. 10. P. 1857. DOI: 10.3390/ma11101857

7. Mikysek T., Švancara I., Kalcher K. et al. // Analytical chemistry. 2009. V. 81, No. 15. P. 6327. DOI: 10.1021/ac9004937
8. Švancara I., Hvizdalová M., Vytřas K., Kalcher K., Novotný R. // Electroanalysis. 1996. V. 8, No. 1. P. 61. DOI: 10.1002/elan.1140080113
9. Vytřas K., Švancara I., Metelka R. // Journal of the Serbian Chemical society. 2009. V. 74, No. 10. P. 1021. DOI: 10.2298/JSC0910021V
10. Švancara I., Zima J., Schachl K. // Scientific papers of the University of Pardubice. Series A, Faculty of Chemical technology. 4 (1998). 1999.
11. Švancara I., Schachl K. The testing of unmodified carbon paste electrodes // Chemické listy. 1999. V. 93, No. 8.
12. Chandra U., Swamy B.E.K., Gilbert O., Pandurangachar M., Sherigara B.S. // International Journal of Electrochemical Science. 2009. V. 4, No. 10. P. 1479.
13. Walcarius A., Mariaulle P., Lamberts L. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2003. V. 7. P. 671. DOI: 10.1007/s10008-003-0369-9
14. Koç Y., Morali U., Erol S., Avci H. // Turkish Journal of Chemistry. 2021. V. 45, No. 6. P. 1895. DOI: 10.3906/kim-2105-55
15. Liu S., Yu J., Ju H. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003. V. 540. P. 61. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01276-7
16. Zhu L., Tian C., Zhu D. et al. // Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis. 2008. V. 20, No. 10. P. 1128. DOI: 10.1002/elan.200704162
17. Dekanski A., Stevanović J., Stevanović R. et al. // Carbon. 2001. V. 39, No. 8. P. 1195. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00228-1
18. Shigemitsu T., Matsumoto G., Tsukahara S. Electrical properties of glassy-carbon electrodes // Medical and Biological Engineering and Computing. 1979. V. 17. P. 465. DOI: 10.1007/bf02447059
19. Afkhami A., Shirzadmehr A., Madrakian T. et al. // Talanta. 2015. V. 131. P. 548. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.004
20. Manjunatha K.G., Kumara Swamy B.E., Madhuchandra H.D. et al. // Chemical Data Collections. 2021. V. 31. P. 100604. DOI: 10.1016/j.cdc.2020.100604
21. Способ получения фталата железа (II): пат. 2357950 Рос. Федерация № 2007133627/04; заявл. 07.09.2007; опубл. 10.06.2009.
22. Bobtelsky M., Bar-Gadda I. // Analytica Chimica Acta. 1953. V. 9. P. 446. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)80798-4
23. Mikysek T., Stoes M., Jovanovski V. et al. // Sensing in electroanalysis. 2011. V. 6. P. 157.
24. Mikysek T., Stočes M., Švancara I. et al. // RSC advances. 2012. V. 2, No. 9. P. 3684. DOI: 10.1039/C2RA20202F
25. Švancara I., Vytřas K., Barek J., Zima J. // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2001. V. 31, No. 4. P. 311. DOI: 10.1080/20014091076785
26. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.

**Толстогузов Дмитрий Сергеевич** – аспирант, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, младший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tolstoguzov.dim@yandex.ru

**Штин Светлана Валентиновна** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, доцент кафедры «Материаловедение и физико-химии материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: shtinsv@susu.ru

**Смолякова Ксения Романовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ka\_satka@inbox.ru

**Жанахова Анастасия Николаевна** – инженер кафедры «Экология и химическая технология», инженер лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: neudachina.a@yandex.ru.

**Матвеев Константин Витальевич** – лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: konstmatv2003@gmail.ru

**Хасанова Гузель Айнуровна** – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: guzelhasanova@gambler.ru

**Дубинина Евгения Игоревна** – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: evaigorevna17@mail.ru

**Некорыснова Надежда Сергеевна** – студент кафедры «Экология и химическая технология», лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: nadin5004@mail.ru.

**Чернуха Александр Сергеевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Материаловедения и физико-химии материалов», доцент кафедры «Экология и химическая технология», научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: chernukhaas@susu.ru

**Бежин Владислав Константинович** – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: pek589@gmail.com

**Паладий Мария Алексеевна** – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: 3217234m@gmail.com.

**Тарасов Артём Михайлович** – студент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tarasov\_a02@mail.ru.

**Галимов Дамир Муратович** – инженер кафедры «Экология и химическая технология», научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», научный сотрудник УНИД, лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: galimovdm@susu.ru.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, старший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации. Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

*Статья поступила в редакцию 16 апреля 2024 г.*

*The article was submitted 16 April 2024.*

## НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ РАССЕЙВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ ЗАСТРОЙКИ

С.Г. Ницкая<sup>1✉</sup>, А.В. Геренштейн<sup>1</sup>, Д.А. Дрозин<sup>1</sup>, А.А. Замышляева<sup>1</sup>,  
С.М. Елсаков<sup>1</sup>, В.А. Сурин<sup>1</sup>, Т.Ю. Оленчикова<sup>1</sup>, А.П. Басманов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> ООО «ММК-Информсервис», г. Магнитогорск, Россия

✉ nitckaiasg@susu.ru

**Аннотация.** Состояние атмосферного воздуха городских территорий в настоящее время является проблемной ситуацией. Оценка характеристик воздушной атмосферы мегаполисов и промышленных агломераций предполагает определение и контроль текущего состояния, а также прогнозирование величины приземных концентраций загрязняющих веществ на ближайшую перспективу. Решение этих вопросов возможно на основе математического моделирования процессов переноса загрязнений в воздушной среде. В настоящее время разработано значительное количество математических моделей и программных комплексов различной степени сложности, отражающих распространение загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Разработанные математические модели рассеивания загрязнений в атмосфере мегаполисов не всегда отражают быстрое изменение состояния воздушной среды в случае возникновения неблагоприятных метеорологических условий. Обеспечение нормативных требований качества воздушной среды жилых районов при разработке математических программных моделей переноса примесей предполагает учет всех источников выбросов загрязняющих веществ на территории населенных мест, а также особенностей градостроительной архитектуры и климатических условий. Применение прогностических моделей дает возможность своевременного регулирования степени загрязнения воздушного бассейна города. Представлены подходы к математическому моделированию пространственного распространения загрязняющих веществ в воздушной среде мегаполисов. Рассмотрены модели рассеивания вредных веществ в ограниченном пространстве улиц, отражены основные факторы, учитываемые при разработке алгоритмов перемещения загрязненных воздушных масс. Отмечено влияние геометрических форм строений и подстилающей поверхности территорий жилой застройки. Приведены результаты экспериментальных исследований, отмечающие воспроизводимость и удовлетворительную сходимость выявленных закономерностей процессов загрязнения воздушной атмосферы и теоретических расчетов.

**Ключевые слова:** атмосферный воздух, городская среда, загрязнение воздуха, распространение загрязняющих веществ, моделирование

**Для цитирования:** Некоторые подходы к моделированию рассеивания загрязняющих веществ в условиях городской застройки / С.Г. Ницкая, А.В. Геренштейн, Д.А. Дрозин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 171–181. DOI: 10.14529/chem240312

## SOME APPROACHES TO MODELING THE DISPERSION OF POLLUTANTS IN URBAN DEVELOPMENT

S.G. Nitskaya<sup>1✉</sup>, A.V. Herreinstein<sup>1</sup>, D.A. Drozin<sup>1</sup>, A.A. Zamyshlyeva<sup>1</sup>,  
S.M. Elsakov<sup>1</sup>, V.A. Surin<sup>1</sup>, T.Y. Olenchikova<sup>1</sup>, A.P. Basmanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> LLC MMK-Informservice, Magnitogorsk, Russia

✉ nitckaiasg@susu.ru

**Abstract.** The state of atmospheric air in urban areas is currently a problem. The assessment of the atmospheric characteristics of megacities and industrial agglomerations involves determination and control of the current state, as well as forecasting the magnitude of surface concentrations of pollutants in the near future. The solution of these issues is possible on the basis of mathematical modeling of pollution transfer processes in the ambient air. Currently, a significant number of mathematical models and software complexes of varying degrees of complexity have been developed, reflecting the spread of pollutants in the atmospheric air. The developed mathematical models of the dispersion of pollutants in the atmosphere of megacities do not always reflect the rapid change in the state of the ambient air in the case of adverse meteorological conditions. Ensuring regulatory requirements for the air quality of residential areas in the development of mathematical software models for transfer of impurities involves taking into account all sources of pollutant emissions in populated areas, as well as features of urban architecture and climatic conditions. The use of predictive models makes it possible to timely regulate the degree of pollution of the city air basin. Approaches to mathematical modeling of spatial distribution of pollutants in the ambient air of megacities have been presented. The models of dispersion of harmful substances in a limited space of streets have been considered, the main factors necessary in the development of algorithms for the movement of polluted air masses have been reflected. The influence of geometric shapes of buildings and the underlying surface of residential areas has been noted. The results of experimental studies are presented, which include the reproducibility and satisfactory convergence of the revealed patterns of air pollution processes and theoretical calculations.

**Keywords:** atmospheric air, urban environment, air pollution, pollutant dispersion, modeling

**For citation:** Nitskaya S.G., Herreinstein A.V., Drozin D.A., Zamyshlyeva A.A., Elsakov S.M., Surin V.A., Olenchikova T.Y., Basmanov A.P. Some approaches to modeling the dispersion of pollutants in urban development. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):171–181. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240312

Развитие мегаполисов сопровождается трансформацией естественных ландшафтов, сопутствующим фактором преобразований является загрязнение объектов окружающей среды. Качество атмосферного воздуха городских районов представляет актуальную проблему на данный момент времени. При оценке состояния воздушной среды рациональным подходом является математическое моделирование процессов рассеивания в воздухе загрязняющих веществ с последующим анализом поведения примесей и разработка практических подходов к решению вопросов охраны атмосферы.

Распространение вредных веществ определяется гидрометеорологическими условиями, рельефом местности, трансформацией веществ за счет физико-химических превращений, взаимодействием с подстилающей поверхностью, также следует учитывать региональные природные, антропогенные и климатические особенности территории.

Математическое моделирование рассеивания примесей в атмосферном воздухе в условиях городской застройки требует комплексного учета многих факторов, влияющих на качество атмосферы, таких как геометрические формы зданий и сооружений, планировочные решения, зеленые зоны и водные объекты. Каждый показатель характеризуется специфическими особенностями, что приводит к необходимости использования для их учета разных математических моделей и баз данных [1].

Существующие математические модели не всегда могут быть использованы для оперативного прогноза уровня загрязнения, так как не учитывают быстрое изменение ряда факторов в условиях городской застройки, в том числе метеорологических.

Прогнозирование распределения загрязняющих веществ в районе улиц, вокруг зданий и сооружений является одним из направлений исследований в области контроля качества атмосферного воздуха. Расчет обтекания ветровым потоком необходим для определения ветровых нагрузок на конструкции здания, учета влияния ветра на воздухообмен помещений, концентрацию загрязняющих веществ в воздухе на территории городов. Информация о распределении ветровых нагрузок на сооружениях может быть получена с помощью методов физического (в аэродинамических трубах) или математического (компьютерного) моделирования.

Использование методов математического моделирования позволит детально проанализировать скоростные, температурные поля, поля давлений и концентраций веществ в области изучаемого физического процесса и явления. Проведение экспериментов в аэродинамических трубах в комбинации с численными расчетами является способом определения объективности разработанных математических моделей.

Особенность городской среды отражается в значительной площади искусственных воздухо- непроницаемых поверхностей (асфальт, бетон и т. п.), что влияет на распространение загрязняющих веществ в атмосфере. Факторы, определяющие рассеивание загрязняющих веществ и качество атмосферного воздуха, включают параметры городской территории (этажность и геометрия застройки; ширина и длина, ориентация улиц; площадь озелененной территории), а также положение источника загрязнения относительно зданий различной этажности.

Создание условий аэрации, влияющей на условия рассеивания загрязняющих веществ и естественную вентиляцию в городской застройке, является одной из задач градостроительства и изучается исследователями в области архитектуры и строительства [2–5].

Одним из направлений изучения рассеивания загрязняющих веществ является использование математических моделей для прогнозирования распределения воздушных потоков и загрязнений для городов в условиях плотной застройки улиц.

Для моделирования распределения загрязняющих веществ в конфигурациях потоков ближнего поля авторы применили вычислительный гидродинамический метод CFD (rCFD) [6].

Предложена версия rCFD, в которой область разбивается на участки (острова) с сигнатурами потоков воздуха. Это вводит пространственную композицию доменов, зависящую от локального выделения особенностей потока.

Представлен анализ существующих моделей рассеивания, показаны достоинства и недостатки каждой из них. Отмечено, что при CFD-моделировании городских потоков не могут быть решены мелкомасштабные особенности потока, но их влияние может быть смоделировано с помощью соответствующей модели турбулентности (модели Навье – Стокса, усредненные по Рейнольдсу (RANS), или модели моделирования больших вихрей (LES)). Представлена характеристика применяемых моделей:

1. RANS основаны на усреднении турбулентных флуктуаций по времени независимо от их пространственного масштаба. Вычислительно менее затратны, чем LES, но имеют меньшую прогностическую способность.

2. LES разрешают крупномасштабные турбулентные флуктуации, моделируя пространственно малые масштабы с помощью подсеточной модели. Используются при исследованиях рассеивания загрязняющих веществ в ближней зоне населенных пунктов.

Повышение вычислительной эффективности LES без значительной потери точности можно рассматривать как основное требование и задачу для более широкого применения LES в моделировании рассеивания загрязняющих веществ в ближней зоне.

Основные этапы можно резюмировать следующим образом:

- 1) усредненное по времени поле флуктуации завихренности пространственно сглаживается, чтобы не получить слишком маленькие острова;
- 2) определяются оставшиеся локальные максимумы;
- 3) от максимумов расширяются отдельные острова в сторону соседних.

Далее строится рекуррентная матрица для каждого из субдоменов, определяются рекуррентные пути, приводящие к меняющимся во времени коммуникационным сетям (схемы сдвига между клетками) для каждого острова.

Все функциональные возможности подхода rCFD на основе острова были реализованы в рамках ANSYS Fluent V19.2 с помощью функций, определяемых пользователем.

Представлены результаты тестирования разработанного метода rCFD на базе островов на двух примерах:

1. Два близко стоящих здания кубической формы. В этом случае rCFD-моделирование хорошо согласуется с соответствующими результатами CFD-моделирования на основе LES. Модели rCFD на основе островных данных обладают улучшенными прогностическими возможностями, моделирование выполняется примерно в тысячу раз быстрее.

2. Условия реальной городской среды. В этом случае моделирование rCFD на основе островов осуществимо на сетке из 10 миллионов ячеек, проводится примерно в 5 тысяч раз быстрее и показывает приемлемые результаты (прогнозы хорошо согласуются с соответствующими результатами эталонного CFD-моделирования на основе LES).

Результаты демонстрируют, что рассеивание загрязняющих веществ в ближнем поле сложной городской среды может быть эффективно смоделировано с помощью метода rCFD, базирующегося на островах. Существующие количественные расхождения могут быть связаны с недооценкой локального накопления загрязнений в области рециркуляции здания, расположенного далее по движению воздуха.

Совершенствование моделей рекуррентного CFD (rCFD) метода, применение для моделирования распределения загрязняющих веществ в атмосфере городской застройки отражены в работах [7–9].

Многие авторы, характеризуя математические методы, делают основной упор на уравнения, описывающие движение воздуха и переноса загрязняющих частиц. Однако решающую роль при этом оказывают, как бы странным это не казалось, краевые условия на границе области распространения выбросов (об этом зачастую не упоминается), а также краевые условия на стенках и крышах зданий и численные методы, реализующие эти особенности.

При этом стоит отметить, что уравнения с частными производными (например, уравнения гидродинамики) – это асимптотика конечноразностных методов. Поэтому излишнее измельчение, равно как и огрубление вычислительной сетки, скажется отрицательно на результатах вычислений по сравнению с экспериментальными наблюдениями.

Как упоминалось выше, требуется правильно учитывать краевые условия на стенках зданий (причем узлы сетки не обязаны находиться на стенках и крышах зданий), дабы эти условия обеспечивали непроницаемость этих самых стенок. Для этого надо внутри здания организовать искусственный (фиктивный) поток, чтобы при его взаимодействии с внешним (вне здания) потоком обеспечить эту непроницаемость. Кроме этого, надо учесть, что выделенная область вычислительной сетки не имеет физических границ (стенок, непроницаемых поверхностей), поэтому надо обойти трудности при описании краевых условий на таких фиктивных границах, ибо изменчивость потока при этом определяется заданием изменчивых краевых условий.

В материалах [10] представлен анализ методов рассеивания загрязняющих веществ в условиях градостроительной структуры. Отмечено, что на движение воздушных масс и диффузию загрязняющих веществ влияют высота зданий, форма крыши и геометрия уличного пространства. Численно исследован ветровой поток и рассеивание загрязняющих веществ в условиях узких городских улиц (в каньоне) с разным процентным соотношением открытых и закрытых окон, скоростью ветра и формой крыш зданий.

Эксперимент проводился в аэродинамической трубе Метеорологического института Гамбургского университета. Расчетная область состояла из уличного каньона, в котором располагаются здания с крышами различной формы (плоская и наклонная, подветренная и наветренная стороны), разным количеством открытых окон и линейным источником загрязнения в центре. Задаются профили скорости ветра, условия безградиентности. В верхней части рассматриваемого слоя применяется граничное условие симметрии. Загрязняющие вещества поступают с постоянным объемным расходом из линейного источника, твердые поверхности в уличном каньоне с противоскользким покрытием. Усредненный по Рейнольдсу показатель Навье – Стокса для по-

тока жидкости и принципов переноса используется для описания воздушного потока и рассеивания загрязняющих веществ в уличных каньонах при различном проценте открывания окон (WOP), скорости ветра и форме крыши в терминах уравнений непрерывности, импульса и переноса. Уравнения для турбулентной кинетической энергии и скорости турбулентного рассеивания решаются по стандартной схеме  $k-\epsilon$ . Предполагается, что поток ветра в уличном каньоне несжимаемый и турбулентный, а плотности воздуха и загрязняющих веществ постоянны.

Отмечено влияние формы крыши на характеристики ветрового потока, особенно при ветре, дующем поперек уличного каньона. Показано, что для всех типов форм крыш зданий с увеличением степени открытия окон концентрация загрязняющих веществ постепенно уменьшается, независимо от места расположения. В реальном городском уличном каньоне степень открытия окон оказывает положительное влияние на удаление загрязняющих веществ, распределенных по верхним сторонам подветренной и наветренной стены.

Разработана численная модель, основанная на вычислительной системе с открытым исходным кодом, обсуждены различные модели турбулентности и переноса загрязнений. Приводятся (для несжимаемой жидкости при скоростях стационарного ветра 5–15 м/с изменение плотности воздуха относительно стандартной меньше 2 %) уравнения неразрывности, движения, турбулентности и переноса, необходимые в любой внутренней точке области, однако граничных условий (кроме земли) нет.

В большинстве случаев визуализация и подтверждение разработанных моделей осуществляется проведением опытов в аэродинамической трубе. Эксперименты в аэродинамической трубе, как отмечают многие исследователи, позволили уточнить развитие процессов рассеивания загрязняющих веществ при различных формах крыш зданий и геометрии улиц городской застройки [11–13].

Территория городов, как правило, представляет собой пространство повторяющихся линейных сооружений с различной геометрией, ограниченных двумя близко стоящими вертикальными рядами зданий с незначительной воздухопроницаемостью.

Следует отметить исследования, направленные на изучение взаимосвязи между отработанными газами транспортных потоков, геометрическими параметрами придорожных зданий и крыш, а также древесной растительностью на состояние атмосферного воздуха улиц в городской черте. Так, в работе [14] с использованием CFD было выполнено численное моделирование переноса загрязнений воздуха в атмосферном турбулентном пограничном слое для улицы с придорожными зданиями трех типичных форм крыш: плоская, треугольная и круглая. Рассмотрены варианты расположения на улице зеленого покрова в виде деревьев и без растительности. Исследуются средние характеристики течения, распределение турбулентной кинетической энергии (ТКЕ) и концентрации загрязнения воздуха.

Установлено, что концентрация загрязнения воздуха в значительной степени зависит от характера потока и распределения ТКЕ, а крыша треугольной формы может привести к снижению содержания загрязняющих веществ. Наличие придорожных деревьев способствует уменьшению загрязнения воздушной атмосферы, но эффект ниже, чем от геометрии крыши.

Показано, что более высокие уровни загрязняющих веществ на дорогах связаны с уменьшением естественной вентиляции в более узком пространстве. При различных конструкциях придорожных зданий различие в форме крыш изменит естественную вентиляцию улиц и степень переноса загрязняющих веществ.

Исследовано рассеивание загрязняющих веществ от транспортных средств с использованием CFD, рассматривались изотермические и несжимаемые потоки жидкости. Представлены управляющие уравнения для сохранения массы и импульса. Загрязнение воздуха выхлопными газами автомобиля рассматривается как пассивный скаляр. Рассмотрено уравнение переноса скалярной концентрации.

Все уравнения дискретизируются по схеме второго порядка, связь давления и скорости решается с помощью алгоритма SIMPLE. Посадка деревьев моделируется в виде двух прямоугольных ящиков. Зона посадки деревьев считается пористой областью, так как поток воздуха может проходить через крону дерева. Представлены уравнения моделирования растительности.

Показано, что все средние потоки для разных случаев похожи. Небольшая область рециркуляции наблюдается с наветренной стороны первого авангардного здания у земли. Существуют

область рециркуляции в ущелье улицы и длинная область низкой скорости за последним зданием. Отмечено, что крыша треугольной формы может активизировать разделение потока вблизи крыши, а для круглой и треугольной крыш модели среднего потока похожи.

Вариант зданий с треугольной формой крыш и деревьями по обе стороны уличного каньона показал минимальную концентрацию загрязняющих веществ в уличных каньонах.

В исследованиях, посвященных совместному влиянию формы крыши и положения источника загрязнения относительно зданий на перенос загрязняющих веществ между улицами и трехмерным городским массивом, отмечается, что форма крыши, асимметричная конфигурация высоты зданий и расположение источника загрязнения оказывают решающее влияние на турбулентный перенос загрязняющих веществ [15, 16].

В работе [17] представлены результаты исследования рассеивания загрязняющих веществ, поступающих из источников, расположенных на разных позициях около высотного здания. Разработана программа, предназначенная для моделирования поля ветрового потока и рассеивания загрязняющих веществ, которая подтверждена результатами исследований в аэродинамической трубе.

Модель была использована для исследования распространения загрязняющих веществ вокруг высотного здания прямоугольной формы при различном азимутальном расположении источника выбросов. В результате численного моделирования определены концентрации загрязняющих веществ на разных фасадах и уровнях здания, проанализированы связи с полем ветровых потоков.

Рассматривались граничные условия турбулентного течения в пограничном слое атмосферы. Он должен быть горизонтально однородным как вверх, так и вниз по движению воздуха, что означает согласованность характеристик течения на разных участках вдоль ветрового потока. Данное условие достигнуто за счет совместной калибровки функций стенки и сетки пограничного слоя (модель  $k-\varepsilon$  была улучшена с помощью пользовательской модели). Сравнительный анализ показал достоверность численной модели.

Отмечается, что концентрация загрязняющих веществ  $k_s$  на здании уменьшается с увеличением расстояния от источника загрязнения. Распределение концентрации в зависимости от расстояния и сегмента расположения источника усложняется (при сочетании  $\gamma$  и  $\theta$ ). На наветренной стороне максимальная величина  $k_s$  наблюдалась при  $\theta \cong 0^\circ$  (резко уменьшалась с увеличением  $\theta$ ), а на боковой и подветренной сторонах – при  $\theta \approx 0^\circ$  и  $\theta \approx 180^\circ$ .

Эти особенности связаны с полем ветрового потока вблизи здания, так как максимальный уровень  $k_s$  на подветренной стороне – следствие образования значительного рециркуляционного потока.

Показано, что загрязняющие вещества, выбрасываемые из источника на поверхности земли, накапливаются на нижних уровнях высотного здания и уменьшаются с увеличением высоты, на торцах вертикальное распределение  $k_s$  определяется восходящими потоками вблизи грани стены.

Значения концентрации загрязняющего вещества  $k_s$  на разных фасадах зданий, полученные на основе CFD-моделирования и предложенной математической модели, хорошо соотносятся для всего диапазона положения источника загрязнения. Возможность применения модели для зданий с более сложными формами проиллюстрированы на примере здания крестообразной формы. На основе смоделированных данных разработана математическая модель оценки общей концентрации загрязняющих веществ на стенах и торцах здания с учетом выбросов загрязняющих веществ из разных секторов расположения источника вокруг здания.

Прогнозирование рассеивания загрязняющих веществ в городском пространстве отражено в работах [18–23].

Параметры воздушной среды влияют на эффективность естественной вентиляции, распределение температуры, качество воздуха, теплопередачу и другие факторы, связанные с городским и сельским строительством, архитектурой зданий, расположением зданий и улиц. Скорость движения воздуха имеет большое значение для пассивного охлаждения зданий и особенно для строений с естественной вентиляцией. Определенное расположение малоэтажных зданий в сельской местности может действовать как ветрозащита, снижать потери тепла в зимние месяцы за счет уменьшения силы конвекции и влиять на распределение давления по поверхности стен конструкций, качество воздуха внутри и снаружи здания.

В материалах работы [24] представлена визуализация турбулентного потока воздуха вокруг двух последовательно расположенных сельскохозяйственных сооружений с различной конфигурацией крыш (плоская и дугообразная). Исследование проводили в аэродинамической трубе, осуществляя детальный анализ влияния геометрии крыши и расстояния между зданиями на воздушный поток с динамической аппроксимацией.

Для расчета статистических параметров турбулентного течения (усредненный по времени поток и поперечный поток скорости, интенсивность турбулентности и ТКЕ) были использованы мгновенные значения обеих составляющих скорости из прямого решения двумерных уравнений Навье – Стокса методом конечных элементов, затем результаты были количественно сопоставлены с экспериментальными данными в аэродинамической трубе.

Проведены четыре численных эксперимента для изучения влияния геометрии и расстояния между двумя последовательными зданиями на характер движения воздуха. Параметры расчетной области, число Рейнольдса и характеристики турбулентности были выбраны с учетом соответствия экспериментам в аэродинамической трубе (её высота исключала влияние на структуру воздушного потока вокруг конструкций).

Для решения уравнений NS и неразрывности наряду с выбранными начальными и граничными условиями использовался стандартный метод конечных элементов Галеркина. Программа, написанная на FORTRAN, использовалась для моделирования обтекания двух последовательных сооружений с крышей дугообразного типа.

Средние значения скорости потока и поперечной скорости основаны на стандартных уравнениях, мгновенные же значения получались из прямого решения несжимаемых безразмерных уравнений Навье – Стокса и неразрывности и измерялись в каждой точке вычислительной сетки (обе скорости изменялись во времени из-за турбулентных флуктуаций), рассчитаны колебания скорости по потоку и в поперечном направлении.

Значения интенсивности турбулентности по потоку с поперечной скоростью и ТКЕ были рассчитаны по соответствующим уравнениям.

Для всех случаев усредненное по времени распределение скорости следует степенному закону, показатель которого является функцией рельефа местности.

Распределение скорости вокруг двух последовательно расположенных конструкций важно, поскольку меньшая скорость ветра снижает давление на фасад здания и вызывает менее эффективную перекрестную вентиляцию. По некоторым характеристикам смоделированные значения идентичны экспериментальным.

Показано, что конструкции с плоской крышей создают большие зоны рециркуляции, образующиеся в промежуточной части и обеспечивающие более высокую завихренность, чем конструкции крыши арочного типа, что может быть связано с различными точками разделения и повторного присоединения потока воздуха.

По мере увеличения расстояния между двумя сооружениями с крышей дугообразного типа в промежуточной части сооружений наблюдается большее число вихрей. Обнаружено, что сооружения с крышей дугообразного типа и разным расстоянием создают одинаковую зону рециркуляции вследствие разделения и повторного присоединения основного потока. Отмечено, что динамический подход может быть полезным инструментом, используемым в отношении оптимального расположения и эксплуатации сельских сооружений.

В работе для прямого решения двумерных уравнений Навье – Стокса и неразрывности использовались два кода конечных элементов. Результаты проведенных численных экспериментов успешно сопоставлены с опытами в других работах.

Эффекты геометрии и расстояния между двух последовательных сооружений в типичной сельской атмосферной среде впервые представлены с помощью изображения мгновенных линий тока воздуха и статистического анализа прогнозируемых мгновенных значений составляющих скорости. Изменение геометрии крыши и расстояния между сооружениями приводит к иной конфигурации прогнозируемых мгновенных линий тока.

Анализ мгновенных значений линий тока воздуха показал возможность получения более достоверной информации о конфигурации турбулентного потока, чем средние расчетные или экспериментальные значения.

Разработанные коды могут быть важным и надежным инструментом для изучения потока вокруг последовательно расположенных сооружений, оценки влияния геометрии крыш и расстояния между зданиями на конфигурацию естественной вентиляции. Положения максимального и минимального значений турбулентных параметров потока (интенсивность турбулентности по потоку и поперечное направление, турбулентная кинетическая энергия) зависят от геометрии крыши и расстояния между структурами вследствие различных конфигураций потока воздуха.

Значительное количество работ посвящено проблеме загрязнения атмосферного воздуха городских улиц выбросами автотранспорта. Высокие уровни загрязнения городских улиц создаются вследствие увеличения транспортных потоков в ограниченном воздушном пространстве улиц.

В работе [25] представлен обзор методов исследования механизмов и подходов к моделированию рассеивания выбросов загрязняющих веществ от автотранспорта в городской среде. Материалы содержат полевые измерения, эксперименты в аэродинамической трубе и численное моделирование. Подходы к моделированию включают два типа популярных моделей: блочные модели (STREET, CPBM, AURORA, PBM) и гауссовские модели (CALINE, HIWAY, OSPM, CALPUFF, R-LINE, серия ADMS, EPISODE, CityChem, SIRANE, MUNICH). Поясняются основные предположения, фундаментальные принципы, применимые условия и ограничения методов исследования механизмов и подходов к моделированию. Отмечено, что, несмотря на значительное количество разработанных методов, при рассмотрении влияния загрязняющих веществ городского транспорта все еще существуют недостатки, которые проявляются в следующих аспектах:

- исследования в основном сосредоточены на небольших улицах и местных кварталах;
- при моделировании распространения загрязняющих веществ от автотранспорта по региональным и городским территориям антропогенная среда обычно предполагается без фактических данных о профиле здания. Метод способен включать подробные данные о профиле здания, но реализовать крупномасштабное численное моделирование сложно из-за ограничений вычислительной мощности. Версия 5.0 руководства пользователя ADMS-Urban за один цикл может моделировать до 25 зданий, влияние зданий на рассеивание загрязнений возможно моделировать только для точечных источников.

Значительная часть исследований направлена на моделирование рассеивания загрязняющих веществ при определенных скоростях и направлениях ветра, но их не рекомендуется использовать в случаях слабого ветра или безветренного состояния. Например, модель гауссова шлейфа (мне подходит для расчета рассеивания при слабом ветре вследствие предположения независимости диффузии загрязняющих веществ друг от друга каждый час, при этом загрязняющие вещества не могут быть полностью рассеяны за пределами исследуемой территории в течение одного часа, что противоречит основному предположению. Модели гауссовских «затяжек» (дискретного источника) могут имитировать рассеяние слабого ветра, но эта модель требует точных метеорологических условий и соответствующих исходных данных, что приводит к высокой вычислительной сложности и значительным требованиям к вычислительным ресурсам.

Основными направлениями разработки моделей рассеивания выбросов загрязняющих веществ автотранспорта, по мнению авторов, должны быть исследования с учетом условий слабого ветра и сложной архитектурной и строительной городской среды. Кроме того, необходимо учитывать тепловые эффекты, рассеяние вокруг движущихся препятствий и другие условия городской среды

В работах [26, 27] представлена микромасштабная математическая модель, численный метод ее решения, результаты исследования структуры течения в уличном каньоне в зависимости от соотношения ширины улицы и высоты зданий, а также результаты расчета неизотермического турбулентного течения в условиях влияния естественной конвекции. Показано, что для неизотермического турбулентного течения воздуха в каньоне в случае нагрева его наветренной стороны характер течения существенно изменяется и приводит к гораздо более значительному увеличению значений концентрации примеси в каньоне.

В материалах, представленных в работе [28], исследованы методы учета характеристик дорожной сети для оценки уровней эмиссии загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Как отмечают авторы, проблема оценки состояния воздуха и моделирования распространения загрязнений в условиях городской среды требует учета выбросов загрязняющих веществ, производимых потоками автотранспорта. При разработке модуля учета эмиссии загрязняющих веществ авто-

транспортом применяли методика, основанную на численном решении уравнений турбулентной диффузии. Для моделирования разовых концентраций необходим учет массовых выбросов загрязняющих веществ потоком автомобилей.

В работе отмечается, что при оценке уровней загрязнения воздуха автомобильным транспортом среды в зоне интенсивного автомобильного движения следует учитывать не только продукты сгорания автомобильного топлива, но и эксплуатационный износ дорожно-автомобильного комплекса (протекторов шин, тормозной системы и дорожного покрытия). В процессе исследования определена взаимосвязь между источниками воздействия и характеристиками эмиссии загрязняющих веществ, служащими исходными данными для моделирования загрязнения атмосферного воздуха.

Модуль расчета массовых выбросов загрязняющих веществ потоками автотранспорта представляет собой виртуальный инструмент LabVIEW. Входными данными модуля являются данные учета интенсивности дорожного движения. Выходными данными являются значения массовых выбросов загрязняющих веществ, которые применяются качестве входных данных в комплексе с параметрами окружающей среды, пространственными данными жилой застройки, фоновыми концентрациями и климатическими параметрами для модели рассеивания и построения поля приземной концентрации загрязняющих веществ в среде ArcGIS.

Модуль расчета массовых выбросов загрязняющих веществ является составной частью комплексной системы моделирования загрязнения атмосферного воздуха мегаполисов автомобильным транспортом.

Одним из направлений оценки состояния атмосферы и прогнозирования распространения загрязнений в воздухе на территории промышленных регионов являются работы, в которых рассматривается возможность применения комплексных подходов моделирования загрязнения атмосферного воздуха с привлечением технологий геоинформационных систем.

В работе [29] отмечается, что для анализа состояния атмосферного воздуха населенных мест картографическое представление влияния источников загрязнения и процессов распространения загрязняющих веществ, определяемых природными условиями территории и особенностями городской инфраструктуры, является одной из форм контроля состояния атмосферы в динамике. Предложены принципы геоинформационного картографирования потоковых систем урбанизированной территории.

В материалах статьи [30] рассмотрены применяемые методы оценки загрязнения атмосферного воздуха промышленными предприятиями. На основе анализа существующих методов расчетов рассеивания выбросов загрязняющих веществ на базе ГИС ArcGIS for Desktop системы оценки и моделирования загрязнения атмосферного воздуха промышленными объектами при различных метеоусловиях и характеристиках источников загрязнения разработан алгоритм построения поля концентрации загрязняющего вещества в окрестности точечного источника с последующей визуализацией. На основе этого алгоритма предложен подход для расчета суммарного поля концентрации загрязняющих веществ от нескольких источников. Предложенная система оценки и моделирования загрязнения атмосферного воздуха промышленными объектами позволяет осуществлять визуализацию полученных результатов на карте.

Математическое моделирование процессов рассеивания загрязняющих веществ в воздушной атмосфере городской территории направлено на создание адекватных методов оценки качества воздуха в онлайн-режиме при поступлении загрязнений от различных источников. Модульное обеспечение контроля состояния атмосферного воздуха в условиях городской среды, характеризующейся разнообразием типов подстилающей поверхности и количеством источников выбросов, позволит на стадии проектирования жилых территорий учитывать пространственное расположение различных зданий и сооружений, их геометрические формы и характеристики существующих ландшафтов. Оптимизация решений формирования условий рассеивания загрязняющих веществ позволит обеспечить приземные концентрации на допустимом уровне.

#### Список источников

1. Аргучинцева А.В., Аргучинцев В.К., Вологжина С.Ж. // Известия Иркутского государственного университета, Серия «Науки о Земле». 2009. Т. 2, № 2. С. 20. EDN: MSZMJN

2. Мяжков М.С., Алексеева Л.И. // Международный электронный научно-образовательный журнал «Architecture and Modern Information Technologies» («Архитектура и современные информационные технологии»). 2014. № 1 (26). <http://www.marhi.ru/AMIT/2013/4kvart13/petushkova/petushkova.pdf>
3. Лыченко Н.М., Великанова Л.И., Верзунов С.Н., Сорокова А.В. // Вестник КРСУ. Информатика. 2021. Т. 21, № 4. С. 87. EDN: IRIZPF
4. Аджиева А.А., Рязанов В. И., Шаповалов В.А. // Итоги науки и техн. Сер. Современ. мат. и ее прил. Темат. обз.. 2018. Т. 154. С. 3–9.
5. Шкляев В.А., Костарева Т.В. // Географический вестник. 2019. № 1 (48). С. 84. DOI: 10.17072/2079-7877-2019-1-84-92
6. Du Y., Blocken B., Abbasi S., Pirker S. // Environmental Modelling and Software. 2021. V. 145 P. 105172. DOI: 10.1016/j.envsoft.2021.105172
7. Du Y., Blocken B., Pirker S. // Build. Environ. 2020. V. 170. P. 106604 DOI: 10.1016/j.buildenv.2019.106604
8. Dabbagh F., Pirker S., Schneiderbauer S. // AIChE J. 2020. V. 66(5), P. 16931. DOI: 10.1002/aic.16931
9. Abbasi S., Pirker S., Lichtenegger T. // Comput. Fluids. 2020. V. 196. P. 104348. DOI: 10.1016/j.compfluid.2019.104348
10. Liu H., Xiong X., Jin M., Shi L. // E3S Web of Conferences. 2019. V. 136. 05002. DOI: 10.1051/e3sconf/201913605002
11. Huang Y., Hu X., Zeng N. // Building and Environment. 2009. V. 44. P. 2335. DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.03.024
12. Yassin M.F. // Atmospheric Environment. 2011. V. 45. P. 5220. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.060
13. Takano Y., Moonen P. // J. Wind Eng. Ind. Aerodyn. 2013. V. 123. P. 107. DOI: 10.1016/j.jweia.2013.10.006
14. Hsu F., Bennett A. // J. Phys.: Conf. 2023. Ser. 2441: 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/2441/1/012010
15. Klukova Z., Nosek S., Fuka V. et al. // Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. 2021. V. 208. P. 104468. DOI: 10.1016/j.jweia.2020.104468
16. Akhter N., Ali E., Rahman M. et al. // AIP Advances. 2021. V. 11. P. 065022. DOI: 10.1063/5.0033948
17. Keshavarzian E., Jin R., Dong K. et al. // Applied Mathematical Modelling. 2020. V. 81. P. 582. DOI: 10.1016/j.apm.2020.01.019
18. Cheng Y., Lien F.S., Yee E., Sinclair R. // J. Wind Eng. Ind. Aerodyn. 2003. V. 91. P. 1301. DOI: 10.1016/j.jweia.2003.08.001
19. Tominaga Y., Stathopoulos T. // Atmos. Environ. 2013. V. 79. P. 716. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.07.028
20. Chen L., Hang J., Sandberg M. et al. // Build. Environ. 2017. V. 118. P. 344. DOI: 10.1016/j.buildenv.2017.03.042
21. Cui D., Ai Z., Mak C. et al. // Building Simulation. Springer. 2018. P. 1245. DOI: 10.1007/s12273-018-0460-x
22. Parente A., Gorlé C., Beeck J. et al. // Bound. Layer Meteorol. 2011. V. 140 P.411. DOI: 10.1007/s10546-011-9621-5
23. Richards P.J., Hoxey R.P. // Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. 1993. V.46–47. P. 145. DOI: 10.1016/0167-6105(93)90124-7
24. Fragos V. // World Journal of Modelling and Simulation. 2020. V. 16, No. 3. P. 216.
25. Liang M., Chao Y., Tu Y., Xu T. // Atmosphere. 2023. V. 14, No. 2. P. 279. DOI: 10.3390/atmos14020279
26. Данилкин Е.А., Старченко А.В. // Вычислительные технологии. 2020. Т. 25, № 2. С. 4. DOI: 10.25743/ICT.2020.25.2.002
27. Старченко А.В., Данилкин Е.А., Лецинский Д.В. // Матем. моделирование. 2022. Т. 34, № 10. С. 81. DOI: 10.20948/mm-2022-10-05
28. Куракина Н.И., Мышко Р.А. // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2022. Т. 25, № 6. С. 90. DOI: 10.32603/1993-8985-2022-25-6-90-100

29. Трубина Л.К., Николаева О.Н. // Геодезия и картография. 2020. № 6. С. 20.  
DOI: 10.22389/0016-7126-2020-960-6-20-28

30. Куракина Н.И., Мышко Р.А. // Известия СПб ГЭТУ «ЛЭТИ». 2021. № 5. С. 21.

**Ницкая Светлана Георгиевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Экология и химическая технология» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: nitckaiasg@susu.ru,

**Геренштейн Аркадий Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и программирование» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gerenshteinav@susu.ru

**Дрозин Дмитрий Александрович** – кандидат экономических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и программирование» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: drozinda@susu.ru/

**Замышляева Алёна Александровна** – доктор физико-математических наук, директор Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zamyshliaeva@susu.ru.

**Елсаков Сергей Михайлович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и программирование» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: elsakovsm@susu.ru.

**Сурин Владимир Анатольевич** – старший преподаватель, кафедра «Прикладная математика и программирование» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: surinva@susu.ru.

**Оленчикова Татьяна Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и программирование» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: olenchikovati@susu.ru,

**Басманов Алексей Петрович** – инженер-программист первой категории ООО «ММК-Информсервис», Магнитогорск, Россия. E-mail: petrovich1997basmanov@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 9 января 2024 г.*

*The article was submitted 9 January 2024.*

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА: ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Н.А. Шинкарук<sup>✉</sup>, С.Г. Ницкая**

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

<sup>✉</sup> *shinkarukna@susu.ru*

**Аннотация.** Действующим законодательством при сбросе сточных вод в водоемы предусматриваются жесткие нормативы по остаточным концентрациям загрязняющих веществ. Проблема очистки сточных вод от фенолсодержащих соединений является одной из актуальных и требует разработки новых эффективных, экологических и экономичных способов. Условия образования сточных вод по химическому составу отличаются большим разнообразием, что предполагает применение определенных технологических условий очистки, учитывающих не только сложность компонентного состава стоков, но и наличие сопутствующих веществ, которые в большинстве случаев не рассматриваются в полном объеме. Диапазон концентраций фенолов различных производств меняется в значительных пределах. В настоящее время существуют различные методы очистки фенолсодержащих стоков. При выборе метода удаления фенола и его производных необходимо определить состав сопутствующих загрязнений, и на основании требований, которые устанавливаются к качеству очищенных стоков, принять метод очистки. В настоящее время разработка оптимальных решений очистки фенолсодержащих стоков с учетом последующего использования очищенных вод является приоритетным направлением. Применяемые методы очистки фенола можно условно разделить на две группы: методы разделения и методы деструкции. Биологическая очистка применяется преимущественно на стадии доочистки при достаточно низких концентрациях фенола, ограничения для биологической очистки стоков связаны с биоразлагаемостью загрязняющих веществ и присутствием в составе сточной воды веществ, ингибирующих рост микроорганизмов. Одним из направлений перспективных способов деструкции органических загрязнителей отмечается фотокаталитическое окисление с применением достаточно широкого круга материалов в качестве фотокатализаторов. Систематизированы и описаны основные методы очистки сточных вод от фенолов и его производных. Основное внимание уделено наиболее эффективным способам деструкции фенола, таким как фотокаталитическое окисление, электрохимическое окисление и биохимическая очистка.

**Ключевые слова:** фенол, деградация, фотокатализ, УФ-излучение, композитные фотокатализаторы, фотокаталитическая активность

**Для цитирования:** Шинкарук Н.А., Ницкая С.Г. Очистка сточных вод от фенола: технологии и перспективы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 182–189. DOI: 10.14529/chem240313

Review article  
DOI: 10.14529/chem240313

## DEPHENOLIZATION OF WASTEWATER: TECHNIQUES AND PROSPECTS

**N.A. Shinkaruk<sup>✉</sup>, S.G. Nitskaya**

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russia*

<sup>✉</sup> *shinkarukna@susu.ru*

**Abstract.** The current legislation provides for tight standards of residual concentrations of pollutants if wastewater is discharged into reservoirs. The problem of waste management for phenolic compounds in wastewater is one of the most urgent, which requires the development of new efficient, environmentally friendly and economical methods. The conditions of wastewater formation are very diverse in chemical composition; this implies the use of specific technological conditions for purification, taking into account

not only complexity of the component composition of wastewater, but also the presence of related substances, which in most cases are not fully considered. The range of concentrations of phenols in various industries varies significantly. Currently, there are various methods of wastewater dephenolization. Choosing a technique for removing phenol and its derivatives, it is necessary to determine the composition of the related contaminants, and adopt a purification method on the basis of the requirements, established for the quality of the purified wastewater. Currently, the development of optimal solutions for treatment of phenolic wastewater is a priority, taking into account the subsequent use of treated water. The applied methods of dephenolization can be divided into two groups: separation methods and destruction methods. Biopurification is mainly used at sufficiently low concentrations of phenol, the restrictions for biopurification of wastewater are associated with the biodegradability of pollutants and the presence of substances that inhibit the growth of microorganisms in the composition of wastewater. Photocatalytic oxidation with a fairly wide range of photocatalysts is considered one of the promising techniques for destruction of organic pollutants. The main methods of removal of phenols and their derivatives from wastewater are systematized and described. Attention is mainly paid to the most efficient methods of phenol degradation, such as photocatalytic oxidation, electrochemical oxidation, and biopurification.

**Keywords:** phenol, degradation, photocatalysis, UV radiation, composite photocatalysts, photocatalytic activity

**For citation:** Shinkaruk N.A., Nitskaya S.G. Dephenolization of wastewater: techniques and prospects. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):182–189. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240313

Проблема охраны природных водных объектов, расположенных в непосредственной близости от крупных городов и промышленных предприятий, с каждым годом приобретает все большее значение. Основным источником загрязнения поверхностных водоемов является хозяйственная деятельность человека, побочным результатом которой является присутствие в сточных водах органических токсикантов, таких как фенолы.

Существенным источником образования фенолсодержащих стоков являются промышленные предприятия различной отраслевой направленности (металлургические, нефтехимические, производство минеральных удобрений, строительных материалов и др.). Концентрация фенолов в сточных водах в зависимости от типа производства может варьироваться от 5 до 30 мг/л и выше, вместе с тем при содержании фенола более 1 г/л водный раствор считается токсичными [1]. В состав фенольных сточных вод входит значительное количество побочных веществ, таких как летучий и связанный аммиак, роданиды, цианиды, сероводород, сульфаты, хлориды и др., концентрация которых колеблется в широком диапазоне [2]. Сброс неочищенных или недостаточно очищенных производственных сточных вод является основной причиной возникновения чрезвычайных экологических ситуаций, вызванных периодическим накоплением в одной среде большого набора загрязняющих веществ.

Согласно данным Росстата [3], объем фенолсодержащих стоков, поступивших в водные объекты в 2021 году, составил 19,3 тонны, что превышает показатели предыдущих лет. По материалам Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) [4], за первую половину 2022 года отмечен рост на 15 % высоких загрязнений пресноводных водоемов по сравнению с аналогичным периодом 2021 года. Весовым источником загрязнений водных объектов выступают недостаточно неочищенные стоки промышленных производств, неэффективная работа очистных сооружений или использование методов, не обеспечивающих удовлетворительную степень очистки стоков, в том числе от органических соединений [5].

Действенным активным подходом снижения концентраций загрязняющих веществ является модернизация существующих технологических процессов, создание малоотходных технологий, наложение штрафных санкций на предприятия. Пассивный путь – строительство локальных очистных сооружений на предприятиях, модернизация действующих очистных сооружений, внедрение новых методов очистки, использование доочистки [6].

До настоящего времени проблема очистки производственных сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические соединения, не теряет актуальности [7–12].

Значимость задачи очистки токсичных стоков диктует необходимость применения нестандартных и комплексных решений, то есть не только в общем анализе и оценке сброса токсикантов, но и в

применении частных индивидуальных подходов к очистке сточных вод, учитывающих специфику образования таких загрязнителей, поскольку система общих подходов и стандартных технологий очистки на сегодня морально устарела. При разработке технологии системы очистки сточных вод необходим учёт специфики образования загрязнителей и конкретного химического состава [13–15].

Наличие сопутствующих веществ, обуславливающих сложность компонентного состава системы, в большинстве случаев не учитывается. Трудность оценки и учета взаимного влияния таких компонентов на процессы, идущие внутри системы, усложняет технологию очистки сточных вод или делают ее неприемлемой на практике. Как правило, вещества, присутствующие в стоках в том или ином количестве и качестве (диссоциированном и недиссоциированном виде), препятствуют применению стандартных технологий и требуют комплексного подхода к способам очистки сточных вод сложного состава [14].

Совокупность отмеченных причин создает значительные проблемы в организации процесса полной очистки стоков для большинства предприятий. Поэтому поиск новых эффективных, экологических и экономичных способов очистки промышленных стоков является по-прежнему актуальным [10].

На сегодняшний день к технологиям очистки сточных вод предъявляются ряд требований – технологии должны быть малозатратными, энерго- и ресурсосберегающими, экологически чистыми, с использованием эффективных каталитически активных материалов, способных длительно работать без регенерации при низких температурах и атмосферном давлении, а также не создавать вторичных отходов.

Доминирующие, применяемые в настоящее время способы очистки от фенола основаны либо на его разделении, либо на его деструкции. К основным деструктивным методам обезвреживания сточных вод от растворенного фенола относятся термоокислительные, окислительные способы, а также электрохимическое и фотокаталитическое окисление, гидролиз и биохимическое восстановление. Выбор деструктивного метода для обезвреживания сточных вод производится главным образом с учетом расхода сточных вод, состава, количества фенола и требований к качеству очищенной воды, а также возможностью ее повторного использования. Применение регенерационных методов очистки, таких как экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, обратный осмос, ультрафильтрация, этерификация, полимеризация, поликонденсация, биологическая очистка, позволяет переводить экотоксиканты в малорастворимые соединения. Этим методам посвящено множество исследований [8, 9, 16–18].

К недостаткам используемых методов деструкции фенолов относятся высокая энергоемкость многих из них (например, экстракционных и испарительных), нерешенность вопросов регенерации сорбентов для сорбционных методов, использование агрессивных соединений (хлор, озон, пероксид водорода) в высоких концентрациях, значительный расход реагентов (экстракционные методы), невозможность снижения уровня фенола до уровня ПДК и ниже. В связи с этим в настоящее время предпринимаются попытки разработать новые способы превращения ароматических аминов и фенолов.

В течение длительного времени наиболее распространенным были биохимические методы очистки от экотоксикантов, основанные на способности микроорганизмов окислять фенолы [19]. Конечными продуктами биохимического разложения примесей, содержащихся в сточных водах, являются соединения высшей степени окисления – диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и вода. Весьма важным фактором, влияющим на эффективность обезфеноливания сточной воды биохимическими методами, является концентрация в ней, помимо фенолов, других химических веществ: цианидов, роданидов, сероводорода и др. Поскольку скорость разрушения фенолов выше, то количество кислорода для их окисления, подаваемого с воздухом при аэрации биологического бассейна, оказывается недостаточным. Это приводит к накоплению примесей и достижению концентраций, токсичных для микроорганизмов, в результате чего разрушение фенолов замедляется или вовсе прекращается [8].

Недостатками метода являются: высокая стоимость и значительная длительность процесса, значительные размеры бассейнов, неравномерность протекания очистки, высокая чувствительность процесса как к составу подаваемой на очистку сточной воды, так и к внешним климатическим условиям. Необходимым условием жизнедеятельности микроорганизмов и, следовательно, эффективности очистки сточных вод являются относительно низкие исходные концентрации фенола, тогда как высокие концентрации фенола приводят к гибели микроорганизмов.

Для совершенствования биологической очистки перспективно использование технологий, обеспечивающих переработку стоков с высоким содержанием органических загрязнений без стадии доочистки, обладающих устойчивостью к перегрузкам (отсутствие вспухания и вымывания ила), имеющие высокую производительность на единицу площади, а также экономически эффективных [19–22].

В настоящее время нанотехнологии являются одним из стремительно развивающихся направлений, методы очистки на основе наночастиц различного назначения позволяют эффективно, без лишних отходов очищать воду от сложных загрязнителей. Системы востребованы, экономически выгодны и, самое главное, экологически безопасны [23]. Усовершенствованные окислительные процессы для удаления фенольных загрязнений могут являться эффективной альтернативой существующим методам водоочистки.

Исследование процессов окислительной деструкции водных растворов фенола при воздействии только ультрафиолетового излучения и комбинации с пероксидом водорода показало, что при комбинированном облучении степень окисления фенола достигает 99,9 % [24, 25], отмечено влияние концентраций токсиканта и реагентов – дополнительное введение пероксида водорода в систему приводит к возрастанию степени и скорости окисления фенола по сравнению с использованием только УФ-излучения или пероксида водорода.

Авторами [26] рассмотрены возможности применения композитного катализатора на основе углеродного волокна с железом/оксидом железа для гетерогенного жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода. Дegrаdация и удаление фенола происходит за счет реакции с гидроксил-радикалами, которые образуются из пероксида водорода в присутствии ионов  $Fe^{2+}$  на поверхности катализатора и в растворе. Исследовано влияние на эффективность удаления фенола таких факторов, как величина pH и соотношение фенол/пероксид водорода при исходной концентрации фенола, равной  $0,182 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Обнаружено оптимальное сочетание pH и мольного соотношения фенол/пероксид водорода, обеспечивающее удаление фенола из воды до 88 %. В этих условиях композит UV/(Fe, оксид железа) является эффективным гетерогенным катализатором дegrаdации и удаления фенола из воды.

В настоящий момент исследователей привлекает процесс гетерогенного фотокатализа, который также можно применять в очистке стоков от органических загрязнителей. Так, авторами работы [27] для очистки сточных вод от органических токсикантов предложен метод озонирования в присутствии гетерогенного катализатора NiO–MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предложенный способ очистки позволяет снизить содержание фенола и нефтепродуктов в сточных водах производства древесностружечных строительных материалов до нормативного показателя качества питьевой воды, величину ХПК на 96 % и таким образом решить проблему вредного воздействия таких веществ на водные экосистемы.

Озонирование – широко используемый способ глубокой очистки воды от фенолов и его производных. Озон обладает высокой окислительной способностью, оказывает значительное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус и возвращает воде естественный цвет [28]. Окислительные свойства озона в воде могут проявляться в реакциях прямого окисления, озонлиза, катализа, окисления радикалами и полимеризации. Каталитическое действие озона заключается в иницировании реакций окисления растворенным в воде кислородом. Окисление озоном протекает по месту двойной связи бензольного кольца, и параллельно окисляется гидроксильный радикал с последующей рекомбинацией пероксирадикалов, пероксид водорода реагирует с озоном, образуя воду и кислород [1].

В работе [29] для деструкции фенола предложен реактор, способный генерировать озон и радикалы ОН. Озон генерировался УФ-облучением кислорода воздуха (метод Чепмена), т. е. облучением кислорода УФ-светом. Для генерации радикалов ОН использовалась комбинация трех типов окислительной обработки: озона, УФ-света и полупроводникового фотокатализатора. В качестве фотокатализатора применяли химически стабильный и безопасный TiO<sub>2</sub>. В реакторе разложение фенола изучали при использовании одного фактора озона или УФ-облучения, а также комбинации озона, УФ-излучения и TiO<sub>2</sub>. Комплексное воздействие O<sub>3</sub> – UV – TiO<sub>2</sub> показало наибольшую активность разложения фенола, а удаление ХПК достигло 100 %.

Существенным достижением последних лет являются фотокаталитически активные композиты. Один из наиболее широко используемых материалов в этой области – диоксид титана. Соз-

дание материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного к фотонам низкой энергии без потерь его активности является актуальной, задачей [30].

Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света или в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и обеспечивают химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [31–33].

Сущность фотокаталитического окисления состоит в разложении и окислении токсичных примесей на поверхности фотокатализатора под воздействием ультрафиолетового излучения или видимого света. Реакции протекают при комнатной температуре, при этом примеси не накапливаются, а разрушаются до безвредных компонентов, причем фотокаталитическое окисление не делает разницы между токсинами или микроорганизмами – результат один и тот же – их уничтожение [34].

В настоящее время существует значительное количество фотокатализаторов, способных разрушить токсичные вещества до малотоксичных или нетоксичных соединений [34]. Наиболее перспективным среди фотокатализаторов считается диоксид титана благодаря своим оптическим, электрическим и фотохимическим свойствам, механической прочности, низкой стоимости, нетоксичности, а также высокой эффективности преобразования солнечной энергии. Основным ограничением применения  $\text{TiO}_2$  в качестве фотокатализатора является его спектральная область поглощения ( $\lambda < 380$  нм), что делает невозможным использование солнечного излучения при проведении фотокатализа. Существует несколько методов, позволяющих расширить область поглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую область спектра, наиболее эффективный из которых — допирование кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  атомами металлов и неметаллов [35, 36].

Допирование структуры диоксида титана переходными металлами или другими веществами является наиболее перспективным подходом для модифицирования  $\text{TiO}_2$ , позволяющим расширить спектр его поглощения, а также повысить фотокаталитическую активность. Известно, что при допировании диоксида титана кремнеземом происходит его сенсibilизация к видимому спектру света. Диоксид кремния применяется в качестве носителя активной фазы катализаторов и фотокатализаторов благодаря его уникальным физико-химическим свойствам. Введение оксидов переходных металлов в матрицу  $\text{TiO}_2$  повышает стабильность каталитически активных фаз [35]. Исследования показали, что титаносиликатные композиты проявляют фотокаталитическую активность как в УФ, так и в видимом спектре света. В работе [36] отмечено, что допирование диоксида титана лантаном позволяет получить фотокатализаторы, удовлетворительные как с точки зрения простоты и доступности синтеза, так и с точки зрения получаемых фотокаталитических свойств. Синтезированные образцы мезопористого допированного лантаном диоксида титана  $\text{La-TiO}_2$  обладают большей фотокаталитической активностью по сравнению с недопированными образцами.

Авторами [37] рассмотрены различные фотоактивные полупроводниковые материалы, в том числе диоксид титана ( $n\text{-TiO}_2$ ), оксид цинка, оксид вольфрама, гематит, а также композиты на основе  $n\text{-TiO}_2$ , легированного металлами, неметаллами, углеродом и полимерными материалами, а также показано влияние структурных факторов и выбора электролита на фотоэлектрохимическую генерацию и эффективность активных реагентов для окисления основных компонентов органических загрязнителей, а также влияние адсорбции компонентов электролита на фотоэлектрокаталитические характеристики электродов. При этом эффективность работы фотоэлектрода в большой степени зависит от состава, морфологии и ширины запрещенной зоны полупроводника, а также от толщины активного слоя фотоэлектрода. Наиболее распространенными и изученными являются фотоаноды на основе  $\text{TiO}_2$  вследствие его нетоксичности, оптических свойств, дешевизны и биосовместимости. Однако разрабатываются и исследуются и другие полупроводниковые фотоактивные материалы, такие как  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$  и др., а также композиты на их основе.

Большой интерес представляют системы  $\text{TiO}_2$  с неметаллами: преимущественно с легированным азотом и углеродом. Теоретически объясняется, что фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  на основе легирования атомами углерода и азота могут повышаться от УФ-области к видимой области спектра. В литературе распространены системы, легированные атомом азота [38].

Предложенный [39] подход для получения фотокаталитически активных нанопорошков диоксида титана с помощью золь-гель метода учитывает высокую степень молекулярной сепарации

при разбавлении реагентов, большое соотношение вода/алкоголят, высокую скорость смешения реагентов и воздействие рН. С помощью данного подхода из золей выделены порошки с кристаллической структурой анатаза и большой площадью поверхности (100–310 м<sup>2</sup>/г), зависящей от рН синтеза. Установлено, что скорость разложения красителей под воздействием УФ-излучения зависит от свойств поверхности диоксида титана (включая площадь поверхности, ζ-потенциал) и от особенностей гидратации.

С использованием TiO<sub>2</sub> в виде анатаза и смешанных композитов проведено множество фотохимических реакций, в основном с использованием TiO<sub>2</sub> в виде анатаза и смешанных композитов [38].

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> в фазе анатаза является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) около 3,2 эВ. Благодаря своей способности генерировать пространственно разделенные электрон-дырочные пары при облучении ультрафиолетом, анатаз выступает основой многих коммерческих фотокатализаторов [40, 41].

Одной из ключевых проблем, ограничивающих использование фотокаталитического метода водоочистки, является то, что большинство коммерчески доступных фотокатализаторов представлены в виде нанодисперсных частиц, которые достаточно сложно удаляются из воды после завершения фотокаталитического процесса [42], так как в большинстве своем их предполагается применять в коллоидном состоянии, в виде водных суспензий.

Однако наночастицы в водной среде склонны к агрегации, в результате чего изменяется размер частиц суспензии и величина их удельной поверхности. Также суспензии обладают собственной оптической активностью, оказывают влияние на светорассеяние, абсорбцию фотонов наночастицами, а значит и на процесс фотоиндуцирования электронно-дырочной пары на поверхности наночастиц и в конечном счете на их фотокаталитическую активность.

Для решения этой проблемы наночастицы пытаются иммобилизовать в различные матрицы [42], например, в полимерные гидрогели, которые представляют собой сшитые полимеры на основе гидрофильных макромолекул, способные к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных растворах. Также данное ограничение можно преодолеть путём нанесения фотокатализатора на инертную легкоизвлекаемую подложку. Оптимальный выбор метода иммобилизации фотокаталитического материала, а также материала носителя чрезвычайно важны для эффективного функционирования композитной фотокаталитической системы [43].

В связи с этим гидрогели и нанесенные на легкоизвлекаемую подложку фотокатализаторы могут придавать новые свойства композиционному материалу, создавая тем самым новый класс фотовосприимчивых композиционных материалов [42].

Таким образом, нанесение TiO<sub>2</sub> на подходящий носитель позволяет не только увеличить удельную поверхность катализаторов, но и доступность реагентов к активным центрам TiO<sub>2</sub> и фотокаталитическую активность систем. Еще одним направлением улучшения свойств диоксида титана является допирование атомами неметаллов, наночастицами металлов. Это позволяет получить дополнительное поглощение в видимом диапазоне спектра и одновременно повышает эффективность процесса разделения зарядов. Многообразие методов формирования фотокатализаторов для очистки воды определяет актуальность работы по исследованию путей получения высокодисперсного титаноксидного фотокатализатора и роли промотирующих добавок TiO<sub>2</sub> [44].

В настоящее время существует широкий спектр методов очистки сточных вод от фенолов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

К наиболее перспективным методам очистки сточных вод от фенолов относятся фотокаталитическое и электрохимическое окисление.

Фотокаталитическое окисление обладает рядом преимуществ перед другими способами вследствие высокой эффективности очистки, возможности использования для облучения солнечного света, способности обработки сточных вод с высоким содержанием органических загрязнителей.

Для повышения фотокаталитической активности диоксида титана, наиболее широко используемого фотокатализатора, проводится его модификация путем допирования различными веществами, такими как металлы, неметаллы, углерод, полимерные материалы.

В перспективе для увеличения эффективности и экономичности предполагается дальнейшее развитие методов очистки сточных вод от фенолов, основанных на фотокаталитическом и электрохимическом окислении.

Список источников

1. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М. и др. // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 164. DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170.
2. Потапова М. О. Гигиенические аспекты охраны водных объектов: учебное пособие. Иркутск: ИГМУ, 2023. 96 с.
3. Охрана окружающей среды в России. 2022: Статистический сборник. Росстат. 0-92 М., 2022. 115 с.
4. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2022 год Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). // [www.meteorf.gov.ru/product/infomaterials/90](http://www.meteorf.gov.ru/product/infomaterials/90).
5. Носенко М.О. // Вестник Евразийской науки, 2020. №4. DOI: 10.15862/32SAVN420.
6. Коростелёва А.В., Тюрденева С.В. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2013. Т. 2, № 9 (13). С. 164.
7. Иванцова Н.А., Кузин Е.Н., Чурина А.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, Вып. 3. С. 275. DOI: 10.18500/1816-9775-2022-22-3-275-281.
8. Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. 2017. Т. 8, № 2. С. 52. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05
9. Будыкина Т.А., Будыкина К.Ю. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2017. № 2 (34). С. 73. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.2.73.
10. Сулимова М.А. Разработка технологии очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианистых соединений многофункциональным сорбентом на основе железомарганцевого сорбента на основе железомарганцевых конкреций: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2017. 30 с.
11. Андреева С.А., Хузиахметова К.Р. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2017. № 4 (36). С. 82. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82.
12. Коваль К.А., Иванцова Н.А., Кузин Е.Н. // Труды научной конференции «Успехи в химии и химической технологии». 2021. Т. XXXV, № 12 (247). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. С. 79. EDN: FNNBXN
13. Бетц С.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. // Ползуновский вестник. 2014. № 3. С. 243. EDN: ТВЕКРР
14. Духопельникова Н.Р. // Alfabuild. 2018. № 1 (3). С. 7. EDN: LBFHKL
15. Андреева С.А., Хузиахметова К.Р. // Известия КГАСУ. 2015. № 4 (34) С. 223. EDN: UXWJHN
16. Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И. // Construction and Geotechnics. 2017. Т. 8, № 2. С. 52. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05
17. Пупырев Е.И. // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14, вып. 11. С. 1365. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.11.1365-1407.
18. Юрко А.В., Комаров А.Ю., Романов В.А. // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. 2012. № 2 (3). С. 87. EDN: PLTYBT
19. Кузнецов А.Е. Высокоэффективные экологически чистые совмещенные системы микробиологического синтеза и очистки сточных вод с оксидативным стрессовым воздействием: дис. ... д-ра техн. наук: 03.01.06: М., 2021. 708 с.
20. Коростелева А.В. // Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. 2011. № 25. С. 585–589. EDN: OQPDID
21. Тихонов К.В. // Сборник докладов XIV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева и 90-летию со дня создания факультета «ВиВ». МГСУ, 2019. С. 249. EDN: ZIPWHJ
22. Шарифуллин В.Н., Зитдинов Н.Н. // Химическая промышленность. 2000. № 4. С. 41.
23. Кадырова М.Э. // Экологическая химия. 2022. Т. 31, № 5. С. 276. EDN: VGQCTH

24. Иванцова Н.А., Паничева Д.А., Кузнецова О.Ю. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 1. С. 13. DOI: 10.31857/S0023119320010076
25. Селюков А.В., Скурлатов Ю.И., Козлов Ю.П. // Водоснабжение и санитарная техника. 1999. № 12. С. 25.
26. Артемьянов А.П., Земскова Л.А., Иванов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, вып. 8. С. 88.
27. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М. и др. // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 164. DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170.
28. Аминова А.Ф. Разработка способа очистки фенолсодержащих сточных вод: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2019. 130 с.
29. Suzuki H., Araki S., Yamamoto H. // Journal of Water Process Engineering. 2015. V. 7. P. 54. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.04.011
30. Палатова А.В. // Материалы XXII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий». 2017. С. 128. EDN: VWKFWY
31. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Новосибирск: Наука, 1991. 17 с.
32. Иванцова Н.А., Кузин Е.Н., Чурина А.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275. DOI: 10.18500/1816-9775-2022-22-3-275-281
33. Савинов Е.Н. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 11. С. 52 .
34. Гаглошвили М.М., Козлова Н.П., Рылов Ю.Б. // Сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов: «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития». 2013. Вып. IV, С. 192 .
35. Цырятыева А.В., Тюкавкина В.В. // Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 273. DOI: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.054.
36. Кайдарова А.О., Шмелев А.А., Шафигулин Р.В. // Секция «Химия». Материалы XLVIII Самарской областной студенческой научной конференции. Том 1, 11–22 апреля 2022 г. С. 257. EDN: MFYEVR
37. Гринберг В.А., Емец В.В., Цодиков М.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021, Т. 57, № 4. С. 381. DOI: 10.31857/S0044185621040100
38. Кадырова М.Э. // Экологическая химия. 2022. Т. 31, № 5. С. 276. EDN: VGQSTH
39. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В. и др. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001. DOI: 10.7868/S0044457X15080024
40. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. ... канд. хим. наук, М., 2014. 160 с.
41. Авдин В.В., Буланова А.В., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 135. DOI: 10.14529/chem220214
42. Мансуров Р.Р. Термодинамика межфазного взаимодействия и фотокаталитическая активность полимерно-коллоидных систем с наночастицами оксидов металлов: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2018. 139 с.
43. Горшков А.А., Авдин А.В., Жеребцов Д.А. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 138. DOI: 10.14529/chem230113.
44. Сидак И.Л., Раков В.Ф., Погибко В.М. // Материалы 6-й Международной научно-практической конференции: «Инновационные перспективы Донбасса». Т. 4: Перспективные направления развития экологии и химической технологии. 2020. С. 30. EDN: OMRUGX

**Шинкарук Наталья Анатольевна** – директор центра коллективного пользования «Эко-аналитика» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: shinkarukna@susu.ru.

**Ницкая Светлана Георгиевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Экология и химическая технология» Института естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: nitckaiasg@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 22 января 2024 г.  
The article was submitted 22 January 2024.*

## Краткие сообщения Brief reports

Научная статья  
УДК 546.87+547.53.024+547.56  
DOI: 10.14529/chem240314

### НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРЕНСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРАФЕНИЛВИСМУТА $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$ , $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействием эквимольных количеств 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута (синтезированного из пентафенилвисмута и 2,4,6-трибромфенола) с камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетон/вода синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  (3), два из которых являлись гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута. Температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

**Ключевые слова:** 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмут, аренсульфоновая кислота, аренсульфонат тетрафенилвисмутония, синтез

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Новый способ синтеза аренсульфонатов тетрафенилвисмута  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 190–193. DOI: 10.14529/chem240314

Original article  
DOI: 10.14529/chem240314

### A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF TETRAPHENYLBISMUTH ARENESULFONATES $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$ , $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Reaction of equimolar amounts of 2,4,6-tribromophenoxytetraphenylbismuth (synthesized from pentaphenylbismuth and 2,4,6-tribromophenol) with camphor-10-sulfonic, 1-naphthalene sulfonic, and 2-sulfobenzoic acids in an acetone/water mixture synthesized tetraphenylbismuthonium arenesulfonates  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  (3), two of which were hydrates of tetraphenylbismuth arenesulfonates. The melting points and IR spectra of the resulting compounds coincided with similar characteristics of complexes obtained from pentaphenylbismuth and arenesulfonic acids.

**Keywords:** 2,4,6-tribromophenoxytetraphenylbismuth, arenesulfonic acid, tetraphenylbismuthonium arenesulfonate, synthesis

**For citation:** Sharutin V.V. A new method for synthesis of tetraphenylbismuth arenesulfonates  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):190–193. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240314

### Введение

Известно, что арильные соединения висмута(V) используют в синтетической практике в качестве арилирующих и окисляющих агентов [1–3]. Производные тетрафенилвисмутония(V)  $Ph_4BiX$ , где X – остаток карбоновой или аренсульфоновой кислот, являются селективными реагентами для фенилирования различных органических соединений [4–6], поэтому исследование способов синтеза указанных производных висмута является актуальной задачей. Одними из самых устойчивых соединений пентавалентного висмута являются аренсульфонаты тетрафенилвисмута.

### Экспериментальная часть

Исходный реагент – 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмут – получали по известной методике [7]. В работе также использовали (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновую (Alfa Aesar), 1-нафталинсульфоновую (Merck) и 2-сульфобензойную (Alfa Aesar) кислоты. В качестве растворителя использовался ацетон квалификации «х. ч.». Синтез аренсульфонатов тетрафенилвисмутония осуществляли путем прибавления раствора 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута в ацетоне к раствору эквимольного количества аренсульфоновой кислоты в воде. После перемешивания реакционной смеси в течение 5 минут и удаления ацетона из оставшегося водного раствора кристаллизовались соединения **1–3** в виде неокрашенных кристаллов.

**Гидрат камфора-10-сульфоната тетрафенилвисмутония (1)**,  $T_{разл} = 113\text{ }^\circ\text{C}$ , выход 0,54 г (71%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3555 ср, 3478 ср, 3063 сл, 3048 сл, 2961 ср, 2947 ср, 2884 сл, 1732 оч. с, 1624 сл, 1564 ср, 1472 с, 1437 с, 1410 ср, 1306 сл, 1233 с, 1207 оч. с, 1153 оч. с, 1036 оч. с, 989 с, 733 оч. с, 685 с, 610 с, 581 ср, 525 с, 449 с, 442 с. Найдено, %: С 53,20; Н 4,98. Для  $C_{34}H_{37}O_5SbI$ . Вычислено, %: С 53,27; Н 4,83.

**Гидрат 1-нафталинсульфоната тетрафенилвисмутония (2)**,  $T_{разл} = 121\text{ }^\circ\text{C}$ , выход 0,48 г (65 %). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3557 ср, 3487 ср, 3051 ср, 2988 сл, 1624 сл, 1562 ср, 1506 сл, 1474 ср, 1437 с, 1237 с, 1200 с, 1182 оч. с, 1146 ср, 1045 оч. с, 991 ср, 802 ср, 775 ср, 741 с, 729 с, 685 с, 652 сл, 613 с, 565 сл, 519 ср, 449 ср, 440 ср. Найдено, %: С 54,68; Н 3,52. Для  $C_{34}H_{29}O_4SbI$ . Вычислено, %: С 54,99; Н 3,91.

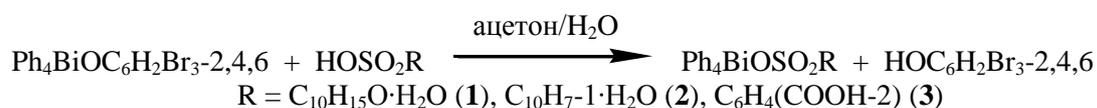
**(2-Карбокси)бензолсульфонат тетрафенилвисмутония (3)**,  $T_{разл} = 112\text{ }^\circ\text{C}$ , выход 0,52 г (72 %). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3046 сл, 2986 сл, 1719 оч. с, 1562 ср, 1472 ср, 1437 оч. с, 1329 сл, 1296 с, 1250 оч. с, 1171 оч. с, 1138 ср, 1076 ср, 1005 ср, 991 с, 800 ср, 758 ср, 735 оч. с, 702 ср, 685 с, 619 с, 571 ср, 525 ср, 440 с. Найдено, %: С 51,62; Н 3,50. Для  $C_{31}H_{25}O_5SbI$ . Вычислено, %: С 51,82; Н 3,48.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-NT.

### Обсуждение результатов

Наиболее распространенным методом синтеза соединений висмута  $Ph_4BiX$ , где X – остаток H-кислоты, является способ, основанный на реакции дефенилирования пентафенилвисмута неорганическими [8–10], сульфоновыми [11–16] кислотами, фенолами [7, 10] либо диароксидами трифенилвисмута [17]. Отметим, что ранее был описан синтез ряда аренсульфонатов органилтрифенилфосфония из галогенидов органилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот, содержащих различные функциональные группы в ареновом кольце [18–24]. Можно предположить, что взаимодействие ароксидов тетрафенилвисмутония с аренсульфоновыми кислотами будет протекать по такой же схеме.

Действительно, найдено, что взаимодействие 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута с (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетона и воды приводит к образованию аренсульфонатов тетрафенилвисмутония с выходом до 90 %:



В ИК-спектрах соединений **1–3** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 449–440 см<sup>-1</sup>, характеризующей валентные колебания связей Bi–C. Колебания  $\nu(\text{SO}_2)$  в аренсульфонатных группах характеризуются следующими частотами: 1153, 1036 см<sup>-1</sup> (**1**), 1182, 1045 см<sup>-1</sup> (**2**) и 1171 см<sup>-1</sup> (**3**), что согласуется с данными, приведенными в [25]. Очень сильные полосы поглощения при 1732 см<sup>-1</sup> в **1** и 1719 см<sup>-1</sup> в **3** характеризуют валентные колебания карбонильных групп. Гидратные молекулы воды в **1** и **2** проявляются в спектрах полосами при 3555, 3478 см<sup>-1</sup> для **1** и 3557, 3487 см<sup>-1</sup> – для **2**. Отметим, что температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

### Выводы

Таким образом, реакцией 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута с аренсульфоновыми кислотами синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) и  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$  (**3**), два первых из которых являются гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута.

### Список источников

1. Barton D.H.R., Finet J.-P. // Pure Appl. Chem. 1987. V. 59. P. 937. DOI: 10.1351/pac198759080937
2. Abramovitch R.A., Barton D.H.R., Finet J.-P. // Tetrahedron 1988. V. 44, № 11. P. 3039. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85938-X
3. Finet J.-P. // Chem. Rev. 1989. V. 89, № 7. P. 1487. DOI: 10.1021/cr00097a005
4. Suzuki H., Ikegami T., Matano Y. // Synthesis. 1997. № 3. P. 249. DOI: 10.1055/s-1997-1194
5. Elliott G.I., Konopelski J.P. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 5683. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4
6. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47, No. 12. P. 791. DOI: 10.1134/S1070328421120022
7. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 935.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61, No. 5. P. 734. DOI: 10.1134/S0022476620050091
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 11. P. 1712. DOI: 10.1134/S0036023620110170
10. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 3. P. 323. DOI: 10.1134/S0036023620030122
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
12. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. № 1. С. 16.
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1468.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48, No. 12. P. 2325. DOI: 10.1007/BF02498282
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29, No. 7. P. 468. DOI: 10.1023/A:1024722812183
16. 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
17. Шарутин В.В., Циплухина Т.В., Васильева М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 64. DOI: jbc-01/11-28-17-64
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: 0.14529/chem230103
22. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
23. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
24. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
25. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 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

*Статья поступила в редакцию 19 марта 2024 г.  
The article was submitted 19 March 2024.*

## РЕАКЦИИ ОКСИМАТОВ, АРОКСИДОВ, КАРБОКСИЛАТОВ, КАРБОНАТА, НИТРИТА И НИТРАТА ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, Е.С. Механошина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействие ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы, бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы, фурфуральоксимата тетрафенилсурьмы, циклогексилоксимата тетрафенилсурьмы, ацетофеноноксимата тетра(*пара*-толил)сурьмы, бензофеноноксимата тетра(*пара*-толил)сурьмы, циклогексилоксимата тетра(*пара*-толил)сурьмы, 2-*трет*бутилфеноксида тетрафенилсурьмы, 2,4-ди(*трет*бутил)феноксида тетрафенилсурьмы, 3,5-ди(*трет*бутил)феноксида тетрафенилсурьмы, 2-бромфеноксида тетрафенилсурьмы, 3-гидрокси-4-ацетилфеноксида тетрафенилсурьмы, 2,4-дифторфеноксида тетрафенилсурьмы, 2,5-дифторфеноксида тетрафенилсурьмы, 2-хлор,4-фторфеноксида тетрафенилсурьмы, 2,4,6-трибромфеноксида тетрафенилсурьмы, 2-*трет*бутилфеноксида тетра(*пара*-толил)сурьмы, 4-*трет*бутилфеноксида тетра(*пара*-толил)сурьмы, 2,4-дибром-6-метилфеноксида тетра(*пара*-толил)сурьмы, бензоата тетрафенилсурьмы, 2-фурионата тетрафенилсурьмы, ниацината тетрафенилсурьмы, пентафторбензоата тетрафенилсурьмы, феноксиацетата тетрафенилсурьмы, этилмалоната тетрафенилсурьмы, фенилглиоксилата тетрафенилсурьмы, карбоната тетрафенилсурьмы, нитрита тетрафенилсурьмы, нитрата тетрафенилсурьмы, нитрата тетра(*пара*-толил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой, 4-метилбензолсульфоновой кислотой, нафталинсульфоновой кислотой, 2-сульфобензойной кислотой, 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой, 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой, мезитилсульфоновой кислотой в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре в течение одного часа приводит к образованию аренсульфонатов тетраарилсурьмы, которые после удаления ацетона из реакционной смеси перекристаллизовывали из воды и выделяли с выходом до 78 %.

**Ключевые слова:** реакции, оксиматы тетраарилсурьмы, ароксиды тетраарилсурьмы, карбоксилаты тетраарилсурьмы, ацетилацетонаты тетрафенилсурьмы, карбонат тетрафенилсурьмы, нитрит тетрафенилсурьмы, нитрат тетраарилсурьмы, аренсульфоновые кислоты, аренсульфонаты тетраарилсурьмы

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Механошина Е.С. Реакции оксиматов, ароксидов, карбоксилатов, карбоната, нитрита и нитрата тетраарилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 194–197. DOI: 10.14529/chem240315

Original article  
DOI: 10.14529/chem240315

## REACTIONS OF OXIMATES, AROXIDES, CARBOXYLATES, CARBONATE, NITRITE AND TETRAARYLANTIMONY NITRATE WITH ARENESULPHONE ACIDS

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, E.S. Mekhanoshina**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Interaction of tetraphenylantimony acetophenonoximate, tetraphenylantimony benzophenonoximate, tetraphenylantimony furfuraloximate, tetraphenylantimony cyclohexyloximate, tetra(*para*-tolyl)antimony acetophenonoximate, tetra(*para*-tolyl)antimony benzophenonoximate, tetra(*para*-tolyl)antimony cyclohexyloximate, tetraphenylantimony 2-*tert*-butylphenoxide,

tetraphenylantimony 2,4-di(*tert*-butyl)phenoxide, tetraphenylantimony 3,5-di(*tert*-butyl)phenoxide, tetraphenylantimony 2-bromophenoxide, tetraphenylantimony 3-hydroxy-4-acetylphenoxide, tetraphenylantimony 2,4-difluorophenoxide, tetraphenylantimony 2,5-difluorophenoxide, 2-chloro,4-fluorophenoxide tetraphenylantimony, 2,4,6-tribromophenoxide tetraphenylantimony, 2-*tert*butylphenoxide tetra(para-tolyl)antimony, 4-*tert*butylphenoxide tetra(para-tolyl)antimony, 2,4-dibromo-6-methylphenoxide tetra(para-tolyl)antimony, tetraphenylantimony benzoate, tetraphenylantimony 2-furoinate, tetraphenylantimony niacinate, tetraphenylantimony pentafluorobenzoate, tetraphenylantimony phenoxyacetate, tetraphenylantimony ethylmalonate, tetraphenylantimony phenylglyoxylate, tetraphenylantimony carbonate, tetraphenylantimony nitrite, tetraphenylantimony nitrate, tetra(para-tolyl)antimony nitrate with benzenesulfonic acid, 4-methylbenzenesulfonic acid, naphthalenesulfonic acid, 2-sulfobenzoic acid, 2,4-dimethylbenzenesulfonic acid, 3,4-dimethylbenzenesulfonic acid, mesitylenesulfonic acid in an aqueous-acetone solution at room temperature for one hour leads to the formation of tetraarylantimony arenesulphonates, which, after removing acetone from the reaction mixture, were recrystallized from water and isolated with a yield of up to 78 %.

**Keywords:** reactions, tetraarylantimony oximates, tetraarylantimony aroxides, tetraarylantimony carboxylates, tetraphenylantimony tetraphenylantimony carbonate, tetraphenylantimony nitrite, tetraarylantimony nitrate, arenesulfonic acids, tetraarylantimony arenesulphonates

**For citation:** Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S. Reactions of oximates, aroxides, carboxylates, carbonate, nitrite and tetraarylantimony nitrate with arenesulphone acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):194–197. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240315

## Введение

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

Одними из наиболее изученных среди органических соединений сурьмы являются производные общей формулы  $Ar_4SbX$  ( $X$  – электроотрицательный лиганд), которые получают преимущественно деарилацией пентаарилсурьмы кислотами ( $HX$ ) либо по реакции перераспределения лигандов из пентаарилсурьмы и производных сурьмы симметричного строения  $Ar_3SbX_2$  [1–31]. Показано, что синтез подобных соединений фосфора – аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония – осуществляли из галогенидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре [32–36].

В настоящей работе исследована возможность получения аренсульфонатов тетраарилсурьмы из оксиматов, ароксидов, карбоксилатов, карбоната, нитрита, нитрата тетраарилсурьмы и аренсульфоновых кислот в водно-ацетоновом растворе.

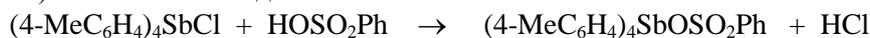
## Экспериментальная часть

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr 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. Исходные соединения сурьмы  $Ar_4SbX$  (оксиматы, ароксиды, карбоксилаты, карбонат, нитрит, нитрат тетраарилсурьмы) получали по известным методикам [1–25]. В работе использовали аренсульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar.

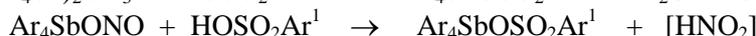
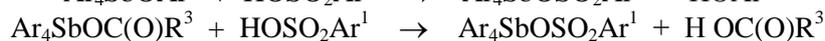
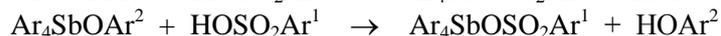
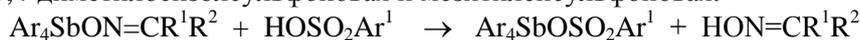
**Общая процедура синтеза.** Для синтеза аренсульфонатов тетраарилсурьмы к раствору исходного сурьмаорганического соединения  $Ar_4SbX$  в ацетоне прибавляли эквимольное количество водного раствора аренсульфоновой кислоты и выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовали из воды, сушили и взвешивали. Получали с выходом до 94 % бесцветные кристаллы аренсульфонатов тетраарилсурьмы, т. пл. и ИК-спектры которых соответствовали указанным характеристикам известных аренсульфонатов тетраарилсурьмы [26–31].

### Обсуждение результатов

Первый пример получения аренсульфоната тетраарилсурьмы из хлорида тетра(*para*-толил)стибония с бензолсульфоновой кислотой был описан в работе [37]. Было показано, что в результате смешения водных растворов исходных реагентов был синтезирован бензолсульфонат тетра(*para*-толил)стибония с выходом 97 %.



Найдено, что по аналогичной схеме реагируют оксиматы, ароксиды, карбоксилаты, карбонат, нитрит и нитрат тетраарилсурьмы с такими аренсульфоновыми кислотами, как бензолсульфовая, 4-метилбензолсульфовая, нафталинсульфовая, 2-сульфобензойная, 2,4-диметилбензолсульфовая, 3,4-диметилбензолсульфовая и мезитиленсульфовая.



Реакции сурьмаорганических соединений с аренсульфоновыми кислотами проводили в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре в течение одного часа. После упаривания ацетона горячий водный раствор фильтровали и охлаждали. Образующиеся после охлаждения кристаллы аренсульфонатов тетраарилсурьмы фильтровали, сушили и взвешивали. Целевые продукты выделяли с выходом до 78 %.

### Выводы

Аренсульфоновые кислоты вытесняют из сурьмаорганических соединений общей формулы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ) слабые кислоты  $\text{HX}$  (оксимы, фенолы, карбоновые кислоты, угольную, азотистую и азотную кислоты) с образованием аренсульфонатов тетраарилсурьмы.

### 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. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990. EDN: BNCLQF
4. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
8. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 3. С. 376. EDN: OYTHVT
11. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1997.
12. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD
13. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 234.
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 6. С. 423. DOI: 10.1023/A:1011395910599

15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 3. С. 419. EDN: VDGBNW
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
17. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 245.
19. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 10. С. 1637. EDN: TOZССК
24. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 883. EDN: GXYNHK
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45.
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
27. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Егорова И.В. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOD
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL
29. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Красносельская В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532.
35. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
36. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
37. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406

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

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

*Статья поступила в редакцию 17 апреля 2024 г.*

*The article was submitted 17 April 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, № 3  
2024

16+

Редактор *В.И. Ибраева*  
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.07.2024. Дата выхода в свет 05.08.2024. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 193/266. Цена свободная.

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