

# ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

2024  
Т. 16, № 4

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. 4

“CHEMISTRY”

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

---

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

---

## South Ural State University

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

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

### Editorial board

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

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

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

### Editorial Council

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# СОДЕРЖАНИЕ

Олег Николаевич Чупахин (к юбилею) .....	5
<b>Химия элементоорганических соединений</b>	
ШАРУТИН В.В. Химия элементоорганических соединений в Челябинске .....	7
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., ЗУБАРЕВА В.В., РУССКИХ А.А., КУЛЯСОВ А.Н., ДОЦЕНКО В.В. Реакции пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и кумарин-3-карбоновой кислотами .....	44
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Особенности строения сольвата <i>трис</i> (2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом .....	54
ШАРУТИН В.В., МЕХАНОШИНА Е.С. Исследование кристаллических структур 2,4-динитробензолсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,4]$ , $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-}cyclo, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ .....	61
ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С. Особенности строения иодида <i>бис</i> [(3-трифторметил)фенил]висмута .....	69
ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., ХАЖИЕВА К.Р. Реакции хлоридов ацетонилтрифенилфосфония и 2-бутен-1,4- <i>бис</i> (трифенилфосфония) с азотной кислотой .....	79
ШАРУТИН В.В. Особенности строения биядерных арильных соединений сурьмы .....	86
<b>Неорганическая химия</b>	
БОРИСОВ В.Н., ЛЫСЕНКО О.В., КОЛЕСОВА Т.В., ТОЛМАЧЕВА И.Г., КОНОНОВА Р.П., СЕРИКОВ А.С. Влияние условий синтеза порошка оксида иттрия, легированного ионами неодима, на морфологию .....	95
ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИНА О.К., ШАРУТИН В.В. Строение диоксиматов триарилсурьмы и оценка степени заполнения координационной сферы атома металла .....	106
<b>Органическая химия</b>	
ВИХАРЕВА И.Н., ЕНИКЕЕВА Д.В., КРУЧИННИНА П.А. Влияние физико-химических параметров смолы на формирование фенопласта .....	114
ГОТЛИБ Е.М., КОЗУБОВ М.П., ХОХЛОВ Е.В., ГАБДУЛХАЕВ К.Р., ХАКИМУЛЛИН Ю.Н. Устойчивость к агрессивным средам резин на основе изопренового каучука, наполненных диоксидом кремния из рисовой шелухи .....	121
ЗАВЬЯЛОВА В.В., СЛОВЕЧНОВА Н.В., ПЕТРОВА В.Е., ПЕТРОВ А.Ю., ВАТОЛИНА С.Е., КРИНОЧКИН А.П., КОВАЛЕВ И.С., ШАБУНИНА О.В., КОПЧУК Д.С., ЗЫРЯНОВ Г.В. О взаимодействии 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (фавипиравира) с аринами .....	127
РЫБАКОВА А.В., ЕЙНИК А.В. Синтез и гетероциклизация неизвестного ранее <i>S</i> -аллилтиосемикарбазона 11 <i>H</i> -индено[1,2- <i>b</i> ]хиноксалин-11-она .....	133
VIKHAREVA I.N., KRUCHININA P.A., ENIKEEVA D.V., SHARAPOVA I.T., NIKOLAEV D.V. Kinetic patterns of obtaining of dibutoxyethyl adipates .....	144
<b>Физическая химия</b>	
ТРОНОВ А.П., ТОЛЧЕВ А.В., ФАДЕЕВ В.В., АВДИН В.В., МОРОЗОВ Р.С. Сорбция органических красителей слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия .....	154
ХУДАЙБЕРДИНА Д.Р., НАЗЫРОВА А.П. Влияние поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) с бромпирогаллоловым красным .....	161
МАТВЕЙЧУК Ю.В., ЮРЧЕНКО А.С., БАРТАШЕВИЧ Е.В. Анизотропия механических свойств кристалла целекоксида: природа и особенности с позиций моделирования одноосных деформаций .....	171
GOLOVIN M.S., MIRONOVA A.T., ZAKHARCHENKOVA V.P., SOZYKIN S.A., BOL'SHAKOV O.I. Developing nanostructured composite of titanium dioxide and poly(triazine imide) for selective photooxidation .....	184
<b>Краткие сообщения</b>	
ШАРУТИН В.В. Необычная реакция трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии <i>трет</i> -бутилгидропероксида .....	191

# CONTENTS

Oleg Nikolaevich Chupakhin (for anniversary) .....	5
<b>Organometallic chemistry</b>	
SHARUTIN V.V. Chemistry of organoelement compounds in Chelyabinsk .....	7
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., ZUBAREVA V.V., RUSSKIKH A.A., KULYASOV A.N., DOTSENKO V.V. Reactions of pentaphenylantimony with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic and coumarin-3-carboxylic acids .....	44
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Structural features of <i>tris</i> (2-methoxy-5-chlorophenyl)bismuth solvate with benzene .....	54
SHARUTIN V.V., MEKHANOSHINA E.S. Study of the crystal structures of alkyltriphenylphosphonium 2,4- dinitrobenzenesulfonates [Ph <sub>3</sub> PAlk][OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub> ], Alk = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - <i>cyclo</i> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> C(O)Me .....	61
SHARUTIN V.V., SENCHURIN V.S. Structural features of <i>bis</i> [(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth iodide .....	69
SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., KHAZHIEVA K.R. Reactions of acetyltriphenylphosphonium and 2-butene-1,4- <i>bis</i> (triphenylphosphonium) chlorides with nitric acid .....	79
SHARUTIN V.V. Structural features of binuclear aryl compounds of antimony .....	86
<b>Inorganic chemistry</b>	
BORISOV V.N., LYSENKO O.V., KOLESOVA T.V., KONONOVA R.P., TOLMACHEVA I.G., SERIKOV A.S. The effect of the synthesis conditions of yttrium oxide powder doped with neodymium on morphology .....	95
EFREMOV A.N., SHARUTINA O.K., SHARUTIN V.V. Structure of triarylantimony dioximates and assessment of the metal atom coordination sphere occupation degree .....	106
<b>Organic chemistry</b>	
VIKHAREVA I.N., ENIKEEVA D.V., KRUCHININA P.A. The influence of the physico-chemical parameters of the resin on the formation of phenoplast .....	114
GOTLIB E.M., KOZUBOV M.P., KHOKHLOV E.V., K.R. GABDULKHAEV, KHAKIMULLIN Y.N. Resis- tance to aggressive environment of rubbers based on isoprene rubber, filled with silicon dioxide from rice husks ..	121
ZAVYALOVA V.V., SLOVESNOVA N.V., PETROVA V.E., PETROV A.Yu., VATOLINA S.E., KRINOKHIN A.P., KOVALEV I.S., SHABUNINA O.V., KOPCHUK D.S., ZYRYANOV G.V. On the interaction of 6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide (favipiravir) with arynes .....	127
RYBAKOVA A.V., EYNIK A.V. Synthesis and heterocyclization of a previously unknown S-allylthiosemicarbazone of 11 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>b</i> ]quinoxaline-11-one .....	133
VIKHAREVA I.N., KRUCHININA P.A., ENIKEEVA D.V., SHARAPOVA I.T., NIKOLAEV D.V. Kinetic patterns of obtaining of dibutoxyethyl adipates .....	144
<b>Physical chemistry</b>	
TRONOV A.P., TOLCHEV A.V., FADEEV V.V., AVDIN V.V., MOROZOV R.S. Sorption of organic dyes by layered double magnesium and aluminum hydroxide .....	154
KHUDAUBERDINA D.R., NAZYROVA A.P. The effect of surfactants on the complexation of titanium (IV) with bromopyrogallol red .....	161
MATVEYCHUK Y.V., YURCHENKO A.S., BARTASHEVICH E.V. Anisotropy of mechanical properties of celecoxib crystal: nature and features from the point of uniaxial deformations modelling .....	171
GOLOVIN M.S., MIRONOVA A.T., ZAKHARCHENKOVA V.P., SOZYKIN S.A., BOL'SHAKOV O.I. Developing nanostructured composite of titanium dioxide and poly(triazine imide) for selective photooxidation .....	184
<b>Brief reports</b>	
SHARUTIN V.V. Unusual reaction of triphenylantimony with 2,3-difluorobenzoic acid in the presence of <i>tert</i> -butyl hydroperoxide .....	191

## ОЛЕГ НИКОЛАЕВИЧ ЧУПАХИН (к юбилею)



Олег Николаевич родился 9 июня 1934 г. в г. Троицке Челябинской области. В 1957 г. окончил с отличием химико-технологический факультет Уральского политехнического института (ныне Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ)), в 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1976 г. – докторскую диссертацию на тему «Нуклеофильное замещение водорода в азинах». В 1978 г. ему присвоено ученое звание профессора по кафедре органической химии. В 1986 г. он избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1992 г. – академиком РАН. В 1989 г. возглавил отдел тонкого органического синтеза Института органической химии. С 1993 г. по 2004 г. – первый директор созданного им на базе этого отдела Института органического синтеза (ИОС) УрО РАН. С 1976 по 2016 гг. Олег Николаевич являлся бессменным зав. кафедрой органической химии (с 2015 г. переименована в кафедру органической и биомолекулярной химии) УПИ (затем УГТУ-УПИ, ныне УрФУ).

Олег Николаевич – ученик академика АН СССР И.Я. Постовского, является основоположником нового научного направления «Нуклеофильное ароматическое замещение водорода» ( $S_N^H$ ). Данное направление получило развитие в 70-годы в его работах: в 1976 г. написан первый в мировой литературе обзор по этим реакциям, в 1994 г. опубликована первая книга, в которых сформулированы основы теории и практики нуклеофильного ароматического замещения водорода. Олегом Николаевичем и его школой осуществлены обширные фундаментальные исследования реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода в различных системах как основы создания экологически чистых так называемых зелёных технологий. При этом были разработаны уникальные подходы к построению природных и синтетических лекарственных препаратов и их аналогов, лигандов для катионов металлов, флуорофоров и хемосенсоров, а также новых функциональных материалов, в том числе для экологических приложений, зачастую недоступных классическими методами синтетической органической химии. Неудивительно, что методология  $S_N^H$  в настоящий момент является широко употребляемым приемом в синтетической органической химии и наряду с другими классическими реакциями и методами данный подход включен в современные отечественные и зарубежные учебники.

О.Н. Чупахиным внесен огромный вклад в область создания лекарственных веществ различного назначения: им вместе с сотрудниками открыта новая группа противовирусных препаратов широкого спектра действия, из которых препарат «Триазавирин» уже более 5 лет доступен в аптеках, еще один препарат из этой группы, «Триазид», прошёл полные клинические испытания. Также разработаны: препарат «Силативит» – средство для лечения воспалительных стоматологических заболеваний; противоопухолевый препарат «Лизомустин» и противодиабетический препарат «АВ-19». Были разработаны технологии производства нового антибактериального препарата «Пефлоксацин», энантиомерно чистого «Левифлоксацина» – бактерицидного препарата с широким антимикробным спектром и др.

О.Н. Чупахин хорошо известен мировой научной общественности, он автор и соавтор около 1000 научных работ, в том числе более 10 монографий, более 200 авторских свидетельств и патентов.

Под руководством Олега Николаевича подготовлено более 20 кандидатов наук и 11 докторов наук. Среди его учеников академик РАН В.Н. Чарушин – председатель Объединенного совета по химическим наукам УрО РАН и член Президиума Уральского отделения РАН, член-корреспондент РАН В.Л. Русинов – зав. кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ.

## Персоналии

---

О.Н. Чупахин является лауреатом Международной премии Prix Galien Russia в категории «Лучшее исследование в России» (2016), Государственной премии РФ в области науки и технологий за 2011 г. (2012), премии Международного академического издательства «Наука» (1998, 2008), конкурса Фонда содействия отечественной науке в номинации «Выдающиеся ученые РАН» (2007), Демидовской премии (2007), премии им. Н.Д. Зелинского РАН (2005), премии им. И.Я. Постовского УрО РАН (2004), премии Совета Министров СССР (1990), премии Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева (1986); он награжден Золотой медалью имени А.М. Бутлерова РАН (2023) за выдающиеся научные работы по C-H функционализации органических соединений, Орденом Дружбы (1995), Орденом Почета (2003), Золотой медалью им. академика С.В. Вонсовского УрО РАН (2012), медалью «За полезное» (2007), званием «Почетный гражданин Свердловской области» «за выдающиеся достижения в научной сфере жизни общества, способствовавшие укреплению и развитию Свердловской области» (2019), почетным знаком «За заслуги перед городом Екатеринбургом» (2009), Знаком отличия «За заслуги перед Свердловской областью» II степени (2011).

О.Н. Чупахину присвоено звание почетного доктора Ростовского госуниверситета (2004), почетного профессора УГТУ-УПИ (2004) и Санкт-Петербургского технологического университета (2011), а также почетного гражданина города Екатеринбурга (2009).

*Коллеги и сотрудники  
Уральского федерального университета  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
к юбилею О.Н. Чупахина*

# Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья  
УДК 547.1'1  
DOI: 10.14529/chem240401

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЧЕЛЯБИНСКЕ

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

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

**Аннотация.** В обзоре приведены научные достижения Челябинской школы химиков-элементооргаников с 2011 года по настоящее время.

**Ключевые слова:** элементоорганические соединения, синтез, строение, реакционная способность

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Химия элементоорганических соединений в Челябинске // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 7–43. DOI: 10.14529/chem240401

Review article  
DOI: 10.14529/chem240401

## CHEMISTRY OF ORGANOELEMENT COMPOUNDS IN CHELYABINSK

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The review presents the scientific achievements of the Chelyabinsk School of Organoelement Chemists from 2011 to the present.

**Keywords:** organoelement compounds, synthesis, structure, reactivity

**For citation:** Sharutin V.V. Chemistry of organoelement compounds in Chelyabinsk. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):7–43. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240401

### Введение

Исследования в области химии элементоорганических соединений в Челябинске начались с момента появления в Южно-Уральском государственном университете (ЮУрГУ) докторов химических наук В.В. Шарутина, О.К. Шарутиной и кандидата химических наук В.С. Сенчурина, которые по приглашению ректора ЮУрГУ А.Л. Шестакова в 2011 году приехали из Благовещенска Амурской области. Отметим, что научная работа в этом направлении началась в Советском Союзе в г. Горьком (ныне Нижний Новгород) в 1971 году, поэтому я позволю себе кратко остановиться на периоде, который предшествовал переезду указанных химиков на Южный Урал более подробно. Воспоминания каждого человека о своей жизни, неудачах и достижениях, запоминающихся случаях мне всегда были интересны, поскольку эта информация позволяла представить масштаб его личности и дела, которому он посвятил свою жизнь. Моя жизнь тесно связана с химией, а истоки моей любознательности к химии проявились уже в третьем классе начальной школы, когда я узнал технологию приготовления черного пороха и устроил дома небольшой пожар. Интерес к химии сохранился, и в 1974 году я закончил химический факультет Горьковского университета (ныне Нижегородский университет). Во время учебы в университете занимался в научном кружке под руководством академика Г.А. Разуваева и доцента Н.А. Осановой, с которыми опубликовал свои первые

© Шарутин В.В., 2024.

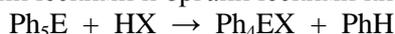


научные работы по химии органических соединений сурьмы и висмута в таких журналах как «J. Organometal. Chem.» и «Доклады АН СССР». С 1974 года работал в академическом институте химии АН СССР (сейчас носит название института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) в лаборатории д.х.н. Г.А. Домрачева в должности младшего научного сотрудника. В 1982 году защитил кандидатскую диссертацию «Ферроцильные и цимантренильные соединения металлов IV-V групп». Докторскую диссертацию «Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможности применения в органическом синтезе» защитил в Иркутском институте химии в 1995 году. С 2011 года работаю в Южно-Уральском государственном университете, в котором со своими учениками исследую вопросы синтеза, строения и реакционной способности элементоорганических соединений.

Исторически так сложилось, что первые исследования в области элементоорганических соединений я провел, занимаясь на кафедре органической химии в Горьковском университете. Именно в нем были исследованы реакции пентафенилфосфора и -сурьмы с гидроксилсодержащими соединениями и получены алкоксиды и ароксиды тетрафенилсурьмы, тетрафенилфосфора и исследован их термолиз. Показано, что взаимодействие пентафенильных соединений фосфора и сурьмы со спиртами и фенолом протекают по единой схеме с отщеплением одной фенильной группы от атома фосфора или сурьмы и образованием алкоксидов и феноксидов тетрафенильных соединений указанных элементов [1]. О возможности использования пентафенилвисмута в органическом синтезе сообщалось нами в следующей работе [2]. Позже Нобелевский лауреат по химии Дерек Бартон опубликовал первую свою статью из серии научных публикаций по использованию висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе [3].

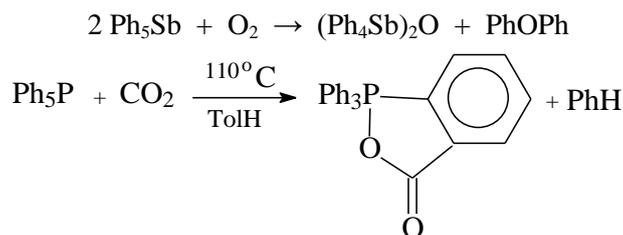
Параллельно мною проводились исследования в области ферроцильных и цимантренильных производных металлов IV и V групп [4–7], которые составили основу моей кандидатской диссертации [8].

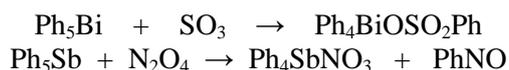
По завершении кандидатской диссертации я продолжил работу по пентафенильным производным элементов V группы. Известно, что пентаарилфосфор, -сурьма и -висмут, которые были получены в середине прошлого столетия [9–11], явились базовыми реагентами для синтеза новых производных общей формулы  $\text{Ph}_4\text{EX}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), которые получали дефенилированием пентафенильных соединений неорганическими и органическими кислотами  $\text{HX}$ .



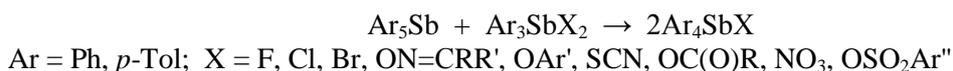
Наиболее полно реакции деарилирования изучены для производных сурьмы (деарилирование пентаарилсурьмы оксимами [12,13], фенолами [14],  $\beta$ -дикетонами [15], аренсульфоновыми кислотами [16]). В меньшей степени изучены подобные реакции пентафенилвисмута (деарилирование фенолами [17], аренсульфоновыми кислотами [18,19]). Реакция может не останавливаться на первой стадии, в некоторых случаях деарилирование протекает с отщеплением второй арильной группы, как, например, в случае пента-*n*-толилсурьмы и циклогексаноноксима, что приводит к синтезу бис(циклогексаноноксимата) три-*n*-толилсурьмы с выходом 86 % [20].

Весьма интересны реакции пентафенилфосфора, -сурьмы и -висмута с малыми молекулами, такими как  $\text{O}_2$  [21],  $\text{CO}_2$  [22],  $\text{SO}_3$  [23],  $\text{N}_2\text{O}_4$  [24], продуктами которых являются соединения различного строения:



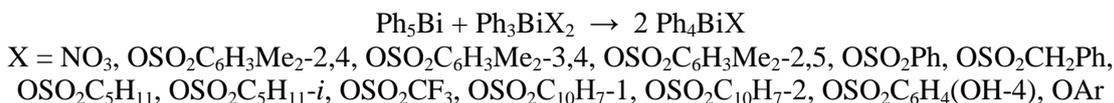


Эффективным способом синтеза производных сурьмы и висмута общей формулы  $\text{Ar}_4\text{EX}$  ( $\text{E} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{X}$  – электроотрицательный лиганд) является метод, основанный на реакции перераспределения лигандов, когда из пентаарилсурьмы или пентафенилвисмута и производных сурьмы и -висмута симметричного строения  $\text{Ar}_3\text{EX}_2$  получают целевой продукт. Показано, что при комнатной температуре в ароматическом углеводороде для полного завершения реакции требовалось около суток, а при нагревании на кипящей водяной бане полнота превращения достигалась за 1–2 часа. Подобное превращение осуществляется с диороданидами, динитратами, дикарбоксилатами, дисульфонатами, диоксиматами и диароксидами триарилсурьмы [25–28]:

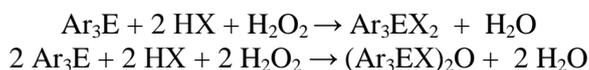


Преимуществом данного метода синтеза соединений  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  является высокий выход и легкость выделения целевого продукта, а также мягкие условия проведения реакции (комнатная температура или непродолжительное нагревание на водяной бане).

Пентафенилвисмут реагирует с производными общей формулы  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$  аналогично [29–31]:



Среди арильных соединений сурьмы и висмута наиболее изученными являются производные общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  и  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{X}$  – остаток неорганической, карбоновой, сульфоновой кислот, оксима или фенола). В основе эффективного метода их синтеза лежит реакция окислительного присоединения, когда целевой продукт получают из триарильных соединений сурьмы или висмута и кислот в присутствии окислителя (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, *трет*-бутилпероацетат и др.) [32]:



### Химия элементоорганических соединений в Челябинске (2011–2024 гг.)

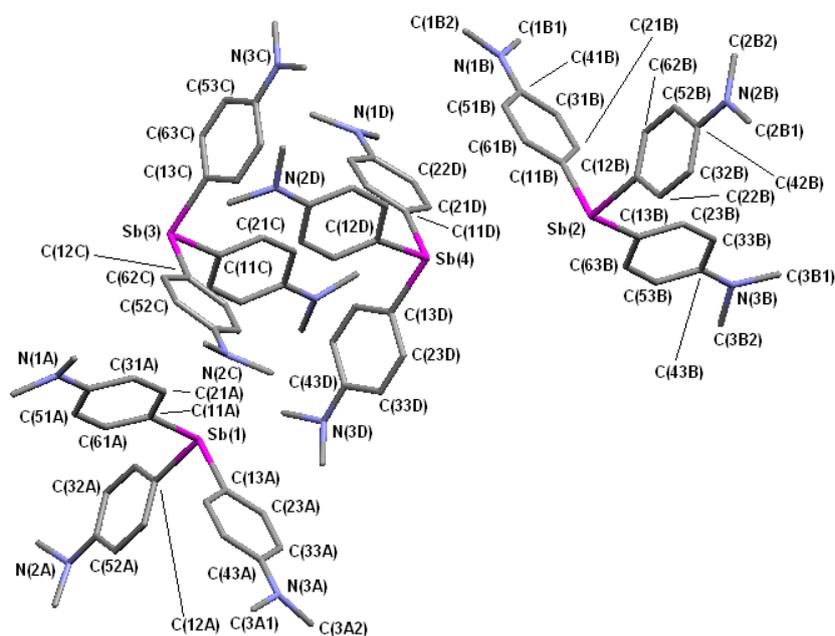
В Южно-Уральском государственном университете (ЮУрГУ) по этой теме химиками-элементоорганиками, приехавшими в Челябинск в 2011 году из Благовещенска (В.В.Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин), было опубликовано более 600 научных публикаций, среди которых следует в первую очередь выделить две монографии [32, 33], учебник [34] и обзорные статьи, посвященные органическим производным сурьмы [35, 36], висмута [37–39], олова [40], платины [41–43], золота [44, 45] и циркония [46]. Автором не ставилась задача включить в настоящий обзор все опубликованные коллективом лаборатории химии элементоорганической химии ЮУрГУ за последние 13 лет научные работы. Обзор составлен был исключительно для ознакомления с наиболее значимыми работами химиков-элементооргаников ЮУрГУ.

Первыми элементоорганическими соединениями, с которыми я начал работать в Нижегородском университете (1971 год), являлись трифенильные производные сурьмы и висмута, поэтому было естественным продолжить исследования по этой теме и в ЮУрГУ. Появившийся в лаборатории химии элементоорганических соединений монокристалльный дифрактометр фирмы «БРУКЕР» значительно облегчил химикам ЮУрГУ исследовательскую работу. За время работы школы химиков-элементооргаников ЮУрГУ под руководством профессоров В.В. Шарутина и О.К.Шарутиной к 2025 году было опубликовано более 600 статей в научных журналах, но приводить их в настоящем обзоре не представляется целесообразным. Научный материал для простоты восприятия был разбит на блоки, в первом из которых описываются вопросы синтеза, строения и реакционной способности триарильных соединений сурьмы и висмута.

### Синтез, строение и реакционная способность триарильных соединений сурьмы и висмута

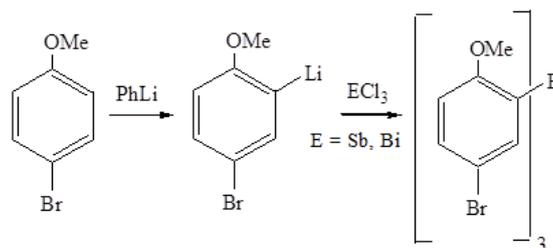
Наиболее изученными арильными производными трехвалентных сурьмы и висмута являются соединения с фенильными и, в меньшей степени, *n*-толильными лигандами. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов сурьмы и висмута позволяет им образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими потенциальные координирующие центры, что приводит к увеличению координационного числа центрального атома. Было найдено, что атомы висмута в молекулах *трис*(3-метилфенил)висмута имеют тетрагональную координацию с атомами углерода арильных заместителей и неподеленной электронной парой в вершинах тетраэдра [47]. Длины связей Bi–C и величины углов CBiC равны 2,216(8), 2,222(8), 2,293(9) Å и 93,8(3)°, 95,3(3)°, 96,7(3)° соответственно. Проанализированы геометрические характеристики молекул триарильных соединения висмута, выявлены факторы, влияющие на значения длин связей Bi–C и валентных углов CBiC.

С целью дальнейшего исследования арильных соединений высококоординированных сурьмы (III) и висмута(III) впервые были получены *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма [48,49], *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут [50] и усовершенствована методика синтеза структурно неохарактеризованной *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы [46]. *Трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьму получали взаимодействием 4-бром-*N,N*-диметиланилина с литием в диэтиловом эфире с последующим добавлением к эфирному раствору 4-*N,N*-диметиламинофениллития треххлористой сурьмы. Из раствора были выделены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования [51]. По данным РСА, в кристалле *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы присутствуют четыре типа кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых различаются незначительно. Молекулы имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с тремя атомами углерода трех арильных лигандов и неподеленной электронной пары в его вершинах:

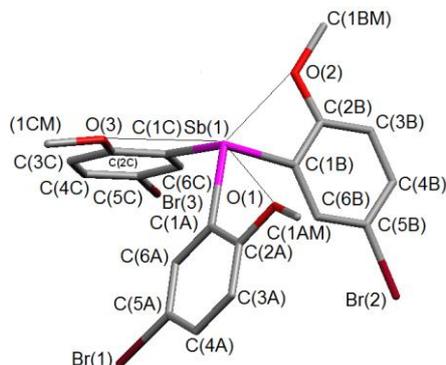


Введение потенциальных координирующих центров в *para*-положения ароматических колец в молекулах *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы не приводит к возникновению существенных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

После обработки трихлорида сурьмы или висмута 5-бром-2-метоксифениллитием образуются *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма или *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут соответственно [48–50]:

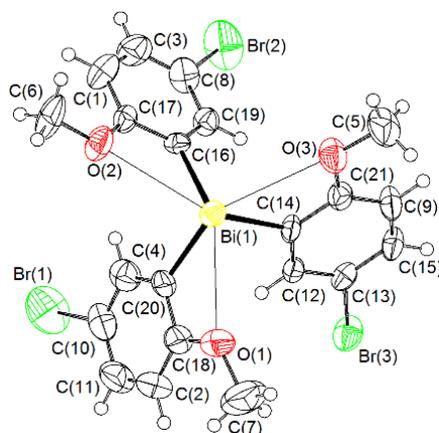


Полученные соединения представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества, устойчивые к действию кислорода и влаги воздуха. По данным РСА, молекула *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы имеет конфигурацию тригональной пирамиды [48, 49].



Помимо трех внутримолекулярных контактов  $Sb \cdots O$  в кристалле наблюдаются укороченные межмолекулярные контакты центрального атома с атомом брома одного из арильных лигандов соседней молекулы.

По данным РСА, молекула *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута также имеет конфигурацию тригональной пирамиды [50]:



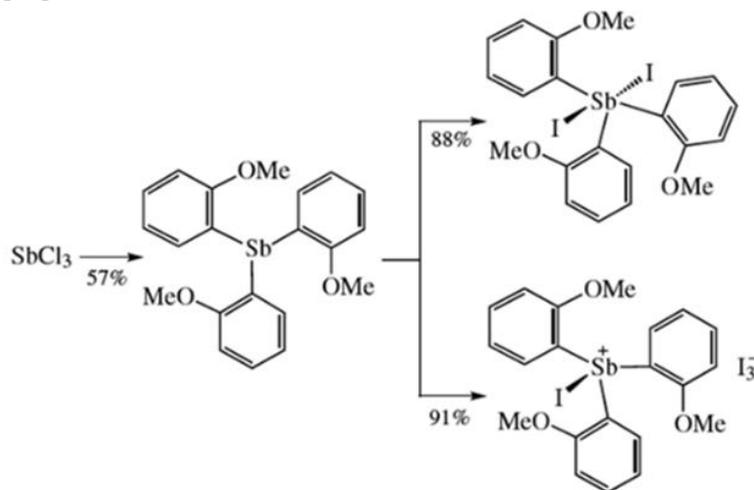
Длины связей  $Bi-C$  равны 2,252(4), 2,256(4) и 2,272(4) Å. Валентные углы  $SBiC$  составляют 90,59(13); 93,33(13) и 93,06(13)° (среднее значение 92,32°), что меньше значения тетраэдрического угла и объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме висмута. Атомы кислорода метокси-групп координированы на атом висмута (внутримолекулярные расстояния  $Bi \cdots O$  равны 3,020(4), 3,092(4), 3,081(4) Å).

Взаимодействием 2-метокси-5-хлорфениллития (2-MeO)(Cl-5) $C_6H_3Li$  с  $SbCl_3$  (3:1) в диэтиловом эфире синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, кристаллизующаяся из бензола в виде сольвата [52]. По данным РСА в кристалле соединения атомы сурьмы в первом приближении имеют тригональное окружение лигандов и неподеленную электронную пару. Соединение изоструктурно *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьме (сольват с бензолом) [44]. Длины связей  $Sb-C$  равны 2,167(2); 2,174(2) и 2,166(2) Å, а валентные углы  $CSbC$  составляют 92,30(7); 94,70(8); 94,63(8)°. С учетом координации атомов кислорода метоксигрупп к атому металла [внутримолекулярные расстояния  $Sb \cdots OMe$  3,053(1); 3,054(1) и 3,011(1) Å] его координационное число воз-

растает до 6. По аналогичной схеме был получен изоструктурный *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмут [53]. С учетом координации атомов кислорода MeO-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{OMe}$  3,014(6); 3,088(6) и 3,168(6) Å) координационное число центрального атома составляет 6 (3 + 3).

Окисление триарильных соединений сурьмы и висмута дигалогенидами меди и галогенами приводит к образованию дигалогенидов триарилсурьмы и триарилвисмута. Так, реакции *трис*(4-фторфенил)сурьмы с дибромидом меди в ацетоне дает дибромид с выходом 92 % [54]. Аналогичные реакции *трис*(4-этилфенил)сурьмы с дихлоридом или дибромидом меди (1:2 мольн.) в ацетоне, а также прямым галогенированием *трис*(4-этилфенил)сурьмы хлором или бромом в хлороформе синтезированы дихлорид и дибромид *трис*(4-этилфенил)сурьмы соответственно [55]. Взаимодействием *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с дихлоридом и дибромидом меди в ацетоне получены дихлорид и дибромид *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы с выходами 85 и 92 % соответственно [56]. Окисление триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием бис(2,5-дифторбензоата) трис(4-трифторметилфенил)сурьмы с выходом 81 %. Обработкой треххлористой сурьмы 2-метокси-5-хлорфениллитием (1:3 мольн.) в диэтиловом эфире синтезирована *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма, кристаллизующаяся из бензола в виде сольвата. Обработка сольвата бромом в хлороформе приводит к образованию дибромиды трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, выделенного из бензола в форме сольвата с бензолом [57]. Продукт аналогичной реакции с хлором – дихлорид *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы – получен также окислением *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы дихлоридом меди в ацетоне. При взаимодействии *трис*(3-фторфенил)сурьмы с хлором, бромом и иодом в бензоле получены дихлорид, дибромид и диiodид *трис*(3-фторфенил)сурьмы. Дихлорид и дибромид были также получены в реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с дигалогенидами меди в ацетоне [58]. Дифторид *трис*(3-фторфенил)сурьмы получен в реакции обмена из дихлорида *трис*(3-фторфенил)сурьмы и фтористого натрия. По данным рентгеноструктурного анализа, centrosymmetric молекулы дихлорида, дибромиды и четыре типа кристаллографически независимых молекул диiodида имеют конфигурацию тригональной пирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Методом PCA определено строение ряда триарильных соединений сурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4$ , атом металла в которых имеет координацию тетрагональной пирамиды [59–62]. Отметим, что триарильные соединения сурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  ( $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4$ , в основном, окисляются иодом до соответствующих диiodидов, кроме последних трех, для которых характерно образование нетривиальных триiodидов иодтриарилсурьмы, например [62]:

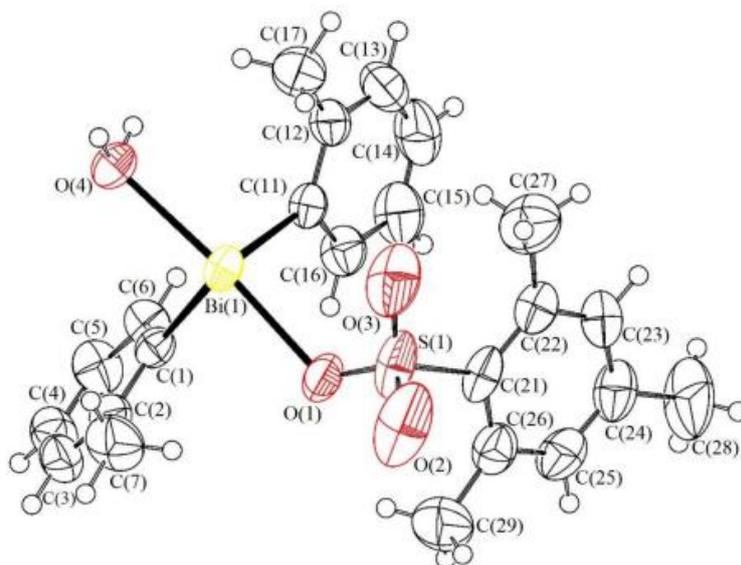


Взаимодействие дибромиды триарилсурьмы с нитратом, роданидом и фторидом натрия в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре приводит к образованию биядерных мостиковых соединений сурьмы  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbONO}_2]_2\text{O}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{SbNCS})_2\text{O}$ ,  $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$ ,  $[(4\text{-$

$\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbNCS}]_2\text{O}$  и мооядерных производных  $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb(NCS)}_2$  и  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$  [63]. Атомы металла в молекулах полученных соединений имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными атомами в аксиальных положениях.

Менее изученными являются арильные производные трехвалентного висмута  $\text{Ar}_2\text{BiX}$  (X – электроотрицательный лиганд), которые привлекают внимание многих исследователей. Для получения указанных производных висмута несимметричного строения используют преимущественно реакции деарилрования триарилвисмута кислотами  $\text{HX}$  [37, 38]. Полнота деарилрования триарилвисмута определяется соотношением исходных реагентов, природой кислоты и условиями проведения реакций. В связи с этим представлялось интересным расширить ряд подобных аренсульфонатов диарилвисмута и сравнить структурные особенности представителей этого ряда соединений на большем числе примеров.

Взаимодействием три(*орто*-толил)висмута с дигидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил) висмута [64]. В кристалле гидрата его молекулы содержат координационносвязанную воду, причем расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$  составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи  $\text{Bi}-\text{O}$  (2,388(4) Å) в группировке  $\text{Bi}-\text{OSO}_2\text{Mez}$  и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å).



Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  (2,235(5) и 2,237(5) Å) несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и углерода (2,36 Å), а угол  $\text{SBiC}$  составляет  $97,77(19)^\circ$ . Поэтому можно считать, что координационный полиэдр атома висмута представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода в аксиальных положениях и двумя арильными лигандами с неподеленной электронной парой – в экваториальных позициях. Расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$  составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи  $\text{Bi}-\text{O}$  (2,388(4) Å) в группировке  $\text{Bi}-\text{OSO}_2\text{Mez}$  и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å).

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,5-диметилбензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.) в толуоле синтезирован и структурно охарактеризован бис(2,5-диметилбензолсульфонат) фенилвисмута, представляющий собой координационный полимер, в котором атомы висмута имеют искаженную квадратнопирамидальную координацию с атомом углерода в аксиальном положении ( $\text{Bi}-\text{C}$  2,247(5) Å) и атомами кислорода в основании ( $\text{Bi}-\text{O}$  2,390(9)–2,403(10) Å) [65]. Пентафенилвисмут и пентафенилсурьма фенилируют дисульфонат фенилвисмута (2:1 мольн.) до трифенилвисмута.

Взаимодействием трифенилвисмута и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты (1:1 мольн.) в бензоле получен с выходом 91 % 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута [66]. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт является сольватом с бензолом и имеет полимерное строение. В кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (а и б), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы висмута имеют бисфе-

ноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода карбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара. Аксиальные углы  $\text{O}(\text{BiO})$  составляют  $159,62(12)$  и  $159,95(12)^\circ$ . Экваториальные углы  $\text{CSbC}$  имеют значения  $103,4(2)$  и  $103,0(2)^\circ$  в молекулах а и б соответственно. Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  составляют  $2,232(6)$ ,  $2,303(7)$  Å (а) и  $2,240(5)$ ,  $2,300(7)$  Å (б) и сравнимы с аналогичными расстояниями для ранее структурно охарактеризованных карбоксилатов диарилвисмута. Посредством взаимодействий атомов висмута с атомами кислорода молекулы одного слоя в кристалле образуют полимерные цепи  $[\cdots\text{Bi}(\text{Ph})_2-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{O}\cdots]_n$  вдоль кристаллографической оси а.

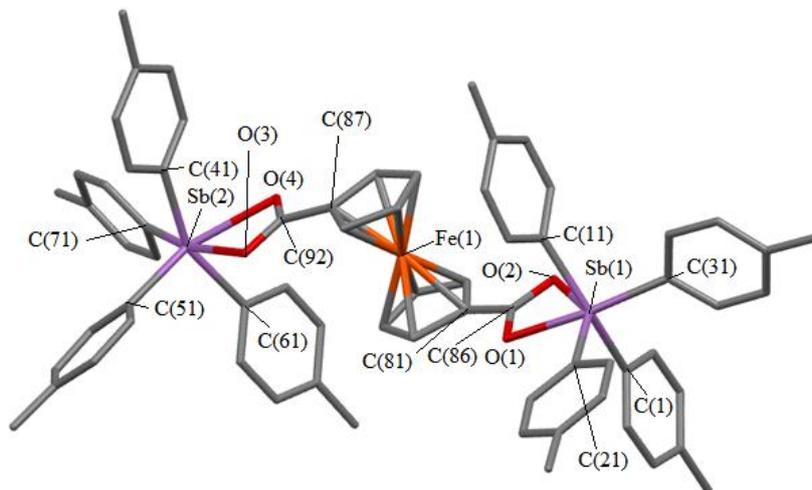
Как правило, триарильные соединения сурьмы являются прекурсорами для получения производных пентавалентной сурьмы, которые используются в различных областях химии [67].

Второй блок научных исследований, проведенный в ЮУрГУ химиками-элементоорганиками, касался реакций замещения в ряду арильных соединений сурьмы(V) и висмута(V), причем особое внимание уделялось реакциям деарилирования пентаарильных соединений фосфора, сурьмы и висмута органическими соединениями, содержащими активный атом водорода.

### Реакции замещения в ряду арильных соединений сурьмы(V) и висмута(V)

Для арильных производных сурьмы(V) и висмута(V) характерны обычные реакции замещения. Так, взаимодействием дибромид три(*мета*-толил)сурьмы с *мета*-толилмагнибромидом получен бромид тетра(*мета*-толил)сурьмы [68]. По данным РСА, в его кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых тригонально-бипирамидальных молекул с атомом брома в аксиальном положении. Длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$ ,  $\text{Sb}-\text{Br}$ , экваториальные углы  $\text{CSbC}$  и аксиальные углы  $\text{BrSbC}$  равны  $2,117(5)$ – $2,165(5)$ ;  $2,8803(8)$ ,  $2,9390(8)$  Å;  $118,3(2)$ – $119,6(2)^\circ$  и  $174,9(1)^\circ$ ,  $171,9(2)^\circ$ . В Для пентаарильных производных элементов 15 группы наблюдаются и реакции внедрения, когда, например, из пентафенилфосфора и оксида серы  $\text{SO}_2$  (стеклянная ампула,  $24^\circ\text{C}$ , 1 ч, перекристаллизация из воды) образуется тиобензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PhSO}_2\text{S}]^-$  [69].

Известно, что молекулы пентаарильных соединений фосфора, сурьмы и висмута имеют преимущественно строение тригональной бипирамиды, в которых менее прочно связаны с центральным атомом металла арильные лиганды, находящиеся в апикальных положениях [70]. Для указанных производных широко изучены реакции замены арильного лиганда на электроотрицательную группу X, когда конечным продуктом реакции, как правило, является ионное соединение  $[\text{Ar}_4\text{E}]^+[\text{X}]^-$ . Именно по этой схеме были получены оксиматы, карбоксилаты тетраарилсурьмы [71], причем присутствие двух карбоксильных групп в кислоте не мешает полному протеканию реакций, например [72, 73]. При взаимодействии пентафенил- и пента(*пара*-толил)сурьмы с ферроцендикарбоновой кислотой (мольные соотношения 1:1 и 2:1) в толуоле ( $20^\circ\text{C}$  24 ч) имеет место замещение водорода в одной или двух карбоксилатных группах и образование ферроценкарбоксилатов тетраарилсурьмы  $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$ ,  $\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbPh}_4$  и  $p\text{-Tol}_4\text{SbC}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OSbTol}_4$  с выходом до 83 %:



Установлено, что в реакциях с пентафенилсурьмой 2,3-дигидроксibenзойная и 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислоты проявляют себя как бифункциональные соединения и образуют биядерные продукты  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O},\text{O}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH-3})^-]$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4$ -4 соответственно [74]. Реакция с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой протекает с участием только гидроксигрупп, а с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой – с участием гидрокси- и карбокси-групп. 2,6-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с пента(*para*-толил)сурьмой только по карбоксильной группе, давая 2,6-дигидроксibenзоат тетра(*para*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3[(\text{OH})_{2-2,6}]$ .

Опубликовано несколько статей [75–77], в которых обсуждаются реакции дефенилирования пентафенилфосфора 2-метоксibenзойной, 2-нитробензойной, малеиновой и тетрафторфталево́й кислотами в бензоле [75]. Показано, что целевые продукты выделены после перекристаллизации из воды в виде гидратов, в которых кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и однозарядных или двухзарядных карбоксилатных анионов. Взаимодействием сольвата пентафенилфосфора ( $\text{Ph}_5\text{P}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ) с 2,4-динитробензолсульфоно́вой кислотой в растворе бензола синтезирован термически устойчивый (температура плавления 185 °С) и устойчивый к действию воды и кислорода воздуха 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^-$ , хорошо растворимый в воде, ацетоне, спирте, диоксане, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле, ксилоле и нерастворимый в алифатических углеводородах [76]. По той же схеме из пентафенилфосфора, пентафенилсурьмы и 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получены с выходом до 90 % (2-карбокси)бензолсульфонаты тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  и тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-2})]^-$  [77].

Взаимодействием пента(*para*-толил)сурьмы с бензойной кислотой в толуоле получен бензоат тетра(*para*-толил)сурьмы, в котором координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях, а также присутствуют внутримолекулярные контакты между карбонильными атомами кислорода и центральным атомом [78]. Аналогично получены 2,3,4,5-тетрафторбензоат тетрафенилсурьмы [79], фенилпропионат тетрафенилсурьмы [80], фенилацетат тетрафенилсурьмы [81] и ферроценкарбоксилат тетрафенилсурьмы [82].

Показано, что пентаарильные соединения фосфора, сурьмы и висмута реагируют с кислотами  $\text{HX}$  по единой схеме с отщеплением арена и образованием  $\text{Ar}_4\text{EX}$ , независимо от природы и строения кислоты, стерических затруднений лиганда  $\text{X}$  и условий проведения реакций [83–104].

Отметим анти-лейшманиозную активность фторированных карбоксилатов сурьмы, более всего проявляющаяся для производных с четырьмя толильными лигандами при атоме сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}^{\text{F}}$  [105], по сравнению с соединениями  $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{F}}]_2$  [106].

Кристаллизацией бензолсульфоната тетра(*para*-толил)сурьмы из толуола или воды получены два структурных изомера (I и II) [107]. В первом атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,097(11) (экв.), 2,103(10) (экв.), 2,111(10) (экв.), 2,139(10) (акс.),  $\text{Sb}-\text{O}$  2,400(7) Å;  $\text{OSbC}$  176,9(3)°,  $\text{C}_{\text{экв}}\text{SbC}_{\text{экв}}$  115,3(4)°, 118,7(4)°, 119,1(4)°). Второй кристалл состоит из тетраэдрических катионов тетра(*para*-толил)стибония ( $\text{Sb}-\text{C}$  2,097(2), 2,097(2), 2,105(2), 2,106(3) Å;  $\text{CSbC}$  104,68(9)°–117,25(9)°) и бензолсульфонатных анионов ( $\text{S}-\text{O}$  1,439(2), 1,451(2), 1,454(2) Å;  $\text{OSO}$  112,82(15)°–113,70(16)°;  $\text{OSC}$  104,74(13)°–105,78(12)°).

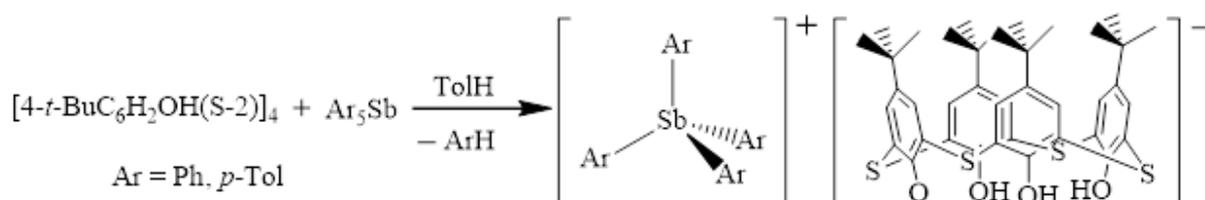
В некоторых случаях реакции пентаарилсурьмы с кислотами сопровождаются образованием соединений трехкоординированного углерода. Так, при кристаллизации продуктов реакций пентафенилсурьмы с 2,4-динитробензолсульфоно́вой кислотой и пента(*para*-толил)сурьмы с бромоводородной кислотой из смеси бензол–октан на воздухе наряду с целевыми продуктами – 2,4-динитробензолсульфонатом тетрафенилсурьмы и бромидом тетра(*para*-толил)сурьмы – выделены новые ионные комплексы сурьмы с трехкоординированным атомом углерода в катионе  $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^- \cdot 3\text{PhH}$  (32 %) и  $[(p\text{-Tol}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+\text{Br}^-$  (следовое количество) [108]. Катионы имеют практически плоские центральные фрагменты  $\text{CO}_3\text{Sb}_3$ . Углы  $\text{OCO}$  и  $\text{COSb}$  близки к 120°, связи  $\text{C}-\text{O}$  изменяются в интервале 1,277(4)–1,290(3) Å, расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  (2,266(2)–2,299(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Экспериментально установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия целевых

продуктов указанных реакций с карбонатами *bis*(тетраарилсурьмы), которые также образуются в условиях реакций из пентаарилсурьмы и углекислого газа воздуха.

Пентафенилсурьма реагирует с 1,2-дифенилэтандиондиоксимом и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимом в толуоле, при этом образуются сольват 1,2-дифенилэтандиондиоксимата *bis*(тетрафенилсурьмы) с толуолом  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{NOSbPh}_4 \cdot 2 \text{ PhCH}_3$  и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$  [109]. В первом случае молекула соединения centrosymmetricна с центром инверсии посередине связи С–С этанового фрагмента. Во втором кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул А и В. Атомы сурьмы в I и II имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение: экваториальные углы CSbC и аксиальные CSbO равны  $114,95(10)^\circ$ – $126,82(11)^\circ$  и  $173,24(9)^\circ$  (I);  $117,2(2)^\circ$ – $122,9(2)^\circ$ ,  $178,15(18)^\circ$  (IIa);  $112,3(2)^\circ$ – $127,7(2)^\circ$ ,  $175,09(18)^\circ$  (IIb). Длины связей Sb–C и Sb–O составляют соответственно 2,106(3)–2,182(3) и 2,1344(17) Å (I); 2,118(5)–2,199(5); 2,153(4) Å (IIa); 2,106(5)–2,200(5), 2,120(4) Å (IIb).

По сходной схеме реагирует пентафенилсурьма с 4-нитрофенолом [110], 4-циклогексадиенилфенолом, 2,6-дибром-4-трет-бутилфенолом, 2,6-дибром-4-нитрофенолом, 2,4-динитрофенолом [111], 2,4-дифторфенолом, 2,5-дифторфенолом [112], пента(*para*-толил)сурьма с 2,6-дихлорфенолом, 2,4-динитрофенолом и 2,4,6-тринитрофенолом [113], 2,4,6-трихлофенолом и 3,4,5-трифторфенолом [114].

Весьма интересны реакции пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы с каликсареном  $[4-t\text{-BuC}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{S}-2)]_4$  (CArH), которые протекают с отщеплением арена и образованием ионных продуктов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{CAr}]^- \cdot \text{ToIH}$  и  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{CAr}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  с выходом до 96 % [115]. Соединения идентифицированы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, полученные производные представляют собой ионные комплексы с сольватными молекулами толуола и воды соответственно. В катионах атомы сурьмы имеют тетраэдрическую координацию с арильными лигандами в вершинах полиэдра, анионы представлены депротонированной формой *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионах соединений искажена в незначительной степени. Углы CSbC отклоняются от теоретического значения и варьируются в пределах  $106,0(4)^\circ$ – $117,7(4)^\circ$  и  $105,75(15)^\circ$ – $112,84(15)^\circ$ , среднее значение длин связей Sb–C составляет 2,101(3) и 2,106(4) Å соответственно. Анион [CAr]<sup>−</sup> находится в конформации конуса, верхний обод которого представлен трет-бутильными группами в *para*-положении, а нижний – гидроксигруппами, одна из которых депротонирована. Длины связи C<sub>Ar</sub>–O<sup>−</sup> (1,318(4) и 1,326(4) Å) меньше среднего значения длин связей C<sub>Ar</sub>–OH (1,338(4) и 1,343(4) Å), что свидетельствует о повышении ее кратности и локализации отрицательного заряда именно на этом атоме кислорода.



В некоторых случаях реакции пентаарилсурьмы с фенолами протекают не тривиально, как, например, при взаимодействии пента(*para*-толил)сурьмы с 2,6-ди(трет-бутил)фенолом в толуоле, когда имеет место образование три(*para*-толил)сурьмы и продукта окисления исходного фенола – 2,6,2',6'-тетра-третбутилдифенохинона [116]. Минорным продуктом реакции является оксид три-(*para*-толил)сурьмы, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом.

### Реакции пентаарилсурьмы с β-дикетонами

Поскольку β-дикетоны являются сравнительно сильными С–Н кислотами, рK<sub>α</sub> которых приближается к значениям рK<sub>α</sub> некоторых фенолов, можно предположить, что β-дикетоны будут взаимодействовать с пентаарилсурьмой с образованием β-дикетонатов тетраарилсурьмы. Действительно, реакции пентаарилсурьмы с β-дикетонами протекают при комнатной температуре в

растворе ароматического углеводорода с образованием арена и  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы, выход которых достигает 99 % [117].



Продолжая исследование по указанной теме в ЮУрГУ был синтезирован ряд  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы. Одним из них являлся дибензоилметанат тетра(*para*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{OCPh})_2$ , в котором атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (аксиальные углы  $\text{CSbC}$  и  $\text{CSbO}$  составляют  $159,9(2)^\circ$  и  $165,24(14)\text{--}169,51(15)^\circ$ ) [118]. Длины связей  $\text{Sb--C}$  изменяются в интервале  $2,148(6)\text{--}2,165(5) \text{ \AA}$ , в гетероциклах ( $\text{SbO}_2\text{C}_3$ ) расстояния  $\text{Sb--O}$  и  $\text{O--C}$  равны  $2,240(6)\text{--}2,313(6)$  и  $1,267(6)\text{--}1,281(6) \text{ \AA}$  соответственно.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в толуоле синтезирован биядерный хелатный комплекс  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{O})(\text{O})\text{CCH}(\text{Me})\text{CO}]_2\text{SbPh}_4$  [119]. В комплексе атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, *транс*-углы  $\text{CSbC}$  и  $\text{CSbO}$  изменяются в интервале  $158,3(8)\text{--}169,1(9)^\circ$ , длины связей  $\text{Sb--C}$   $2,06(2)\text{--}2,25(2) \text{ \AA}$ . В двух шестичленных металлоциклах  $[\text{SbO}_2\text{C}_3]$  расстояния  $\text{Sb--O}$   $2,25(1)\text{--}2,29(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{O--C}$   $1,20(2)\text{--}1,32(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{C--C}$   $1,32(3)\text{--}1,53(3) \text{ \AA}$ . Подобная реакция пента(*para*-толил)сурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (2:1 мольн.) в толуоле приводит к образованию аналогичного продукта [120].

Реакции пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы с  $\beta$ -дикетонами в бензоле ( $100^\circ\text{C}$ , 1 ч) приводят к образованию  $\beta$ -дикетонатов тетраарилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$ ,  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CEtC}(\text{O})\text{Me}]$  и  $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NHPh}]$ , охарактеризованных ИК-спектрами и рентгеноструктурным анализом [121].

$\beta$ -Дикетонаты тетраарилсурьмы можно синтезировать и из галогенида тетраарилсурьмы и натриевых солей октантетраоном-2,4,5,7, 3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола и 2,2,9,9-тетраметил-3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола в тетрагидрофуране [122]. Показано, что координация атомов сурьмы в комплексах – искаженная октаэдрическая.

Исследованы реакции бромида тетрафенилсурьмы с натриевыми солями 3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола и 2,2,9,9-тетраметил-3,8-диоксодека-4,6-диен-5,6-диола при различном мольном соотношении реагентов [123]. Вне зависимости от мольного соотношения образуются биядерные хелатные комплексы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{O})(\text{O})\text{CCH}(\text{R})\text{CO}]_2\text{SbPh}_4$ . Строение полученных комплексов установлено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Следует отметить строение четырех биядерных дикетонатных комплекса дифторида бора [124]. Полученные комплексы содержат следующие пары лигандов, связанных через атом серы с их центральными атомами углерода: ацетилацетонацетилацетон, ацетилацетон-ацетоуксусный эфир, ацетилацетон-дибензоилметан, ацетилацетон-бензоилацетон. Их структура подобна структуре ароматических сульфидов. Обсуждается влияние  $\gamma$ -заместителей на структуру хелатного цикла и на заместители рядом с  $\beta$ -атомами углерода.

### Реакции перераспределения лигандов

В 1996 году была открыта реакция перераспределения лигандов, когда из пентаарилсурьмы и производных  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  в растворе арена были синтезированы с высоким выходом галогениды, роданиды, нитраты, нитриты, сульфонаты, карбоксилаты, феноляты, алкоголяты, оксиматы и *N,N*-диалкилдитиокарбаматы тетраарилсурьмы [32, 37, 38, 125, 126]. Позднее были открыты аналогичные реакции для производных висмута [29–32]. Естественным представлялось продолжение исследований в этом направлении и в Челябинске.

Показано, что взаимодействие *бис*(4-иодфеноксид)трифенилсурьмы с пентафенилсурьмой приводит к синтезу 4-иодфенокситетрафенилсурьме, строение которой доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА [127].

Показано, что подобные реакции пентафенилсурьмы с *бис*(бензилоксид)трифенилсурьмой и *бис*(трифенилсилоксид)трифенилсурьмой также имеют место [128], как и реакция пента(*para*-толил)сурьмы с дибромидом три(*para*-толил)сурьмой, когда из реакционной среды с выходом 97 % был выделен бромид тетра(*para*-толил)сурьмы [129].

Указанным методом были синтезированы оксиматы тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbON}=\text{CHR}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2$  [130], 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетрафенилсурьма, 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетрафенилсурьма, 2,3,4,5,6-пентафторфенокситетра(*para*-толил)сурьма

и 2,3,4,5,6-пентахлорфенокситетра(*para*-толил)сурьма [131], 2,4,6-тринитрофенокситетрафенилсурьма [132], 2,4,6-трихлорфенокситетрафенилсурьма [133].

Реакция перераспределения лигандов между пентафенилвисмутом и 2,4-диметилбензолсульфонатом дифенилсурьмы приводит к образованию 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута [134]. Атом Вi в соединении имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей Вi–С равны 2,198(3)–2,208(3) Å, расстояние Вi–О и величина аксиального угла СВiО составляют 2,658(3) Å и 174,24(12)° соответственно.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 % [135].

Подобное перераспределение лигандов имеет место и в реакции пентафенилвисмута с бис(2,5-динитрофеноксидо)трифенилвисмутом [136].

Показано, что при эквимольном соотношении исходных реагентов конечным продуктом данной реакции являются производные несимметричного строения. Так, взаимодействием бис(2-оксидбензальдоксимата) трифенилсурьмы с дихлоридом трифенилсурьмы (толуол, 1 ч, 100 °С) синтезирован хлоро(2-оксидбензальдоксимат) трифенилсурьмы, который фенилируется пентафенилсурьмой до 2-оксидбензальдоксимата тетрафенилсурьмы и хлорида тетрафенилсурьмы [137]. По данным РСА, атом сурьмы в комплексе имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях (OSbCl 179,84(8)°, CSbC 115,05(13)°, 122,06(12)°, 122,84(13)°; Sb–C 2,106(3); 2,111(3); 2,117(3) Å, Sb–Cl 2,5012(18) Å, Sb–O 2,076(2) Å).

Взаимодействием бис(4-нитрофеноксо)трифенилсурьмы и дихлорида трифенилсурьмы получена хлоро(4-нитрофеноксо)трифенилсурьма Ph<sub>3</sub>Sb(Cl)[OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4)] [138]. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексе имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, геометрические параметры комплекса (аксиальный угол OSbCl 179,56(6)°, экваториальный угол 113,33(11)°–126,99(11)°, длины экваториальных связей Sb–C 2,118(3)–2,129(3) Å, аксиальные связи Sb–Cl 2,4606(9) Å, расстояние Sb–O 2,075(2) Å) приближаются к наблюдаемым в предыдущем соединении характеристикам, как и в хлоро(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьме Ph<sub>3</sub>SbCl(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,6) [139].

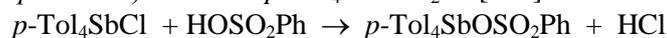
Аналогичным образом из бис(бензолсульфоната) три(*meta*-толил)сурьмы и дихлорида три(*meta*-толил)сурьмы (толуол, 0,5 ч, 100 °С) синтезирован хлоро(бензолсульфонат) три(*meta*-толил)сурьмы [140]. По данным РСА, атом сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах (а и b) имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях.

Аналогичное перераспределение лигандов наблюдалось в реакциях дихлорида трифенилсурьмы с бис(пентафторфеноксо)трифенилсурьмой и бис(пентахлорфеноксо)трифенилсурьмой [141].

В случае изменения мольного соотношения исходных реагентов реакция может наблюдаться образование аддуктов, как например, при взаимодействии дихлорида три(*para*-толил)сурьмы с бис(4-нитрофеноксо)три(*para*-толил)сурьмой (3:1 мольн.) в толуоле, когда целевым продуктом является аддукт *p*-Tol<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub>·*p*-Tol<sub>3</sub>Sb(Cl)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) [142].

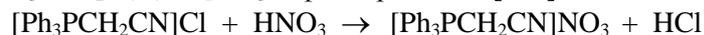
### Реакции солей тетраорганилстибония и тетраорганилфосфония с сильными кислотами

Другой открытой в ЮУрГУ реакцией являлось взаимодействие солей тетраорганилстибония и тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами. Показано, что хлорид тетра(*para*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbCl реагирует с бензолсульфоновой кислотой в воде с образованием бензолсульфоната тетра(*para*-толил)стибония *p*-Tol<sub>4</sub>SbOSO<sub>2</sub>Ph [143].



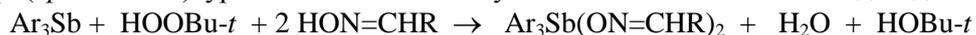
По аналогичной схеме реагируют галогениды тетрафенилфосфора, сурьмы и висмута с мезитиленсульфоновой кислотой [144]. Этим способом был синтезирован ряд аренсульфонатов тетра(*para*-толил)сурьмы [145] и аренсульфонатов тетраорганилфосфония [Ph<sub>3</sub>PR<sup>1</sup>][OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>] [146–157].

Вытеснение хлористого водорода из хлоридов цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония действием азотной кислотой с количественным образованием комплексов фосфора  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  зафиксировано в [158].



### Реакции окислительного присоединения

Важнейшим способом синтеза соединений общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  являются реакции окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы и различных окисляющих агентов. Эффективным методом можно считать взаимодействие триарилсурьмы с гидропероксидами в присутствии кислоты  $\text{HX}$ . Этот перспективный метод был предложен в 1976 году Тепе с сотр. [159] и детально разработан на кафедре органической химии Нижегородского государственного университета В.А. Додоновым, А.В. Гуциным для получения диацилатов и дигалогенидов триорганилсурьмы. Они также показали, что в качестве кислот могут выступать диолы, диоксibenзолы и  $\beta$ -дикетоны. Роль окислителей в реакциях выполняют органические пероксиды, которые иногда можно заменить более доступным и дешевым пероксидом водорода. Указанный метод обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с другими способами: протекает в одну стадию при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов. Одновременно с химиками Нижегородского университета ряд производных пятивалентной сурьмы общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  был синтезирован и структурно охарактеризован в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ, как, например, для получения диоксиматов трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ON}=\text{CHR})_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-3, \text{C}_4\text{H}_2\text{ONO}_2-5$ ) [160]. Ряд диоксиматов три(*орто*-толил)сурьмы были также получены этим способом с выходом до 99 % [161].



По этой же схеме взаимодействием *трис*(*пара*-толил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2-окси-, 2-нитро- и 2-бромбензальдоксимом в диэтиловом эфире в присутствии трет-бутилгидропероксида были синтезированы *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы, *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с оксиматными лигандами в аксиальных положениях [162].

Взаимодействием 4-нитрофенола с три(*пара*-толил)сурьмой в присутствии гидропероксида третичного бутила с выходом 86 % синтезирована *бис*(4-нитрофеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, в молекуле которой атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbO и суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны  $177,8(1)^\circ$  и  $360^\circ$ . Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,091(3) и 2,091(7); 2,111(4); 2,115(5) Å [163]. Подобным образом были синтезированы сурьмаорганические производные 2,4-дибромфенола и 2,4,6-трибромфенола с выходом до 94 % [164], сольваты диароксидов *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом:  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OAr})_2 \cdot 1/2\text{PhH}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-4, \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2-2,4$  [165], *бис*(4-бромфеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, *бис*(4-нитрофеноксо)три(*пара*-толил)сурьма, *бис*(4-нитрофеноксо)три(4-фторфенил)сурьма, *бис*(2,3,4,5,6-пентафторфеноксо)три(4-фторфенил)сурьма, *бис*(2,3,4,5,6-пентахлорфеноксо)три(4-фторфенил)сурьма [166], *бис*(2,4-дибромфеноксид)три(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(пентахлорфеноксид)три(3-фторфенил)сурьмы, *бис*(2-нитробензоат)три(3-фторфенил)сурьмы [167].

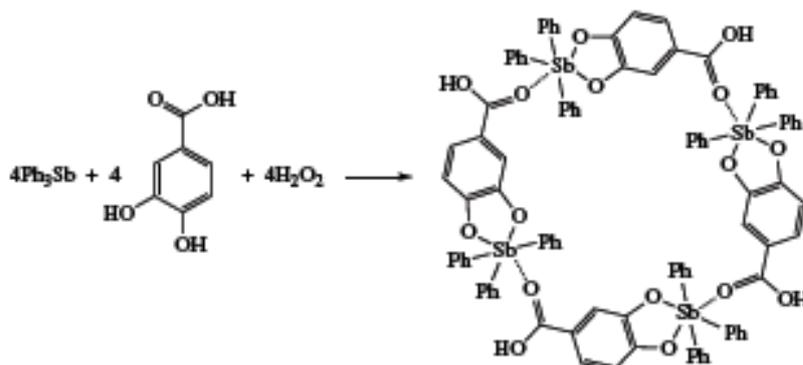
Взаимодействием трифенилсурьмы или трифенилвисмута с 2-метилкарборанилкарбоновой кислотой и пероксидом водорода получены *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилато)трифенилсурьма и *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилато)трифенилвисмут соответственно [168]. По данным РСА, атомы металлов в молекулах дикарбоксилатов имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (длины связей Sb–O и Bi–O равны 2,127(2) и 2,273(3), 2,301(3) Å соответственно). Лиганды проявляют бидентатные свойства (расстояния Sb...O и Bi...O составляют 3,129(2) и 3,097(5), 2,956(5) Å). Карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов СМС, карбонильные группы С=О имеют относительно аксиальных связей *цис*-ориентацию. Показано, что некоторые дикарбоксилаты триарилсурьмы, имеющие атомы фтора в

карбокислых лигандах, обладают ярко-выраженной противолейшманиозной активностью [169]. Окисление *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксibenзойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы,  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксibenзоато)дисурьмы] и  $\mu$ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] соответственно [170]. Реакции трифенилсурьмы с 3-метил-, 4-метилбензойной и 2,4-диметилбензолсульфовыми кислотами в присутствии кислорода воздуха получены дикарбоксилаты (до 23 %) и дисульфат трифенилсурьмы с выходом 33 % [171]. Взаимодействием эквимольных количеств сольвата пентафенилсурьмы ( $\text{Ph}_5\text{Sb} \cdot 0,5\text{PhH}$ ) с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле в присутствии кислорода воздуха получена и структурно охарактеризована бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4]_2$  [172]. Окисление *трис*(3-фторфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в присутствии 2-метилкарборанилкарбоновой кислоты приводит к образованию бис(2-метилкарборанилкарбоксилато)-*трис*(3-фторфенил)сурьмы [173]. Бис[3,4-дифторбензоат] *трис*(2-метоксифенил)сурьмы и бис[бензолсульфонат] *трис*(2-метоксифенил)сурьмы получены по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и 3,4-дифторбензойной/бензолсульфоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире [174, 175]. Взаимодействием трифенилсурьмы с *орто*-фталевой кислотой в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1:2:1) синтезирован гидрат дифталата трифенилсурьмы [176]. По данным РСА, атом сурьмы в симметричной молекуле I имеет тригональнобипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbO и углы CSbC в экваториальной плоскости равны  $179,83(12)^\circ$  и  $106,04(9)^\circ$ ,  $147,93(18)^\circ$  соответственно. Длины связей: Sb–O 2,153(2) Å, Sb–C 2,110(4) и 2,120(3) Å. В кристалле имеют место внутримолекулярные контакты Sb...O=C (2,802(3) Å).

Взаимодействием трифенилсурьмы с 4-оксибензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире получен сольват  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-4)]_2 \cdot 1/2\text{Et}_2\text{O}$  [177]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах сольвата имеют тригонально-бипирамидальную координацию. Реакции трифенил- и три-*м*-толилсурьмы в эфире с 9,12-уноктадиеновой (линолевой) кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) приводят к синтезу дилинолеатов трифенил- и три-*м*-толилсурьмы, строение которых установлено методом ЯМР-спектроскопии [178]. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наблюдаются сигналы протонов метиленовых и метильных групп, а также атомов углеродов по количеству и значениям химических сдвигов, характерные предложенным структурам. По этой схеме также синтезирован ряд дикарбоксилатов три(*мета*-толил)сурьмы [179] и три(*пара*-толил)сурьмы [180].

Полифункциональные карбоновые кислоты гладко реагируют с триарилсурьмой в присутствии пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила до образования дикарбоксилатов триарилсурьмы с высоким выходом [181]. Отметим, что наличие нескольких функциональных групп в карбоновой кислоте не препятствует протеканию реакций окислительного присоединения по обычной схеме [182], как и природа окислителя [183] и присутствие заместителей в арильных кольцах при атомах сурьмы [184–205].

В некоторых случаях в реакциях окислительного присоединения наблюдаются весьма неожиданные результаты, как, например, при взаимодействии трифенилсурьмы с 3,4-диоксибензойной кислотой в присутствии пероксида водорода [206].



При перекристаллизации из бензола или толуола продуктов взаимодействия триарилсурьмы или -висмута с карбоновыми кислотами, фенолом или оксимом в присутствии гидропероксида третичного бутила (мольное соотношение 1:2:1, диэтиловый эфир, 24 °С, 24 ч), кроме основных продуктов, были выделены еще и минорные продукты – аддукты арильных соединений сурьмы или висмута типа  $Ar_3MX_2$  с карбоновыми кислотами, фенолом и оксимом [207].

При сравнении условий проведения реакций окислительного присоединения можно отметить, что выход целевых продуктов в ряду производных висмута несколько ниже [208–218], чем для соответствующих аналогичных соединений сурьмы. Атомы висмута в дикарбоксилатах трифенилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Наличие внутримолекулярных контактов  $Bi \cdots O(=C)$  обуславливает увеличение одного валентного угла  $Sb1C$  вплоть до  $151,07(15)^\circ$  за счет уменьшения двух других.

Несколько меньше изучены реакции окислительного присоединения для производных трехвалентных сурьмы и висмута с участием сульфоновых кислот. Показано, что проведение указанных реакций в среде эфира при комнатной температуре в присутствии пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила протекает гладко с высокими выходами целевых продуктов, независимо от присутствия гетероатомов в арильных лигандах при атомах металла, как, например, в реакциях синтеза *бис*(аренсульфонатов) три(*орто*-толил)сурьмы [219], три(фторфенил)сурьмы [220], *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута [221, 222], три(*мета*-толил)висмута [223, 224], три(2-метокси,5-бромфенил)висмута [225]. Следует отметить, что увеличение числа заместителей в арильных лигандах способствует более легкому окислению атома металла пероксидом водорода, при этом выход дисульфоната триарилвисмута наибольший. В случае, когда окислителем является гидропероксид третичного бутила выход целевого продукта минимален [225].

Известно, что при эквимолярном соотношении исходных реагентов в реакциях окислительного присоединения с участием триарилсурьмы конечными продуктами являются биядерные соединения сурьмы [35]:



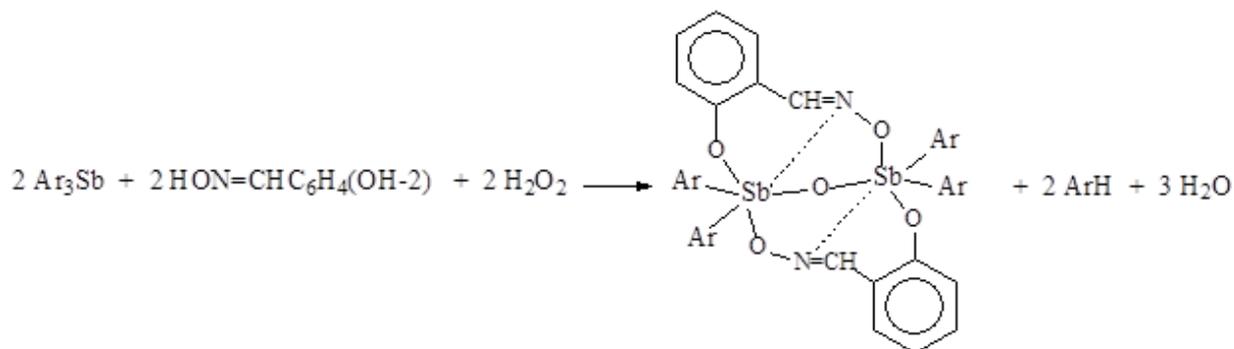
Так, взаимодействием трифенилсурьмы с 2,6-дихлорфенолом и 2,6-дибром-4-нитрофенолом в присутствии пероксида водорода в водно-эфирном растворе получены с выходом до 92 %  $\mu$ -*оксо-бис*[трифенил(2,6-дихлорфеноксо)сурьма] и  $\mu$ -*оксо-бис*[трифенил(2,6-дибром-4-нитрофеноксо)сурьма] [226]. В комплексах углы  $SbOSb$  составляют  $142,7(6)$  и  $147,6(6)^\circ$  соответственно. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Связи атома сурьмы с мостиковым атомом кислорода короче, чем с атомами кислорода ароксигрупп. Окислением триарилсурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-динитрофенола получены ароксиды сурьмы  $[Ph_3SbOC_6H_3(NO_2)_2-2,5]_2O$  и  $[(4-MeC_6H_4)_3SbOC_6H_3(NO_2)_2-2,5]_2O$ . Фрагменты  $SbOSb$  в соединениях изогнуты (соответствующие углы составляют  $139,70(10)^\circ$  и  $142,32(12)^\circ$ ) [227]. Длины связей  $Sb-O_{мост}$  ( $1,973(3)$ ;  $1,980(3)$  Å и  $1,975(2)$ ;  $1,977(2)$  Å) существенно короче, чем  $Sb-O_{терм}$  ( $2,211(3)$ ;  $2,213(3)$  и  $2,191(2)$ ;  $2,191(2)$  Å). В полученных по аналогичной схеме  $\mu$ -*оксо-бис*[(трет-бутилпероксо)трифенилсурьме] и  $\mu$ -*оксо-бис*[(4-нитрофеноксо)трифенилсурьме] углы  $Sb-O-Sb$  составляют  $170,17(6)^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно, а расстояния  $Sb-C$  ( $2,085(6)$ – $2,108(5)$  Å) и  $Sb-O_{мост}$  ( $1,979(3)$ ;  $1,982(3)$  Å) значительно отличаются [228]. Взаимодействием эквимолярных количеств *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы, трифторуксусной кислоты и пероксида водорода с выходом 92 % синтезирована  $\mu$ -*оксо*[*трис*(2-метокси,5-бромфенил)трифторацетатосурьма], в которой атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях [229]. Длины связей  $Sb-C$ ,  $SbO_{мост}$ ,  $Sb-O_{терм}$  и величина угла  $SbOSb$  равны  $2,106(10)$ – $2,139(11)$ ;  $1,919(10)$ ;  $1,932(10)$ ;  $2,135(12)$ – $2,334(12)$  Å и  $168,05(8)^\circ$  соответственно.

Описаны особенности строения других подобных комплексов [229–234]. Попытки объяснить геометрию линейных и угловых молекул и найти какую-либо корреляцию, связанную с величиной угла  $SbOSb$  не удалось.

Взаимодействием *трис*(3-метилфенил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой и трифенилсурьмы с 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение исходных реагентов 3:2:3) получены *нона*(3-метилфенил)тристибоксан-1,5-диил-*бис*(трифторметансульфонат), выделенный после пере-

кристаллизации из смеси бензол-октан в виде сольвата с бензолом  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Sb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSb}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{OSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{PhH}$ , и при эквимолярном соотношении исходных реагентов – гексафенилдистибоксан-1,3-диил-*бис*(3,4-диметилбензолсульфонат), выделенный после перекристаллизации из толуола в виде сольвата с толуолом  $\text{3,4-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OSO}_2\text{SbPh}_3\text{OSbPh}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4} \cdot \text{ToIH}$ . Аналогичные реакции *трис*(5-бром,2-метоксифенил)сурьмы и *трис*(4-метилфенил)сурьмы с 2,5-диметилбензолсульфоновой и 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой соответственно в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1:2:1) приводят к образованию *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы, в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях [235].

Показано, что реакции 2-гидроксibenзальдоксима с три(*орто*-толил)сурьмой, три(*мета*-толил)сурьмой, *трис*(*пара*-толил)сурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы в присутствии пероксида водорода (молярное соотношение исходных реагентов 1:1:1 соответственно) в эфире приводят к образованию единственного сурьмаорганического продукта, при этом 2-гидроксibenзальдоксим проявляет себя как бифункциональное соединение с участием гидроксильной группы, т. е. наряду с увеличением степени окисления металла происходит отщепление одного из арильных лигандов и образование биядерных комплексов шестикординированной сурьмы, в которых реализуются амполидентатные свойства 2-гидроксibenзальдоксиматных лигандов [236, 237].



### Комплексы сурьмы и висмута

Особенности синтеза и строения комплексных соединений сурьмы и висмута в последнее время начинают привлекать к себе внимание, поскольку именно в этом направлении скрывается большой потенциал возможности применения указанных комплексов. Так, взаимодействием триарилсурьмы с этиленгликолем или пирокатехином в присутствии окислителя и диметилсульфоксида получены комплексы  $\text{Ph}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$ ,  $(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$  и  $(\text{4-MeC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Sb} \cdots \text{DMSO}$ , в которых атомы Sb имеют, по данным PCA, координацию искаженного октаэдра с хелатным циклом ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) и двумя арильными группами в экваториальной плоскости, в аксиальных положениях находятся третья арильная группа и молекула диметилсульфоксида [238]. Аксиальные углы  $\text{CSbO}$  близки к  $180^\circ$ , а расстояния  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{SMe}_2$  (2,346(2)–2,407(2) Å) значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов.

Взаимодействием сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с иодом в бензоле получен сольват трииодида  $[(\mu_4\text{-сукцинато})\text{гексадекафенилтетрасурьмы}]$  с бензолом  $[(\text{Ph}_4\text{Sb})_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{Ph}_4\text{Sb})_2][\text{I}_3]_2 \cdot 4\text{PhH}$  [239]. Симметрично неэквивалентные атомы Sb(1) и Sb(2) в centrosymmetric катионе имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях ( $\text{Sb}(1,2)\text{-O}$  2,347(4), 2,525(4) Å;  $\text{Sb}(1,2)\text{-C}_{\text{экр}}$  2,109(7)–2,120(7) Å; 2,082(5)–2,106(7) Å,  $\text{Sb}(1,2)\text{-C}_{\text{акс}}$  2,158(7), 2,121(9) Å; углы  $\text{OSb}(1,2)\text{C}$   $178,8(2)^\circ$ ,  $174,5(3)^\circ$ ). Геометрия анионов  $[\text{I}_3]^-$  – близка к линейной (угол  $\text{I-I-I}$   $179,41(4)^\circ$ , расстояния  $\text{I-I}$  2,880(1), 2,921(1) Å).

Из иодидов висмута и иодидов тетрабутил- и тетрафенилфосфония, тетра-*пара*-толилфосфония и -стибония в тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, ацетоне и этилцеллозольве синтезированы комплексы  $[\text{p-Tol}_4\text{P}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$ ,  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$ ,  $[\text{p-Tol}_4\text{P}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Bu}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ ,  $[\text{p-Tol}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ ,  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$  [240]. Методом PCA

определены кристаллические структуры полученных комплексов, содержащих би- и полиядерные анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию.

Взаимодействием иодида сурьмы с иодидами *n*-пентилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в ацетоне и тетрафенилфосфония (3:2 мольн.) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (этилцеллозольве) получены ионные комплексы  $[n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{PPh}_3]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{acetone})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]\cdot\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  [241].

Определены структура и оптические свойства ((2,9-дибромдibenзо[C,PQR]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(триизопропилсилана) [242], однако большее структурное разнообразие наблюдаются в комплексах переходных металлов, содержащих еще и атомы фосфора, сурьмы и висмута.

### Комплексы переходных металлов

Начало исследования комплексов переходных металлов, полученных в лаборатории химии ЭОС, берет свое начало с реакции пентафенилсурьмы с гексахлороплатиноводородной кислотой, изученной еще в 2008 году [243]. В Челябинске были изучены вопросы синтеза, строения и практической значимости комплексов циркония, гафния, рутения, осмия, иридия, палладия, платины, никеля, родия, серебра, золота, вольфрама, марганца и железа.

Так, в работах [244–246] описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения галогенидных комплексов циркония и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Рассмотрены реакции образования комплексных соединений циркония. Приведены сведения о биологической и каталитической активности некоторых производных циркония. Например, галогенидные комплексы циркония  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ) получены из тетрахлорида циркония и хлоридов трифенилорганилфосфония в ацетонитриле [245]. Атомы фосфора в катионах трифенилорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CPC}$   $106,91(8)^\circ\text{--}112,83(9)^\circ$ , длины связей  $\text{P-C}$   $1,784(2)\text{--}1,824(2)$ . В центросимметричных октаэдрических анионах  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  комплексов расстояния  $\text{Zr-Cl}$  составляют  $2,4625(11)\text{--}2,4634(11)$  Å. Гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония был синтезирован из (4-фторбензил)трифенилфосфонийхлорида и четыреххлористого циркония в растворе ацетонитрила [246]. Структура соединения была охарактеризована методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции.

Аналогично были получены из тетрахлорида гафния и хлоридов тетраорганилфосфония в ацетонитриле подобные комплексы гафния  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{HfCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ ) [247].

Взаимодействием гексахлорорутената(IV) калия с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в смеси диметилсульфоксида и этанола в присутствии соляной кислоты синтезирован комплекс рутения  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{RuCl}_4(\text{DMCO})_2]^-$  [248]. Из хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония и гидрата хлорида рутения(III) в присутствии соляной кислоты в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{RuCl}_6]$  [249]. В отсутствие соляной кислоты образуется комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$ . Строение комплексов изучено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и PCA. Аналогично были получены и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$  (2) [250]. По данным PCA, атомы фосфора в катионах первого имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию ( $\text{P-C}$   $1,756(16)\text{--}1,794(19)$  Å,  $\text{CPC}$   $105,4(7)^\circ\text{--}111,8(5)^\circ$ ), атомы сурьмы в катионах второго – искаженную тригонально-бипирамидальную с атомом кислорода диметилсульфоксида в аксиальном положении ( $\text{Sb-O}$   $2,633(15)$  Å,  $\text{Sb-C}$   $2,094(15)\text{--}2,146(15)$  Å,  $\text{CSbO}$   $178,54(16)^\circ$ ). В октаэдрических анионах комплексов диметилсульфоксидные лиганды координируются на атом металла атомом серы ( $\text{Ru-S}$   $2,349(3), \text{Ru-Cl}$   $2,353(5); 2,355(3)$  Å и  $2,332(3); 2,344(6); 2,336(4)\text{--}2,353(3)$  Å соответственно), углы  $\text{SRuS}$  и  $\text{trans-ClRuCl}$  составляют  $180^\circ$ . В другой аналогичной работе [251] описаны особенности строения комплексов  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{RuCl}_4(\text{DmsO})_2]^{2-}$  и  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{RuCl}_4(\text{DmsO})_2]^-$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), мало отличающихся от структур предыдущих соединений рутения.

Подобные комплексы рутения  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{RuCl}_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) были синтезированы и из гидрата хлорида рутения(III) и хлоридов трифенилорганилфосфония в диметилсульфоксиде в присутствии соляной кислоты [252]. Смещение солянокисло-

го раствора гидрата хлорида рутения(III) с водным раствором дихлорида 2-бутилен-1,4-бис(трифенилфосфония) с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида сопровождается образованием комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}_2 [(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . По данным РСА, атомы фосфора в моно- и биядерном катионах имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию. В малоискаженных октаэдрических анионах  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  комплексов длины связей Ru–Cl изменяются в интервале 2,3222(6)–2,340(2) Å; углы *цис*-ClRuCl и *транс*-ClRuCl составляют 89,133(18)°–90,867(18)° и 179,53(13)°–180° соответственно. В биядерном анионе  $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-}$  фрагменты  $\text{RuCl}_5$  связаны мостиковым атомом кислорода.

Что касается реакций дигидрата гексахлороосмата(IV) натрия с хлоридами или бромиды алкилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде, то конечными их продуктами являются комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{OsCl}_6]^{2-}$  [253, 254]. В случае реакций гексабromoосмата натрия с бромиды тетрафенил- или тетра-*пара*-толилстибония в диметилсульфоксиде синтезированы ионные комплексы  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]_2[\text{OsBr}_6]$  и  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}][\text{para-Tol}_4\text{Sb}][\text{OsBr}_6]$  [255]. По данным РСА, атомы сурьмы в катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]^+$  и  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb} \cdot \text{DMSO}]^+$  имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, псевдоаксиальные CSbO и псевдоэкваториальные углы CSbC равны 173,7(2); 172,8(3) и 111,3(2)–121,8(2)°, 107,4(3)–120,3(3)° соответственно. В тетраэдрическом катионе  $[\text{para-Tol}_4\text{Sb}]^+$  углы CSbC равны 106,1(4)–111,3(4)°. В октаэдрических анионах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  длины связей Os–Br – 2,4765(6)–2,4981(6) Å и 2,4795(11)–2,5063(11) Å; углы транс-BrOsBr составляют 180,00(2)° и 178,83(4)–179,34(4)°.

Подобные реакции гексахлориридата натрия с хлоридами алкилтрифенилфосфония и гексабromoиридата натрия с бромидом тетра(*пара*-толил)сурьмы в диметилсульфоксиде приводили к образованию ионных комплексов иридия  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{IrCl}_4(\text{DMCO})_2\text{-транс}]$  (R =  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ ) [256]. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+$  имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию. В октаэдрических анионах  $[\text{IrCl}_4(\text{DMCO})_2\text{-транс}]$  – диметилсульфоксидный лиганд координирован к металлу атомами серы. Взаимодействием бромида тетра(*пара*-толил)стибония с гексабromoиридатом(IV) натрия в диметилсульфоксиде получен комплекс  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_6]^{2-}$ , который в растворе превращается в  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]^-$  [257]. Атомы сурьмы в катионе  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+$  имеют искаженно-тетраэдрическую координацию: углы CSbC составляют 106,5(3)–111,1(3)°, связи Sb–C изменяются в интервале 2,083(7)–2,097(7) Å. В катионах  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+$  координация атомов сурьмы – искаженная тригонально-бипирамидальная с атомами кислорода и углерода в аксиальных положениях. Аксиальный угол OSbC и экваториальные углы CSbC равны 177,2(9)° и 113,7(9), 116,9(9); 117,8(9)°. В октаэдрических анионах  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]$  *транс*-углы BrIrBr изменяются в интервалах 178,79(3)–179,49(3)° и 176,6(4)–178,79(15)° соответственно. Расстояния Ir–Br составляют 2,4686(9)–2,4925(9) и 2,463(5)–2,500(4) Å, а Ir–S 2,291(7); 2,340(5) Å соответственно.

Описано строение комплекса иридия  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_3\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ , полученного взаимодействием нитрата тетрафенилвисмута с гексабromoиридатом(IV) натрия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила [258].



Комплекс состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилвисмутония и биядерных centrosymmetric анионов, в которых два атома иридия, имеющие октаэдрическое окружение, соединены двумя мостиковыми атомами брома, компланарными с четырьмя терминальными атомами брома. Два аксиальных положения при атоме иридия занимают атом брома и атом азота молекулы ацетонитрила.

Весьма многочисленны комплексы палладия, содержащие катионы тетраорганилфосфония или стибония. Так, взаимодействием дихлорида *бис*(1,2-трифенилфосфинэтилена) с хлоридом палладия(II) (1:2 мольн.), гексахлороплатиноводородной кислотой (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде, а также золотохлористоводородной кислотой (1:2 мольн.) в ацетоне и диметилсульфоксиде синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-_2$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4\text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-_2$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^-_2$  соответственно [259]. Атомы фосфора

катионов комплексов имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию. В плоскоквадратных анионах первого комплекса (углы  $\text{SPdCl}$  87,16(2), 92,554(19)°,  $\text{ClPdCl}$  89,45(2), 90,95(2)°) координационная связь между атомом палладия и диметилсульфоксидным лигандом осуществляется через атом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2508(6) Å), длины связей  $\text{Pd-Cl}$  изменяются в интервалах 2,3019(5)–2,3218(6) Å.

Примером других соединений такого типа являются комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DmsO})]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{PBu}]^+[\text{PdCl}_3(\text{DmsO})]^-$ , которые синтезировали из тетрабромопалладийводородной кислоты (тетрахлоропалладийводородной кислоты) и галогенидов алкилтрифенилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией продуктов из диметилсульфоксида. Аналогичной реакцией тетрахлоропалладийводородной кислоты с дихлоридом бутилен-2-бис(трифенилфосфония) и перекристаллизацией продукта из  $\text{N,N}'$ -диметилформамида получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot \text{Dmfa}$  [260]. По данным РСА длины связей  $\text{P-C}$  и углы  $\text{CPC}$  в катионах соответствуют тетраэдрической координации, а в анионах молекулы диметилсульфоксида  $\text{S}$ -координированы, причем связи  $\text{Pd-S}$  составляют 2,2478(14) и 2,2466(6) Å, а *транс*-углы  $\text{ClPdCl}$  – 180°.

Взаимодействием дибромида палладия с бромистоводородной кислотой и бромидом трифенилциклопропилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила или диметилформамида синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]_2^+[\text{PdBr}_4]^{2-}$  и  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]_2^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ , перекристаллизация которых из диметилсульфоксида приводит к образованию  $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  [261]. По данным РСА, в тетраэдрических катионах трифенилциклопропилфосфония комплексов длины связей  $\text{P-C}$  равны 1,767(5)–1,802(5) Å; углы  $\text{CPC}$  составляют 107,2(2)°–111,2(2)°. В квадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длины связей  $\text{Pd-Br}$  изменяются в интервале 2,4333(5)–2,4459(5) Å. В плоских centrosимметричных биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  расстояния  $\text{Pd-Br}_{\text{мост}}$  и  $\text{Pd-Br}_{\text{терм}}$  составляют 2,4559(7); 2,4600(7) и 2,3952(7); 2,4045(8) Å, углы  $\text{PdBrPd}$  и  $\text{Br}_{\text{терм}}\text{PdBr}_{\text{терм}}$  равны 92,57(2)° и 91,98(3)° соответственно. В квадратных анионах  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  молекула диметилсульфоксида координирует атом палладия атомом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2633(13) Å).

В других работах этой серии описаны другие комплексы палладия с тетраорганилфосфониевыми катионами и моно- и биядерными анионами [262–265].

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетрафенилстибония с хлоридом палладия в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  [266]. По данным РСА в катионе  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+$  атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение с атомом кислорода диметилсульфоксидного лиганда ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,567(2) Å) в аксиальном положении. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах тетракоординированы, расстояния  $\text{Pd-Cl}$  равны 2,2986(9)–2,3073(9) Å. Диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом  $\text{Pd}$  атомом серы ( $\text{Pd-S}$  2,2410(9) Å). Аналогично синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]$  [267],  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{PtBr}_4]$ , который после перекристаллизации из ДМСО превращался в  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})][\text{PtBr}_3(\text{dmsO})]$  [268],  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ , перекристаллизация которого из диметилсульфоксида приводила к комплексу  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]_2^+[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  [269]. Особенности строения подобных комплексов палладия с тетраарилстибониевыми катионами приведены в публикациях [266–269].

Комплексы платины, содержащие в своем составе тетрафенилвисмутониевые катионы практически не изучены. Сообщалось, что продуктом реакции хлорида тетрафенилвисмута, синтезированного дефенилированием пентафенилвисмута соляной кислотой, с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является  $\text{S}$ -диметилсульфоксидотрибромоплатинат  $\text{O}$ -диметилсульфоксидотетрафенилвисмута  $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{dmsO-O})][\text{PtBr}_3(\text{dmsO-S})]$  [270]. Координационный полиэдр атомов висмута в комплексах – искаженная тригональная бипирамида с гетероатомами в аксиальных положениях, аксиальные углы  $\text{SBiCl}$  и  $\text{SBiO}$  составляют 175,8(1)° и 177,4(3)°, 177,3(4)°; расстояния  $\text{Bi-Cl}$  равны 2,912(2) Å,  $\text{Bi-O}$  – 2,78(1) и 2,76(1) Å. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из  $\text{Ph}_4\text{BiCl}$  и гексахлороплатината калия, дает гексахлороплатинат тетрафенилвисмута  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$ . Катионы в комплексах имеют конфигурацию искаженного тетраэдра, связи  $\text{Bi-S}$  изменяются в интервале 2,199(4)–2,231(4) Å, а углы  $\text{SBiC}$  – в интервале 102,6(2)°–126,5(2)°. Атомы платины в двух типах анионов  $[\text{PtBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$  тетракоординированы, *транс*-углы  $\text{BrPtBr}$  и  $\text{SPtBr}$  варьируются в

диапазоне  $176,51(11)^\circ$ – $177,62(6)^\circ$ ; связи Pt–Br составляют  $2,402(3)$ – $2,424(3)$  Å, расстояния Pt–S равны  $2,200(4)$  и  $2,182(4)$  Å. В centrosимметричных октаэдрических анионах  $[\text{PtBr}_6]^-$  *транс*-углы ClPtCl составляют  $180^\circ$ , *цис*-ClPtCl –  $88,71(6)^\circ$ – $91,29(6)^\circ$ ; связи Pt–Cl –  $2,329(2)$ – $2,3350(18)$  Å.

Реакция гексахлороплатиновой кислоты с хлоридом 2-бутенил**бис**(трифенилфосфония) в присутствии диэтилсульфоксида в ацетонитриле сопровождается восстановлением платины и приводит к образованию *цис*-[дихлоро(трифенилфосфин)(диэтилсульфоксид)платины(II)] *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{SOEt}_2)(\text{PPh}_3)]$ , выход которой после перекристаллизации из триэтиламина составил 75 % [271]. По данным РСА атомы хлора занимают две *цис*-позиции, находясь в *транс*-положении по отношению к фосфиновому и сульфоксидному лигандам. Расстояние Pt–Cl  $2,315(5)$ – $2,367(7)$  Å длинее, чем Pt–PPh<sub>3</sub>  $2,295(5)$  и Pt–S  $2,230(4)$  Å. *Цис*-углы Cl(1)PtCl(2)  $88,6(3)^\circ$ , S(1)Pt(1)Cl(2)  $88,1(3)^\circ$ , S(1)Pt(1)P(1)  $92,13(17)^\circ$  Cl(1)Pt(1)P(1)  $91,07(18)^\circ$ , *транс*-углы S(1)PtCl(1)  $175,3(2)^\circ$ , Cl(2)Pt(1)P(1)  $177,8(3)^\circ$ .

Комплекс платины  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_4(\text{DMSO})]^-$  удобно получать из хлорида тетрафенилфосфония и тетрахлороплатината калия в растворе диметилсульфоксида. В случае подобной реакции хлорида тетрафенилфосфония с гексахлороплатиновой кислотой имело место образование комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{DMSO})]^-$  [272]. О синтезе соединения двухвалентной платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$  сообщалось в работе [273].

Взаимодействием тетрахлороплатината калия и хлорида ацетонилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ , в котором тетраэдрическая конфигурация катиона практически не искажена: валентные углы CPC изменяются в интервале  $105,75(13)$ – $112,99(15)^\circ$ , длины связей P–C мало отличаются друг от друга (P–CPh  $1,788(3)$ – $1,797(3)$  Å, P–Calk  $1,805(3)$  Å) [274]. В плоско-квадратном анионе молекула диметилсульфоксида координируется на центральный атом серой (Pt–S  $2,2083(8)$  Å). *Транс*-углы SPtCl ( $178,63(3)^\circ$ ) и ClPtCl ( $177,20(3)^\circ$ ) близки к  $180^\circ$ .

Подобные реакции хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлороплатинатом калия (2:1) в диметилсульфоксиде приводят к образованию комплексов платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$ . Реакция дихлорида бут-2-енил**бис**(трифенилфосфония) с гексахлороплатинатом калия или гексахлороплатиноводородной кислотой приводит к образованию комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]_2$  [275]. Атомы фосфора в катионах полученных комплексов имеют тетраэдрическое окружение, анионы  $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$  – квадратные. Аналогичным образом синтезирован другой аналог комплекса платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]$  [276].

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и гексахлороплатиноводородной кислоты в диметилсульфоксиде синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]$ . Замена растворителя на ацетон приводит к синтезу  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})][\text{PtCl}_6]$  [277]. Аналогично получали фосфониевые производные  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]$  [278] и производные тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]^-$  [279].

С целью расширения знаний об ионных гексабромсодержащих комплексах платины(IV), перспективных в качестве катализаторов химических реакций и биологически активных веществ, синтезирован следующий ряд соединений:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2[\text{PtBr}_6]$  [280],  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]$  [281],  $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtBr}_5(\text{Et}_2\text{SO-S})]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}\cdot\text{Et}_2\text{SO-O}]_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$  [282]. Комплексы представляют собой кристаллы красного цвета, полученные из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле или диалкилсульфоксидов с выходом 90–94 %.

Взаимодействием гексакис(изоцианато)платината(IV) калия с хлоридом тетраэтиламмония в водном растворе ацетонитрила синтезирован и структурно охарактеризован гексакис(изоцианато)платинат(IV) калийтетраэтиламмония  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{K}][\text{Pt}(\text{CNS})_6]$  [283]. Медленное испарение растворителя привело к образованию крупных красно-коричневых кристаллов. Тетраэдрическая конфигурация тетраэтиламмонийного катиона несколько искажена (углы CNC  $105,5(5)$ – $111,8(4)^\circ$ , длины связей N–C  $1,503(5)$ – $1,519(5)$  Å). Ионы платины в анионах имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы SPtS составляют  $180^\circ$ ), величины *цис*-углов при атоме платины SPtS приближаются к значению  $90^\circ$  ( $88,47(4)$ – $91,53(4)^\circ$ ). Длины связей Pt–S в группах  $\text{Pt}(\text{CNS})_6$  близки между собой и составляют  $2,373(2)$ – $2,37(2)$  Å. Centrosимметричные октаэдри-

ческие гексакис(изоцианато)платинатные анионы связаны в единое целое посредством мостиковых изоцианатных лигандов и катионов калия, который гексакоординирован шестью атомами азота изоцианатных групп (N–К 2,828(4)–2,896(4) Å), однако *транс*-углы NKN (128,44(15)–146,9(2)°) далеки от идеальных значений для октаэдра. Мостиковые тиоцианатные лиганды связывают катионы платины и калия. Амбидентатные тиоцианатные лиганды одновременно координируются с катионами K<sup>+</sup> атомами азота. С помощью мостиковых тиоцианатных лигандов образуется трехмерный координационный полимер. Полученная структура представляет собой трехмерную сетку, в ячейках которой расположены катионы тетраэтиламония [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>.

Взаимодействием иодидов тетраорганилфосфония Ph<sub>3</sub>RPI (R = Et, Pr, n-Am, i-Am, Ph, CH<sub>2</sub>Ph), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I] с гексаиодоплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезируются комплексы [Ph<sub>3</sub>RP]<sup>+</sup>[I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> [284]. По данным РСА в линейных анионах [I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> угол I–I–I изменяется в интервалах 176,2(7)–179,7(2)°, длины связей I–I равны 2,830–2,944 Å, как и в триоидиде [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> [285].

Изучена антимикробная активность комплексов платины [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] и [Me<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] [286, 287], Ph<sub>3</sub>PCH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] [288] в отношении *Escherichia coli* штамма М-17.

Ионный комплекс родия [Ph<sub>3</sub>MeP][RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>-trans] был получен по реакции гексабромородиата натрия с галогенидами тетраорганилфосфония в диметилсульфоксиде. В октаэдрическом комплексном анионе диметилсульфоксидные лиганды координированы атомами серы (Rh–S 2,344(1); 2,336(1); Rh–Br 2,4839(7)–2,4934(7) Å; углы SRhS 179,56(7)°, *транс*-BrRhBr 179,30(3); 179,56(7)°) [289]. Другие комплексы родия синтезированы по той же схеме: [Bu<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> [290], [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb(dmsO-O)] [*транс*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> [*цис*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, в октаэдрических анионах которого диметилсульфоксидные лиганды координированы на металл атомами серы, а расстояния Rh–S в *транс*-изомере (2,333(2); 2,339(2) Å) длиннее, чем в *цис*-изомере (2,303(3); 2,318(4) Å) [291].

Взаимодействием гексабромородиата натрия с 18-краун-6 в диметилсульфоксиде синтезирован и структурно охарактеризован комплекс родия *транс*-бис(диметилсульфоксидо)тетрабромородиат 18-краун-6-*транс*-бис(диметилсульфоксидо)натрия [292]. Атомы натрия в двух кристаллографически независимых катионах [*транс*-Na·18-crown-6·(dmsO-O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> имеют практически неискаженную координацию тригонального додекаэдра с шестью атомами кислорода 18-краун-6 в экваториальной плоскости и двумя аксиально расположенными атомами кислорода диметилсульфоксидных лигандов (углы ONaO 59,27(15)–61,03(15)°, 179,998(1)°, 180,000(1)°, связи Na–O<sub>кв</sub> 2,718(5)–2,869(7) Å, Na–O<sub>акс</sub> 2,255(7)–2,247(7) Å). В октаэдрическом анионе [*транс*-RhBr<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> расстояния Rh–S 2,3332(14); 2,3242(14) Å; Rh–Br 2,4680(8)–2,4955(9) Å; углы SRhS 179,11(6)°, *транс*-BrRhBr 177,22(3); 178,80(3)°).

Наибольшее разнообразие строения галогенидных анионов наблюдается в ионных комплексах серебра. Так, взаимодействием бромида и хлорида серебра с соответствующими галогенидами 3-бромпропилтрифенилфосфония и гидроксиметилтрифенилфосфония синтезированы комплексы [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br][AgBr<sub>2</sub>] и [Ph<sub>3</sub>PAgCl]<sub>4</sub> [293], в то же время продуктами реакций бромида трифенилциклопропилфосфония с бромидом серебра (мольное соотношение 2:1 или 1:2) являются комплексы [Ph<sub>3</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-цикло][AgBr<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> и [Ph<sub>3</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-cyclo][Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]. По данным РСА комплексы состоят из тетраэдрических катионов трифенилциклопропилфосфония и мономерных [AgBr<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> или полимерных [Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>–</sup> [294], однако преобладающим числом обладают комплексы серебра с биядерными анионами [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> [295], [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> [296].

Несколько иное строение имеют комплексы серебра [Ph<sub>3</sub>PR][Ag(CN)<sub>2</sub>], полученные из дицианоаргентата калия и галогенидов органилтрифенилфосфония [297]. Содержащие в своем составе трифенилстибиновые лиганды и остатки карбоновых кислот комплексы, получают из нитрата *трис*(трифенилстибин)серебра и карбоновых кислот [298]. Образующиеся бесцветные комплексы [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)CH<sub>2</sub>Cl] и [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgOC(O)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] имеют высокие температуры плавления, мало растворимые в органических растворителях.

В работе [299] описаны синтез и строение цианоаргентатных комплексов органофосфония [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>[Br]<sup>–</sup> и [Ph<sub>3</sub>PR]<sup>+</sup>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4).

Производные золота, содержащие тетраорганилфосфониевые или тетраорганилстибониевые катионы, получают, как правило из кислот  $\text{HAuHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) или их солей и ониевых галогенидов. Так, взаимодействием гидрата золотобромистоводородной кислоты с бромидом бутилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+ [\text{AuBr}_4]^-$  [300]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионами  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+$  и плоскоквадратных centrosимметричных анионов  $[\text{AuBr}_4]^-$  (углы  $\text{BrAuBr}$  88,91(4)–91,09(4)° и 177,64(5)–180°), длины связей  $\text{Au-Br}$  составляют 2,4104(10)–2,4246(11) Å.

Взаимодействием гексагидрата тетрахлорозолотоводородной кислоты с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$  [301]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из четырех кристаллографически независимых тетраэдрических катионов  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+$  (длины связей  $\text{P-CPh}$  и  $\text{P-CAlk}$  1,787(6)–1,801(5) и 1,793(6)–1,803(6) Å соответственно, углы  $\text{CPC}$  106,9(4)–112,7(3)°) и четырех кристаллографически независимых плоско-квадратных анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  (углы  $\text{ClAuCl}$  88,24(10)–91,66(9)° и 177,97(9)–179,56(8)°), длины связей  $\text{Au-Cl}$  составляют 2,252(2)–2,281(2) Å.

Из гидрата тетрабромозолотоводородной кислоты и бромида тетрабутилфосфония в ацетоне получен комплекс  $[\text{Bu}_4\text{P}]^+ [\text{AuBr}_4]^-$  [302]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из тетраэдрических катионов  $[\text{Bu}_4\text{P}]^+$  (длины связей  $\text{P-C}$  1,75(3)–1,83(3) Å, углы  $\text{CPC}$  108,7(16)–114,8(14)°) и несколько искаженными плоскоквадратными анионами  $[\text{AuBr}_4]^-$  (*цис*-углы  $\text{BrAuBr}$  89,52(7)–90,40(6)°, *транс*-углы  $\text{BrAuBr}$  179,60(7), 179,84(10)°), длины связей  $\text{Au-Br}$  2,391(2)–2,413(2) Å.

Взаимодействием дицианоаурата и дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  [303].

Дицианодингалогенаураты (4-фторбензил)трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]$  ( $\text{Hg} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) синтезированы из хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония и дицианодингалогенаурата калия в воде [304]. Строение соединений охарактеризовано методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии и РСА. Кристаллы полученных комплексов состоят из тетраэдрических катионов (4-фторбензил)трифенилфосфония и квадратных centrosимметричных анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]^-$ .

Выдерживанием в воде в течение нескольких суток осадков, полученных по реакциям ди-хлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила в качестве минорных продуктов были выделены соответствующие дицианоаураты тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  [305]. Аналогично синтезировали дицианодинодоаураты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$ ) [306] и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb} \cdot (\text{dmsO-O})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{COOMe})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$  [307].

Показано, что из дицианодинодоаурата калия и галогенидов тетра(*пара*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония в водном растворе с высоким выходом получают кристаллические комплексы золота красного цвета  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ , строение которых установлено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА [308]. Катионы тетра(*пара*-толил)стибония и алкилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Дицианодинодоауратные анионы имеют плоское строение с квадратной координацией атома золота. Аналогично получали  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  [309].

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение четырех минорных продуктов реакций диинододинодоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$ ,  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2][\text{I}_3] \cdot 2\text{I}_2$  в ацетонитриле или воде [310].

Взаимодействием тетрахлорозолотоводородной кислоты с дихлоридом 2-бутен-1,4-*бис*(трифенилфосфония) (2:1 мольн.) и с хлоридом 2-карбокситетилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) синтезированы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^-_2$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$  [311]. В кристаллах катионы связаны с анионами водородными

связями  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  2,72–2,79 Å и 2,77–2,85 Å соответственно. В кристалле второго катионы за счет прочных связей  $\text{H}\cdots\text{O}$  (1,85 Å) между карбоксильными группами образуют димеры.

Из хлоридов тетрафенилфосфония, тетра(*para*-толил)стибония и дицианоаурата калия синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  и  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  соответственно [312]. По данным РСА, кристаллы состоят из тетраэдрических катионов и centrosymmetric линейных дицианоауратных анионов, причем кристалл второго содержит четыре типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов тетра-пара-толилстибония ( $\text{CSbC}$  102,2(16)°–120,2(15)°,  $\text{Sb}-\text{C}$  2,03(4)–2,28(5) Å) и четыре типа кристаллографически независимых практически линейных дицианоауратных анионов ( $\text{CAuC}$  177(2)–178,3(19)°,  $\text{Au}-\text{C}$  1,94(7)–2,00(6) Å).

Приведены описание синтеза и строение других комплексов золота:  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ) и  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$  [313],  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  [314],  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  ( $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -*cyclo*,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-4$ ) [315].

Взаимодействием бромиды тетрафенилфосфония с додекавольфрамофосфорной гетерополи-кислотой в воде синтезирована и структурно охарактеризована соль состава  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  [316]. Атомы фосфора в двух типах кристаллографически независимых катионов  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  имеют искаженную тетрагональную координацию (расстояния  $\text{P}-\text{C}$  1,74(4)–1,83(3) Å; углы  $\text{CPC}$  107,2(15)–110,9(15)°). В centrosymmetric анионах  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (центр инверсии – атом фосфора) связи  $\text{W}-\text{O}_{\text{конц}}$ ,  $\text{W}-\text{O}(\mu_2)$  и  $\text{W}-\text{O}(\mu_4)$  равны 1,63(4)–1,71(4); 1,87(4)–1,98(4) и 2,48(3)–2,50(3) Å.

Описаны синтез и строение некоторых комплексов никеля [317] и марганца [318–322]. Соединения сурьмы с цимантренильными заместителями представлены в литературе единичными примерами [318,319].

Показано, что взаимодействие дихлорида дицимантренилолова или хлорида олова с цимантрениллитием в растворе тетрагидрофурана при  $-78^\circ\text{C}$  образуется хлорид трицимантренилолова  $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_3\text{SnCl}$  с выходом 92 и 96 % соответственно [322]. Строение полученного соединения исследовано методами ИК спектроскопии и РСА. В ИК-спектре комплекса наблюдаются характерные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп при 1920 и 2016  $\text{cm}^{-1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова в комплексе имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CSnC}$  104,68(10)–106,79(10)°, связи  $\text{Sn}-\text{C}$  изменяются в интервале 2,108(3)–2,116(4) Å, расстояние  $\text{Sn}-\text{Cl}$  составляет 2,3503(16) Å. Структурная организация кристалла комплекса обусловлена межмолекулярными связями  $\text{H}\cdots\text{O}$  (2,57; 2,59 Å),  $\text{C}\cdots\text{O}$  (3,157 Å) и  $\text{Sn}(1)\cdots\text{O}(9)$  (3,193 Å).

Взаимодействием хлорида трицимантренилолова с гидроксидом натрия в растворе ацетон-вода синтезирован оксид трицимантренилолова  $\{[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_3\text{Sn}\}_2\text{O}$  (1) с выходом 72 % [323]. Строение полученного соединения исследовано методами ИК-спектроскопии и РСА. В ИК-спектре комплекса наблюдаются характерные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп при 1921 и 2019  $\text{cm}^{-1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа атомы олова в глеченном производном имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CSnC}$  102,3(2)–120,1(2)°, связи  $\text{Sn}-\text{C}$  изменяются в интервале 2,107(6)–2,119(7) Å, а расстояния  $\text{Sn}-\text{O}$  составляют 1,945(4) и 1,959(4) Å.

К моменту появления химиков из Благовещенска в ЮУрГУ уже работала группа химиков-органиков под руководством профессора Д.Г.Кима, занимающаяся изучением реакций галогенциклизации. Для качественного изучения научных объектов требовались данные их рентгеноструктурного анализа, поэтому мною были определены структуры кристаллов, полученных в лаборатории кафедры органической химии и опубликованы совместные научные результаты [324–337].

Кроме того, для большого числа соединений, полученных в лаборатории элементоорганических соединений, определено их строение на монокристалльном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, при этом совместные научные результаты были опубликованы в [338–340].

Термохимические исследования, проведенные с соединениями, синтезированными и структурно охарактеризованными в лаборатории элементоорганических соединений опубликованы вместе с термохимиками Нижегородского университета [341–347].

Совместные исследования в области органической и неорганической химии, проводимые совместно с исследователями Уральского федерального университета, института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральского государственного медицинского университета, института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Кубанского государственного университета, Дальневосточного федерального университета, институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ЮУрГУ опубликованы в [348–354].

#### Список источников

1. *Razuvaev G.A., Osanjva N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V.* // J. Organometal. Chem. 1975. V. 99. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
2. *Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В.* // Доклады АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581. EDN: JNAMMK
3. *Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 705. DOI: <https://doi.org/10.1039/C39790000705>
4. *Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 141. P. 313. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90854-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90854-4)
5. *Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N.* // Crust. Struct. Comm. 1979. No. 8. P. 439. EDN: YSKIAE
6. *Разуваев Г.А., Домрачев Г.А., Шарутин В.В., Суворова О.К.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 4. С. 852. EDN: JNAMMK
7. *Захаров Л.Н., Стручков Ю.Т., Шарутин В.В., Суворова О.К.* // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 5. С. 805.
8. *Шарутин В.В.* Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп. Дисс. канд. хим. наук. 1982. 112 с.
9. *Wittig G., Geissler G.* // Ann. 1953. Bd. 580. S. 44. DOI: 10.1002/jlac.19535800107
10. *Wittig G., Clauß K.* // Ann. 1952. Bd. 577. S. 26. DOI: 10.1002/jlac.19525770104
11. *Wittig G., Clauß K.* // Ann. 1952. Bd. 578. S. 136. DOI: 10.1002/jlac.19525780116
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., Молокова О.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990.
14. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518.
15. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
16. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1311. EDN: RIMYCG
17. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 343. EDN: PBCSBH
18. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакусина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 1.
19. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К., Павлушкина И.И.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 12. С. 2060. EDN: WXQSKQ
20. *Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600. EDN: PCRYAV
21. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 9. С. 710. EDN: VPYQNC
22. *Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325. EDN: WXQSKQ
23. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 162. EDN: WXQSKQ
24. *Шарутин В.В., Бычков В.Т.* // Металлорг. химия. 1991. Т. 4, № 5. С. 1191. EDN: ZXKAZS
25. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531. EDN: WXQSKQ

26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979. EDN: WXQSKQ
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е., Субачева О.В. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 6. С. 1045.
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В., Панова Л.П. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 2. С. 345. EDN: WXQSKQ
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 9. С. 1470.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2350. EDN: ТМАФРХ
32. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
33. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V). Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. 395 с.
34. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Основы химии элементоорганических соединений. Часть 1. Органические соединения непереходных элементов. Челябинск, 2023.
35. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
36. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16. № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
37. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12. № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
38. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
39. Poddel'sky A.I., Sharutin V.V. // J. Organometal. Chem. 2022. Т. 957. С. 122152. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122152
40. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16. № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem240301
41. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem230201
42. Шарутин В.В., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 45. DOI: 10.14529/chem230302
43. Шарутин В.В., Зыкова А.Р. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem230301
44. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 9. DOI: 10.14529/chem230401
45. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem240202
46. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem230102
47. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 111. EDN: RURAHX
48. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 10. С. 1649. EDN: OIVUQP
49. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1640. EDN: OFRLJN
50. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 43. EDN: NJRIHT
51. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57, № 8. С. 1149. EDN: OZLDRJ
52. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10, С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133

53. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9, С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
54. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1360. DOI: 10.1134/S1070363216080193
55. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem170307
56. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem230304
57. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
58. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 752. DOI: 10.31857/S0044460X21050127
59. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
60. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 361. DOI: 10.1134/S0036023621030153
61. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Novikov A.S., Adonin S.A. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 14339. DOI: 10.1039/D0NJ02774J
62. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Comm. 2022. V. 32. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035
63. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сопшина Д.М. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1438. DOI: 10.31857/S0044460X21090158
64. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
65. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1356. DOI: 10.7868/S0044457X14100183
66. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem200101
67. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. № 13. С. 10. EDN: OXQGDH
68. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 144. EDN: TAMHIN
69. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403
70. Шарутин В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem220201
71. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105
72. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68. DOI: 10.14529/chem240207
73. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem230303
74. Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 46. DOI: 10.14529/chem240204
75. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
76. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
77. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
78. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 3. С. 5.
79. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2020. T. 234. C. 109517. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230

80. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
81. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 9. С. 1200. DOI: 10.7868/S0044457X15060148
82. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 156. DOI: 10.14529/chem230215
83. Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem230205
84. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 109. DOI: 10.14529/chem230402
85. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Красносельская В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 5. С. 315. DOI: 10.31857/S0132344X22600230
86. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
87. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37. DOI: 10.14529/chem240203
88. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 340. DOI: 10.7868/S0044457X15030174
89. Шарутин В.В., Семенова А.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 44. DOI: 10.14529/chem230203
90. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organometal. Chem. 2015. Т. 798. С. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002
91. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 192. DOI: 10.7868/S0044457X16020197
92. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224
93. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 8. С. 1151. DOI: 10.31857/S0044457X22080244
94. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170
95. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409
96. Gubanova Yu.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90, No. 12. P. 2328. DOI: 10.1134/S1070363220120166
97. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 12. С. 1927. DOI: 10.31857/S0044460X20120161
98. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Петрова К.Ю. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
99. Pupkova Y.O., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Mend. Commun. 2022. Т. 32, № 3. С. 377. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.028
100. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 2. С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184
101. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 139. EDN: TOLOYR
102. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 9. С. 559. DOI: 10.7868/S0132344X14090072
103. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
104. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC\_id55423
105. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Munuganti S., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2022. Т. 234. С. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
106. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Duffin R.N., Munuganti S., Andrews P.C. // Polyhedron. 2022. Т. 213. С. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627

107. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.7868/S0044457X13110196
108. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158
109. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 460. DOI: 10.7868/S0044457X13040181
110. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 95. EDN: SCJQTF
111. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 290. DOI: 10.7868/S0044457X17030151
112. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 6. С. 356. DOI: 10.31857/S0132344X21060074
113. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 7. С. 412. DOI: 10.7868/S0132344X16060074
114. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682
115. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105
116. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 140. EDN: TAMHID
117. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 5. С. 746. EDN: YZWYGC
118. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 132. EDN: TAMHNI
119. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Муковоз П.П. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 5. С. 678. DOI: 10.7868/S0044457X14050171
120. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 136. EDN: TAMHNT
121. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
122. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Муковоз П.П. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 122. EDN: TAMHGF
123. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 12. С. 2094. EDN: ZVGESP
124. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Puzyrkov Z.N., Sharutin V.V. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230
125. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. С. 1755. EDN: VLATEE
126. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. С. 513.
127. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Изв. АН. Серия химическая. 2016. № 3. С. 751. EDN: ECTWFR
128. Шарутин В.В., Пакусина А.П. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 31. EDN: PAETVP
129. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 457.
130. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 4. С. 244. DOI: 10.7868/S0132344X17040065
131. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330. DOI: 10.7868/S0044457X17100075
132. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 4. С. 14.
133. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Щелоков А.О. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. 1. С. 92.

134. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 154. EDN: RPPQDD
135. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Штоль Е.Е., Крошина В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
136. Сенчуриин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125
137. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 203. DOI: 10.7868/S0044457X15020130
138. Сенчуриин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Щелоков А.О. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 10. С. 1320. DOI: 10.7868/S0044457X15100177
139. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 1. С. 34. DOI: 10.7868/S0132344X15120075
140. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 744. DOI: 10.7868/S0044457X16060167
141. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. Т. 216. С. 7. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.09.005
142. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 57. DOI: 10.14529/chem170107
143. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
144. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
145. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 812. DOI: 10.31857/S0044460X22050171
146. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
147. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 45. DOI: 10.14529/chem220404
148. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, № 3. С. 18. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6724
149. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
150. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86. DOI: 10.14529/chem240209
151. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106
152. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108. DOI: 10.14529/chem240212
153. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А., Захарченкова В.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
154. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 12. С. 1957. DOI: 10.31857/S0044460X22120174
155. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532
156. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
157. Сахаутдинова М.Э., Байгильдина Д.Р., Морозецких М.О. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 64. DOI: 10.14529/chem240206
158. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62. DOI: 10.14529/chem220307
159. There T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77, No. 3. P. 134.
160. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Габитова Д.М., Шайхвалеева С.Я. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 1. С. 61. DOI: 10.7868/S0044457X17010172

161. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макарова М.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 12. С. 2039. EDN: YFSTAD
162. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 8. С. 496. DOI: 10.7868/S0132344X17080072
163. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Антипанов Н.А. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 147. EDN: ТАМНІХ
164. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 876. EDN: VWVRKD
165. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 712. DOI: 10.7868/S0132344X16110098
166. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 9. С. 521. DOI: 10.7868/S0132344X17090092
167. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
168. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
169. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Патент на изобретение RU 2816109 C1, 26.03.2024. Заявка от 25.05.2023. EDN: KUNKBK
170. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem220101
171. Шарутин В.В., Казаков М.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 33. EDN: PAETVZ
172. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14. DOI: 10.14529/chem220202
173. Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem230104
174. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
175. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116
176. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1178. DOI: 10.7868/S0044457X14090177
177. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
178. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ельцов О.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 52. DOI: 10.14529/chem170408
179. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 57. DOI: 10.31857/S0132344X22010042
180. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
181. Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Фоминых А.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059
182. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Фоминых А.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 1. С. 136. DOI: 10.31857/S0044460X20010175
183. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. № 33. С. 47. EDN: OJSELX
184. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 142. EDN: TOLOZB
185. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 1. С. 46. DOI: 10.7868/S0044457X16010232
186. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1366. EDN: WHFKHN
187. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ядрышников А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 127. EDN: TOLOXN

188. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC\_id88696
189. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410
190. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. DOI: 10.31857/S0044460X22020172
191. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1352. DOI: 10.7868/S0044457X14100171
192. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
193. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Изв. АН. Серия химическая. 2017, № 4. С. 707. EDN: YNBWNB
194. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 4. С. 1. DOI: 10.7868/S0044457X14040217
195. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 2. С. 90. EDN: SCJQSV
196. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 5. С. 333. DOI: 10.1134/S0132344X18050109
197. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
198. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.31857/S0044457X20010031
199. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
200. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, Вып. 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
201. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
202. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 151. EDN: TOLPAF
203. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Решетникова Р.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1457. DOI: 10.7868/S0044457X17110058
204. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 7. С. 907. DOI: 10.31857/S0044457X20070193
205. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогозов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 9. С. 1516. EDN: SKCTUP
206. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. et al. // Mend. Comm. 2020. Т. 30, № 1. С. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01
207. Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117. DOI: 10.14529/chem230403
208. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 18. EDN: PAETUV
209. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 6. С. 734. DOI: 10.7868/S0044457X14060208
210. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
211. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Кощеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 5. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
212. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 29. EDN: SBMZLH
213. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 42. DOI: 10.7868/S0044457X14010164
214. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 157. EDN: TOLPAZ

215. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 161. EDN: TOLPBT
216. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А., Смагина Я.Р. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 8. С. 1049. DOI: 10.7868/S0044457X17080050
217. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC\_id84811
218. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9. С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
219. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Карцева М.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
220. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
221. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 334. DOI: 10.7868/S0044457X16030211
222. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem240103
223. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306
224. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 811. DOI: 10.1134/S1070363216050157
225. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1023. DOI: 10.7868/S0044457X16080158
226. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Шепелева О.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 52. EDN: RURAEB
227. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 1. С. 45. DOI: 10.31857/S0132344X19120065
228. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
229. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. EDN: RAVMKT
230. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
231. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 3. С. 327. DOI: 10.7868/S0044457X18030091
232. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOZL
233. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
234. Artemeva E.V., Makerova M.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 50. DOI: 10.14529/chem170207
235. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0044457X18070188
236. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макерова М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2014. Т. 6, № 2. С. 5.
237. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 11. С. 1507. DOI: 10.7868/S0044457X14110221
238. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шалабанова Н.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 402. DOI: 10.1134/S0132344X18060130
239. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 7. С. 444. DOI: 10.7868/S0132344X17060093
240. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хисамов Р.М., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 782. DOI: 10.7868/S0044457X17060204
241. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Бежин В.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem230106

242. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 3. С. 399. DOI: 10.31857/S0023476122030274
243. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А., Пакурина А.П., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, №5. С. 373. EDN: IJUXPJ
244. Шарутин В.В., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem230102
245. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 12. С. 1549. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X
246. 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
247. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 6. С. 804. DOI: 10.31857/S0044457X20060203
248. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 5. С. 842. EDN: TRUVLB
249. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Кодесс М.И. // Изв. АН. Серия химическая. 2017. № 6. С. 946. EDN: ZAYSBV
250. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem170208
251. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Собалев С.А. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 54. DOI: 10.7868/S0044457X18010075
252. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 9. С. 1153. DOI: 10.1134/S0044457X18090180
253. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 12. С. 2072. EDN: UYADAH
254. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 2. С. 103. DOI: 10.7868/S0132344X17020074
255. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Пельков П.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 195. DOI: 10.7868/S0044457X16020203
256. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 3. С. 472. EDN: TOEQKL
257. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146
258. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC\_id80788
259. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Вестн. ЮУрГУ. 2011. № 33, С. 37. EDN: OJSELN
260. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 6. С. 712. DOI: 10.7868/S0044457X18060089
261. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ильченко И.А. // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 7. С. 430. DOI: 10.7868/S0132344X15070087
262. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 9. С. 566. DOI: 10.31857/S0132344X22090055
263. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 7. С. 1152. DOI: 10.31857/S0044460X22070204
264. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 1. С. 128. EDN: YIXRNJ
265. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 41. EDN: PCFIWH
266. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 5. С. 616. DOI: 10.7868/S0044457X13050206
267. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 52. DOI: 10.14529/chem220206
268. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 2. С. 26. EDN: PAETVF

269. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 50. EDN: PCFIWR
270. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173
271. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem180307
272. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 36. DOI: 10.7868/S0044457X13010194
273. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 370. DOI: 10.31857/S0132344X22060081
274. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 2. С. 65. DOI: 10.14529/chem170209
275. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Ткачева А.Р. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X
276. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // ChemChemTech. 2020. Т. 63. № 5. С. 33. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115
277. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 20. С. 35. EDN: OWFPNZ
278. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem170410
279. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
280. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 1. С. 63. DOI: 10.31857/S0044457X21010141
281. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1536. EDN: WKAZTN
282. Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 8. С. 1283. DOI: 10.31857/S0044460X20080168
283. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tkacheva A.R. // ChemChemTech. 2018. Т. 61, № 12. С. 63. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5826
284. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 5. С. 81. EDN: PCFIRR
285. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 5, С. 165. EDN: ТАМНКV
286. Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 4. С. 599. DOI: 10.31857/S0044460X20040150
287. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С., Галагудин И.В., Ткачёва А.Р., Шарутин В.В. // Российский иммунологический журнал. 2019. Т. 13, № 2-2 (22). С. 1063. EDN: UDIMQM
288. Шлепотина Н.М., Колесников О.Л., Шишкова Ю.С., Колбина Е.В., Пешикова М.В., Каменева А.С., Логинова Ю.В., Зыкова А.Р., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2022. Т. 99, № 3. С. 336. DOI: 10.31857/S102872210006465-6
289. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сомов Н.В. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 11. С. 683. DOI: 10.7868/S0132344X14110073
290. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1579. EDN: WKAZXT
291. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сомов Н.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 12. С. 758. DOI: 10.7868/S0132344X16120069
292. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Сонникова Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem170108
293. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Назаров И.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem220408

294. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110. DOI: 10.7868/S0132344X16020079
295. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 61, № 4. С. 472. DOI: 10.7868/S0044457X16040176
296. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177. EDN: WHFJVZ
297. 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
298. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
299. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A., Danilina E.I. // ChemChemTech. 2020. Т. 63, № 4. С. 17. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6132
300. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 52. EDN: PYLMFH
301. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 151. EDN: ТАМНН
302. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 155. EDN: ТАМНН
303. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110. DOI: 10.14529/chem210409
304. 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
305. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
306. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др. // Изв. РАН. Серия химическая. 2020. № 10. С. 1892. EDN: QOVSSF
307. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
308. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Ельцов О.С. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 9. С. 554. DOI: 10.31857/S0132344X20090030
309. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77. DOI: 10.14529/chem240105
310. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
311. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
312. Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 55. DOI: 10.14529/chem180107
313. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
314. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. // ChemChemTech. 2020. Т. 63, № 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097
315. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 2. С. 171. DOI: 10.31857/S0044457X20020154
316. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 12. С. 1601. DOI: 10.7868/S0044457X13120210
317. 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
318. Сафьянов Ю.Н., Кузьмин Е.А., Шарутин В.В. // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 5. С. 928. EDN: UWZICO
319. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Сафьянов Ю.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55, № 7. С. 1652. EDN: WXQSKQ
320. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Андреев П.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 5. С. 866. EDN: UOVQAB

321. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 79. DOI: 10.14529/chem200405
322. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
323. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
324. Калина Е.В., Ким Д.Г., Крынина Е.М., Шарутин В.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2022. Т. 58, № 4. С. 227. EDN: ZTHPHU
325. Yushina I., Tarasova N., Kim D., Sharutin V., Bartashevich E. // Crystals. 2019. V. 9, № 10. P. 506. DOI: 10.3390/cryst9100506
326. Фролова Т.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 6. С. 958. EDN: VZWJWF
327. Ким Д.Г., Калина Е.В., Шарутин В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 12. С. 1979. DOI: 10.1134/S0044460X18120077
328. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Шарутин В.В. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 54, № 4. С. 599. EDN: YXIFTE
329. Ким Д.Г., Бахтеева Е.И., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 11. С. 1686. DOI: 10.31857/S0044460X20110086
330. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В., Захарова Д.М. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 1. С. 41. DOI: 10.31857/S051474922001005X
331. Бахтеева Е.И., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56, № 9. С. 1321. DOI: 10.31857/S0514749220090013
332. Kim D.G., Vershinina E.A., Sharutin V.V. // J. Sulf. Chem. 2020. Т. 41, № 1. С. 71. DOI: 10.1080/17415993.2019.1677660
333. Петрова К.Ю., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem200111
334. Тарасова Н.М., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 82. DOI: 10.14529/chem220309
335. Тарасова Н.М., Юшина И.Д., Ким Д.Г., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93, № 1. С. 58. DOI: 10.31857/S0044460X23010079
336. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В., Слепухин П.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem230110
337. Ильиных Е.С., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 108. DOI: 10.14529/chem240108
338. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
339. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
340. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
341. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92, № 9. С. 1384. DOI: 10.1134/S0044453718090170
342. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Фомин В.М., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 6. DOI: 10.31857/S0044453720010215
343. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 9. С. 1333. DOI: 10.31857/S0044453720090162
344. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 2. С. 192. DOI: 10.31857/S0044453721020187
345. Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. Гуцин А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 11. С. 1651. DOI: 10.31857/S0044453721110145
346. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96, № 2. С. 155. DOI: 10.31857/S0044453722020169

347. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Thermochim. Acta*. 2020. Т. 690. С. 178654. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178654
348. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A., Santra S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Sharutin V.V., Ranu B.C. // *Green Chem.* 2022. Т. 24, № 6. С. 2429. DOI: 10.1039/x0xx00000x
349. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A., Valieva M.I., Nikonov I.L., Taniya O.S., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Potapova A.P., Novikov A.S., Sharutin V.V., Chupakhin O.N. // *Molecules*. 2022. Т. 27, № 24. С. 8867. DOI: 10.3390/molecules27248867
350. Раджакумар К., Шарутин В.В., Адонин С.А. и др. // *Журн. структ. химии*. 2022. Т. 63, № 4. С. 504. DOI: 10.26902/JSC\_id90869
351. Раммохан А., Штайц Я.К., Ладин Е.Д., Криночкин А.П., Слепухин П.А., Шарутин В.В. и др. // *Журн. общ. химии*. 2023. Т. 93, № 2. С. 200. DOI: 10.31857/S0044460X23020051
352. Штайц Я.К., Ладин Е.Д., Шарутин В.В. и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2023. Т. 15, № 2. С. 82. DOI: 10.14529/chem230207
353. Rajakumar K., Sharutin V.V., Zherebtsov D.A. et al. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2023. Т. 15, № 2. С. 125. DOI: 10.14529/chem230212
354. Жеребцов Д.А., Шарутин В.В., Найферт С.А. и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2024. Т. 16, № 1. С. 143. DOI: 10.14529/chem240111

**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.

*Статья поступила в редакцию 10 июня 2024 г.  
The article was submitted 10 June 2024.*

## РЕАКЦИИ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОАКРИДИН-9-КАРБОНОВОЙ И КУМАРИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

В.В. Шарутин<sup>1✉</sup>, О.К. Шарутина<sup>1</sup>, В.В. Зубарева<sup>1</sup>, А.А. Русских<sup>2</sup>,  
А.Н. Кулясов<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 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистой и кумарин-3-карбонистой кислотами в бензоле при комнатной температуре с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOC(O)R, R = C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N (1), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (2), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах 1 и 2 имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными заместителями в экваториальной плоскости, аксиальные углы CSbO составляют 175,85(7)° и 177,6(6)°, суммы углов между экваториальными связями равны 356,31(8)° и 356,5(6)°. Экваториальные связи Sb–C (2,112(2)–2,125(2) Å для 1 и 2,128(16)–2,131(16) Å для 2 короче аксиальной (2,174(2) Å для 1 и 2,224(12) Å для 2. Длины связей Sb–O (2,2793(18) Å в 1 и 2,204(13) Å в 2) превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Установлено, что геометрические характеристики молекулы свободной кумарин-3-карбонистой кислоты (3) и остатка кислоты, входящего в комплекс 2, существенно различаются. РСА проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Данные РСА: [(1) C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>Sb, M = 656,40; моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c; размер кристалла 0,48×0,23×0,18 мм; параметры ячейки: a = 9,063(4) Å, b = 15,911(8) Å, c = 21,495(11) Å;  $\beta$  = 94,719(16)°, V = 3089(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4;  $\rho$ (выч.) = 1,411 г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  = 0,927 мм<sup>-1</sup>; F(000) = 1336,0; обл. сбора по 2 $\theta$ : 5,66–62,12°;  $-13 \leq h \leq 10$ ,  $-23 \leq k \leq 23$ ,  $-31 \leq l \leq 31$ ; всего отражений 146090; независимых отражений 9883 ( $R_{\text{int}}$  = 0,0591);  $GOOF$  = 1,052; R-фактор 0,0338; (2) C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Sb, M = 619,29; триклинная сингония, пр. гр. P-1; размер кристалла 0,61×0,42×0,29 мм; параметры ячейки: a = 9,533(4) Å, b = 10,560(4) Å, c = 16,397(6) Å;  $\alpha$  = 97,431(13)°,  $\beta$  = 98,49(2)°,  $\gamma$  = 108,962(12)°, V = 1516,1(9) Å<sup>3</sup>, Z = 2;  $\rho$ (выч.) = 1,357 г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  = 0,944 мм<sup>-1</sup>; F(000) = 624,0; обл. сбора по 2 $\theta$ : 5,7–55,64°;  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; всего отражений 19837; независимых отражений 12162 ( $R_{\text{int}}$  = 0,0707);  $GOOF$  = 1,087; R-фактор 0,0543; (3) C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, M = 190,15; моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/n; размер кристалла 0,11×0,24×0,29 мм; параметры ячейки: a = 11,390(6) Å, b = 5,534(3) Å, c = 13,890(8) Å;  $\alpha$  = 90,00°,  $\beta$  = 106,33(3)°,  $\gamma$  = 90,00°, V = 840,1(7) Å<sup>3</sup>, Z = 4;  $\rho$ (выч.) = 1,503 г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  = 0,118 мм<sup>-1</sup>; F(000) = 392,0; обл. сбора по 2 $\theta$ : 6,12–55,04°;  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-7 \leq k \leq 7$ ,  $-18 \leq l \leq 17$ ; всего отражений 23991; независимых отражений 1917 ( $R_{\text{int}}$  = 0,0263);  $GOOF$  = 1,072; R-фактор 0,0406].

**Ключевые слова:** пентафенилсурьма, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистая, кумарин-3-карбонистая, кислота, карбоксилат тетрафенилсурьмы, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Реакции пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистой и кумарин-3-карбонистой кислотами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.В. Зубарева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 44–53. DOI: 10.14529/chem240402

## REACTIONS OF PENTAPHENYLANTIMONY WITH 1,2,3,4-TETRAHYDROACRIDINE-9-CARBOXYLIC AND COUMARIN-3-CARBOXYLIC ACIDS

V.V. Sharutin<sup>1</sup>✉, O.K. Sharutina<sup>1</sup>, V.V. Zubareva<sup>1</sup>, A.A. Russkikh<sup>2</sup>,  
A.N. Kulyasov<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 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic and coumarin-3-carboxylic acids in benzene at room temperature to form tetraphenylantimony carboxylates Ph<sub>4</sub>SbOC(O)R, R = C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N (**1**), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (**2**), the structure of which has been determined by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in molecules **1** and **2** have a distorted trigonal bipyramidal coordination with three phenyl substituents in the equatorial plane, the CSbO axial angles are 175.85(7)° and 177.6(6)°, the sum of the angles between equatorial bonds are 356.31(8)° and 356.5(6)°. The Sb–C equatorial bonds (2.112(2)–2.125(2) Å for **1** and 2.128(16)–2.131(16) Å for **2**) are shorter than the axial ones (2.174(2) Å for **1** and 2.224(12) Å for **2**). The Sb–O bond lengths (2.2793(18) Å in **1** and 2.204(13) Å in **2**) exceed the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms. It has been established that the geometric characteristics of the free coumarin-3-carboxylic acid molecule (**3**) and the acid residue included in complex **2** differ significantly. The X-ray diffraction data: a D8 Quest diffractometer from Bruker (MoK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å, graphite monochromator, at 293(2) K. [(**1**) C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>Sb,  $M = 656.40$ ; monoclinic system, space group  $P2_1/c$ ; crystal size 0.48×0.23×0.18 mm; cell parameters:  $a = 9.063(4)$  Å,  $b = 15.911(8)$  Å,  $c = 21.495(11)$  Å;  $\beta = 94.719(16)^\circ$ ,  $V = 3089(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.411$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.927$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1336.0$ ; collection region for  $2\theta$ : 5.66–62.12°;  $-13 \leq h \leq 10$ ,  $-23 \leq k \leq 23$ ,  $-31 \leq l \leq 31$ ; total reflections 146090; independent reflections 9883 ( $R_{\text{int}} = 0.0591$ );  $GOOF = 1.052$ ;  $R$ -factor is 0.0338; (**2**) C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Sb,  $M = 619.29$ ; triclinic system, space group  $P-1$ ; crystal size 0.61×0.42×0.29 mm; cell parameters:  $a = 9.533(4)$  Å,  $b = 10.560(4)$  Å,  $c = 16.397(6)$  Å;  $\alpha = 97.431(13)^\circ$ ,  $\beta = 98.49(2)^\circ$ ,  $\gamma = 108.962(12)^\circ$ ,  $V = 1516.1(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.357$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.944$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 624.0$ ; collection region at  $2\theta$ : 5.7–55.64°;  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; total reflections 19837; independent reflections 12162 ( $R_{\text{int}} = 0.0707$ );  $GOOF = 1.087$ ;  $R$ -factor is 0.0543; (**3**) C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>,  $M = 190.15$ ; monoclinic system, space group  $P2_1/n$ ; crystal size 0.11×0.24×0.29 mm; cell parameters:  $a = 11.390(6)$  Å,  $b = 5.534(3)$  Å,  $c = 13.890(8)$  Å;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 106.33(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 840.1(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.503$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.118$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 392.0$ ; collection region at  $2\theta$ : 6.12–55.04°;  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $7 \leq k \leq 7$ ,  $-18 \leq l \leq 17$ ; total reflections 23991; independent reflections 1917 ( $R_{\text{int}} = 0.0263$ );  $GOOF = 1.072$ ;  $R$ -factor is 0.0406].

**Keywords:** pentaphenylantimony, 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic acid, coumarin-3-carboxylic acid, tetraphenylantimony carboxylate, molecular structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zubareva V.V., Russkikh A.A., Kulyasov A.N., Dotsenko V.V. Reactions of pentaphenylantimony with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic and coumarin-3-carboxylic acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):44–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240402

### Введение

В связи с тем, что препараты на основе металлов часто имеют определенные преимущества перед чисто органическими соединениями в лекарственной терапии [1–4], в настоящее время они достаточно много исследуются. Сурьмаорганическим соединениям до последних десятилетий уделялось мало внимания, при этом большинство проведенных исследований было сосредоточено на неорганических производных и органических соединениях сурьмы(III) [5, 6]. Однако в XXI веке появилось много работ, посвященных органическим производным сурьмы(V). Сообщалось о комплексах сурьмы с хорошей противомикробной активностью [7–11], цитотоксично-

стью и противоопухолевой активностью [12–22]. Установлено, что некоторые комплексы сурьмы могут влиять на восстановление двухцепочечного разрыва ДНК [23]. Появились публикации, в которых описаны целенаправленные синтезы производных сурьмы(V) с лигандами, обладающими доказанной биологической активностью, например, гетероциклическими соединениями [24–27].

Интерес к соединениям сурьмы(V) с полифункциональными карбоновыми кислотами, обусловлен не только их потенциальной биологической активностью, но и возможностью повышения координационного числа центрального атома за счет дополнительных взаимодействий, возникающих благодаря наличию гетероатомов с неподеленными электронными парами. С другой стороны, карбоновые кислоты гетероциклического ряда привлекают внимание как потенциальные комплексообразователи для получения соединений с люминесцентными свойствами [28].

В настоящей работе изучены реакции пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и кумарин-3-карбоновой кислотами, содержащими в своем составе несколько потенциальных координирующих центров.

### Экспериментальная часть

#### Реакция пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой.

Смесь 0,1 г (0,20 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,045 г (0,20 ммоль) 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты в 5 мл бензола нагревали в запаянной ампуле при 80 °С 1 ч. Медленно охлаждали, ампулу вскрывали и прибавляли 2 мл октана, далее медленно концентрировали раствор до объема ≈ 3 мл. Образовались 0,11 г (88 %) желтоватых кристаллов **1** с т. пл. 220 °С. Найдено (%): С 69,39; Н 4,92. Для  $C_{38}H_{32}NO_2Sb$  рассчитано (%): С 69,51; Н 4,88. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3061, 2929, 1627, 1618, 1576, 1497, 1478, 1432, 1357, 1300, 1261, 1022, 1068, 995, 769, 736, 690, 451, 401.

Аналогично проводили реакцию пентафенилсурьмы с кумарин-3-карбоновой кислотой (**3**). Получили бесцветные кристаллы сольвата  $Ph_4SbOC(O)C_9H_5O_2 \cdot \frac{1}{2}C_8H_{18}$  (**2**), (73 %) с т. пл. 196 °С. Найдено (%): С 65,34; Н 4,09. Для  $C_{34}H_{25}O_4Sb$  рассчитано (%): С 65,91; Н 4,03. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3070, 1736, 1636, 1609, 1568, 1478, 1456, 1432, 1326, 1274, 1250, 1157, 1136, 1065, 997, 864, 804, 761, 732, 693, 592, 447.

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

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{изо}(H) = 1,2U_{эвб}(C)$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2333504 для **1**, № 2336039 для **2**, № 2336039 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Стехиометрическая формула	$C_{38}H_{32}NO_2Sb$	$C_{38}H_{34}O_4Sb$	$C_{10}H_6O_4$
<i>M</i>	656,40	676,40	190,15
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P-1$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	9,063(4),	9,533(4),	11,390(6),
<i>b</i> , Å	15,911(8),	10,560(4),	5,534(3),
<i>c</i> , Å	21,495(11)	16,397(6)	13,890(8)
$\alpha$ , град.	90,00	97,431(13)	90,00
$\beta$ , град.	94,719(16)	98,49(2)	106,33(3)
$\gamma$ , град.	90,00	108,962(12)	90,00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3089(3)	1516,1(9)	840,1(7)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3
Z	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,411	1,482	1,503
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,927	0,951	0,118
F(000)	1336,0	690,0	392,0
Размер кристалла, мм	0,48 × 0,23 × 0,18	0,61 × 0,42 × 0,29	0,11 × 0,24 × 0,29
Диапазон сбора данных по 2 $\theta$ , град.	5,66–62,12	5,692–55,636	6,12–55,04
Диапазон индексов	-13 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -31 ≤ l ≤ 31	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 14, -7 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 17
Число измеренных рефлексов	146090	19850	23991
Число независимых рефлексов	9883	6874	1917
$R_{\text{int}}$	0,0591	0,0677	0,0263
GOOF	1,052	1,125	1,072
Число параметров	379	427	128
R-факторы по I > 2σ(I)	$R_1 = 0,0338,$ $wR_2 = 0,0640$	$R_1 = 0,0406,$ $wR_2 = 0,0946$	$R_1 = 0,0406,$ $wR_2 = 0,1042$
R-факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0664,$ $wR_2 = 0,0757$	$R_1 = 0,1149,$ $wR_2 = 0,1039$	$R_1 = 0,0478,$ $wR_2 = 0,1112$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0,76/-0,38	0,85/-0,89	0,17/-0,24

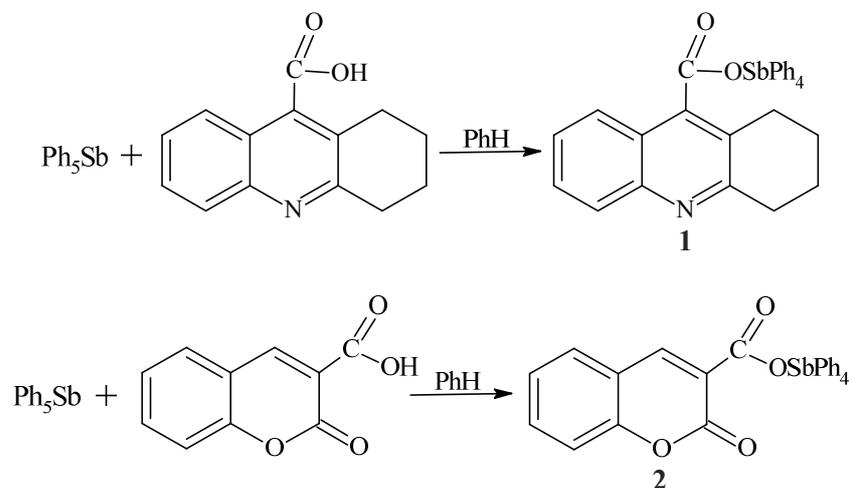
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
1			
Sb(1)–O(1)	2,2793(18)	C(21)–Sb(1)–C(1)	112,83(8)
Sb(1)–C(1)	2,125(2)	C(21)–Sb(1)–C(11)	131,57(8)
Sb(1)–C(21)	2,112(2)	C(11)–Sb(1)–C(1)	111,91(9)
Sb(1)–C(11)	2,119(2)	C(31)–Sb(1)–O(1)	175,85(7)
Sb(1)–C(31)	2,174(2)	O(1)–Sb(1)–C(1)	84,18(7)
O(1)–C(41)	2,288(4)	O(1)–Sb(1)–C(11)	82,19(7)
O(2)–C(41)	2,220(3)	O(1)–Sb(1)–C(21)	84,76(7)
N(1)–C(48)	1,318(3)	C(31)–Sb(1)–C(1)	99,90(8)
N(1)–C(49)	1,355(3)	C(31)–Sb(1)–C(11)	95,49(8)
		C(31)–Sb(1)–C(21)	94,30(8)
		C(48)–N(1)–C(49)	118,2(2)
2			
Sb(1)–C(1)	2,119(3)	O(1)–Sb(1)–C(21)	178,36(11)
Sb(1)–C(11)	2,110(3)	C(1)–Sb(1)–C(11)	116,97(14)
Sb(1)–C(21)	2,179(3)	C(11)–Sb(1)–C(31)	122,39(14)
Sb(1)–C(31)	2,111(3)	C(1)–Sb(1)–C(31)	117,07(14)
Sb(1)–O(1)	2,236(2)	O(1)–Sb(1)–C(1)	82,35(11)
O(1)–C(50)	1,281(4)	O(1)–Sb(1)–C(11)	83,98(11)
O(2)–C(50)	1,221(4)	O(1)–Sb(1)–C(31)	84,70(11)
O(3)–C(42)	1,204(5)	C(21)–Sb(1)–C(1)	96,01(12)
O(4)–C(42)	1,371(4)	C(21)–Sb(1)–C(11)	96,71(12)
O(4)–C(45)	1,368(5)	C(21)–Sb(1)–C(31)	96,15(12)
3			
O(1)–C(6)	1,3282(16)	O(2)–C(6)–O(1)	120,49(11)
O(2)–C(6)	1,2069(17)	C(2)–O(4)–C(3)	121,72(9)
O(3)–C(2)	1,2241(15)	O(3)–C(2)–C(1)	124,86(11)
O(4)–C(2)	1,3595(15)	O(3)–C(2)–O(4)	116,51(11)
O(4)–C(3)	1,3834(14)	O(1)–C(6)–C(1)	116,99(11)
C(1)–C(6)	1,5048(17)	O(2)–C(6)–C(1)	122,51(12)

### Обсуждение результатов

Установлено, что, как и большинство карбоновых кислот, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая и кумарин-3-карбоновая кислоты реагирует с пентафенилсурьмой с разрывом одной связи Sb–C и образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы **1** и **2**:



Дефенилирование пентафенилсурьмы происходит при непродолжительном нагревании реагентов в бензоле. Выход продуктов достаточно высокий и составляет 73 и 88 % соответственно. Образцы монокристаллов для проведения РСА получали кристаллизацией из бензола при добавлении октана (5:1 объемн.), при этом соединение **2** выделено в форме сольвата с октаном 2·0,5 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

Кристаллы **1** и **2** хорошо растворимы в аренах, хлороформе, четыреххлористом углероде и очень плохо растворимы в алканах.

В ИК-спектрах соединений присутствуют характерные полосы поглощения средней интенсивности при 3061 см<sup>-1</sup> (**1**) и 3070 см<sup>-1</sup> (**2**), отвечающие валентным колебаниям связей C<sub>ar</sub>-H и полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1576 см<sup>-1</sup> (**1**) и 1568 см<sup>-1</sup> (**2**) [32]. Интенсивные полосы поглощения при 1627 см<sup>-1</sup> (**1**) и 1636 см<sup>-1</sup> (**2**), соответствующие валентным колебаниям связи C=O, смещены в низкочастотную область, по сравнению с аналогичной полосой в ИК-спектре 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты (1657 см<sup>-1</sup>) и кумарин-3-карбоновой кислоты (1686 см<sup>-1</sup>). Колебания связей Sb–C характеризуются полосами при 451 см<sup>-1</sup> для **1** и 447 см<sup>-1</sup> для **2**.

По данным РСА, в молекулах **1** и **2** атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с фенильными заместителями в экваториальной плоскости и атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальном положении (рис. 1, 2).

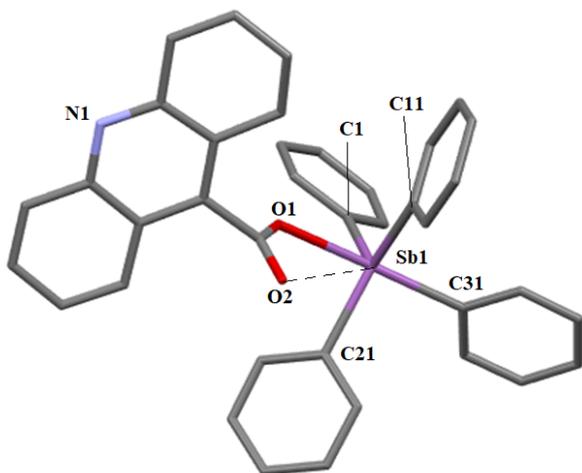


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **1**.  
Атомы водорода не показаны

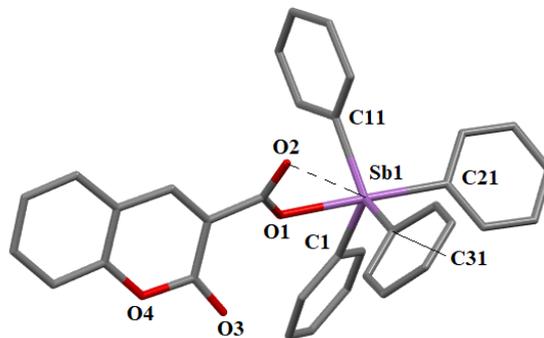


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса **2**.  
Атомы водорода и сольватная молекула октана не показаны

Об искажении координации центрального атома свидетельствуют значения валентных углов при атоме сурьмы, которые отклоняются от теоретических. Так, аксиальные углы O(1)Sb(1)C(31) и O(1)Sb(1)C(21) равны 175,85(7)° и 178,36(11)°. Суммы углов CSbC экваториальных плоскостях составляют 356,31(8)° и 356,43(14)° в **1** и **2** соответственно. Атомы Sb выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиального атома углерода на 0,233 и 0,232 Å, что сопровождается увеличением углов C<sub>акс.</sub>SbC<sub>экв.</sub> по сравнению с 90° (94,30(8); 95,49(8); 99,90(8)° и 96,01(12), 96,15(12), 96,71(12)° в **1** и **2**) и уменьшением углов OSbC<sub>экв.</sub> по сравнению с этим значением (82,19(7); 84,18(7); 84,76(7)° в **1** и 82,35(11), 83,98(11), 84,70(11)° в **2**).

В молекулах **1** и **2** имеет место удлинение аксиальных связей Sb–C (2,174(2) и 2,179(3) Å) по сравнению с экваториальными (2,112(2)–2,125(2) Å; 2,110(3)–2,119(3) Å), что характерно для соединений типа Ar<sub>4</sub>SbX с пентакоординированным атомом металла. Связи Sb(1)–O(1) равны 2,279(2) и 2,236(2) Å. Карбоксилатный лиганд проявляет анизобидентатный характер связывания, поскольку расстояния между центральным атомом и карбонильным атомом кислорода (Sb(1)⋯O(2) 3,313(2) Å и 3,359(3) Å) значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов (3,58 Å [32]). Наличие внутримолекулярного взаимодействия Sb⋯O=C косвенно подтверждается увеличением валентного угла между связями в экваториальной плоскости со стороны контакта, так в молекуле **1** угол C(11)SbC(21) развернут до 131,57(8)°, в **2** угол C(11)SbC(31) – до 122,39(14)°, при этом наблюдается корреляция: чем короче расстояние Sb⋯O, тем больше соответствующий угол CSbC.

Расстояния C–O в карбоксильных группах (1,288(4) и 1,220(3) Å в **1** и 1,281(4) и 1,221(4) Å в **2** свидетельствуют об отсутствии полного перераспределения электронной плотности, как это наблюдается в карбоксилат-анионе. Связь O(3)–C(42) в карбонильной группе молекулы **2** составляет 1,204(5) Å. Валентные углы в карбоксильных группах ОСО равны 126,4(2)° и 125,9(3)° в **1** и **2** соответственно.

В остатке 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты угол между плоскостями бензольного и пиридинового колец составляет 2,29°, а угол между плоскостью пиридинового кольца и плоскостью карбоксильной группы – 81,40°. В гексановом цикле атомы C(43), C(44), C(47), C(48) лежат примерно в одной плоскости, из которой атом C(45) выходит на 0,301 Å.

Для сравнения геометрии молекулы кумарин-3-карбоновой кислоты в свободном и связанном состояниях было проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла кислоты **3** (рис. 3).

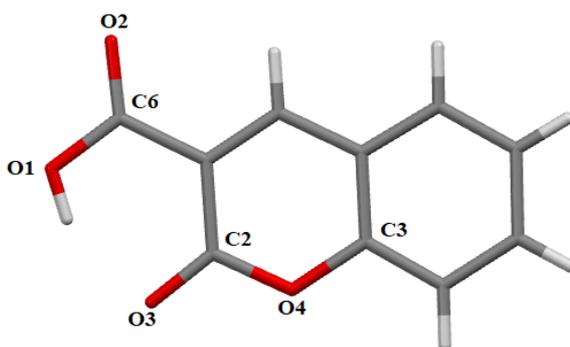


Рис. 3. Общий вид молекулы кумарин-3-карбоновой кислоты.  
Атомы водорода не показаны

В кристалле **3** выход атомов из средней плоскости двух конденсированных колец находится в интервале 0,005–0,035 Å, и на максимальное расстояние от указанной плоскости отклоняется атом кислорода O(4). Угол между плоскостью карбоксильной группы и средней плоскостью конденсированных колец составляет лишь 4,45°. В молекуле **2** отклонение атомов от средней плоскости конденсированных циклов также минимально (0,001–0,040 Å), однако, плоскость карбоксильной группы образует с плоскостью циклов двугранный угол 38,10°. Связывание кислоты в комплекс приводит к заметному изменению длин связей. Так, связи C–O в карбоксильной группе кислоты **3** равны 1,2069(17) и 1,3282(16) Å, т. е. разность значений двойной и одинарной связей

равна 0,1213 Å, в то время как в **2** эта разность составляет только 0.06 Å. Карбонильная связь C(2)–O(3) в молекуле **3** составляет 1,2241(15) Å и длиннее, чем в **2** (1,204(5) Å).

В кристалле **1** межмолекулярные взаимодействия обусловлены слабыми водородными связями тип N(1)⋯H(32)–C(32) (2,68 Å), благодаря которым формируются цепи из молекул, расположенные вдоль кристаллографической оси *c*. Между цепями имеют место слабые взаимодействия типа C–H⋯π (рис. 4).

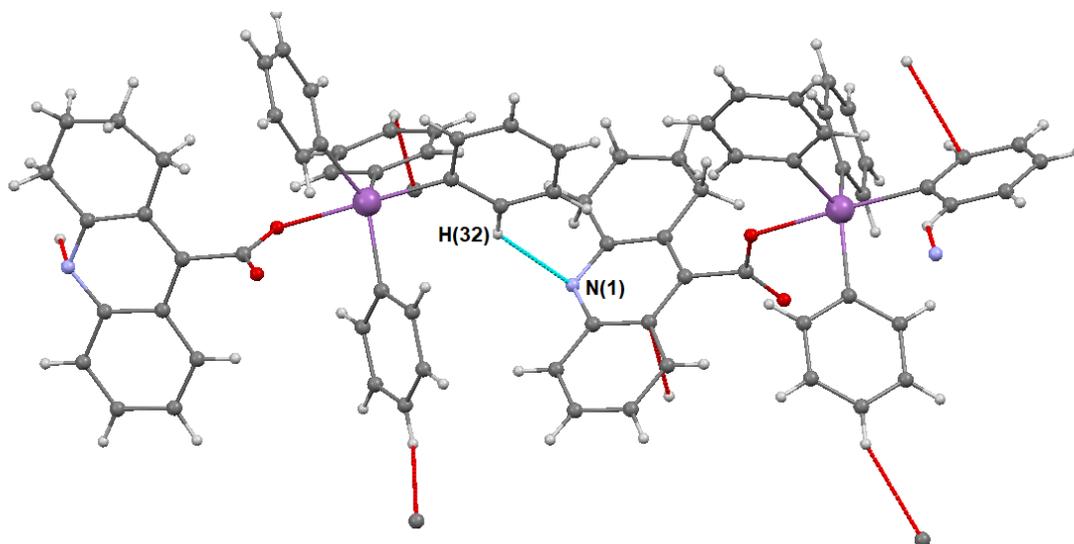


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия N⋯H–C в кристалле 1

Структурная организация кристалла **2** формируется, в основном слабыми водородными связями O(2)⋯H(43)–C(43) (2,71 Å), O(3)⋯H(14)–C(14) (2,42 Å), O(3)⋯H(33)–C(33) (2,72 Å) между соседними молекулами (рис. 5) и многочисленными взаимодействиями C–H⋯π-типа с участием разупорядоченных молекул октана.

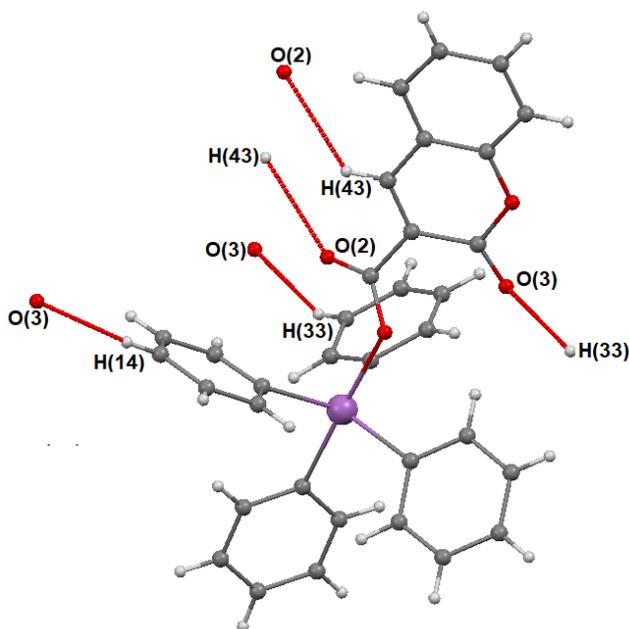


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия O⋯H–C в кристалле 2

На рис. 6 приведена кристаллическая ячейка соединения **2** с разупорядоченными молекулами октана.

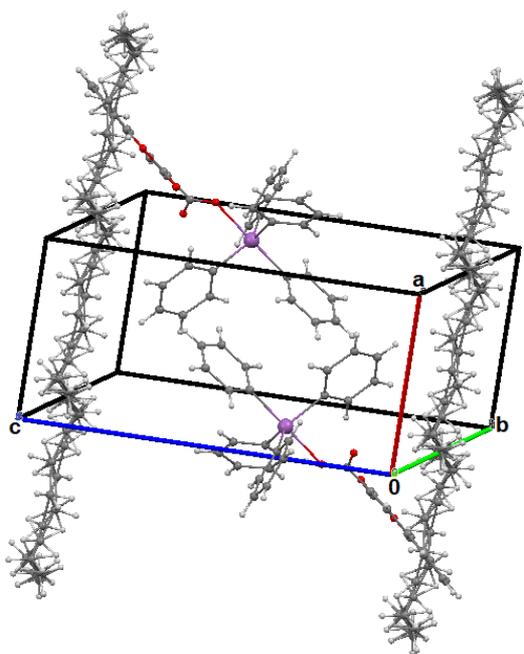


Рис. 6. Кристаллическая ячейка соединения 2 с разупорядоченными молекулами октана

В молекуле 3 имеет место внутримолекулярная водородная связь O(1)–H(1)⋯O(3), образованная атомом водорода карбоксильной группы и атомом кислорода карбонильной. Расстояние H(1)⋯O(3) составляет 1,85 Å, O(1)⋯O(3) – 2,605(2) Å, угол O(1)–H(1)–O(3) равен 152°. Молекулы в кристалле располагаются параллельно друг другу вдоль кристаллографической оси *b*, при этом образуются два типа стопок, плоскости которых составляют двугранный угол 59,95° (рис. 7).

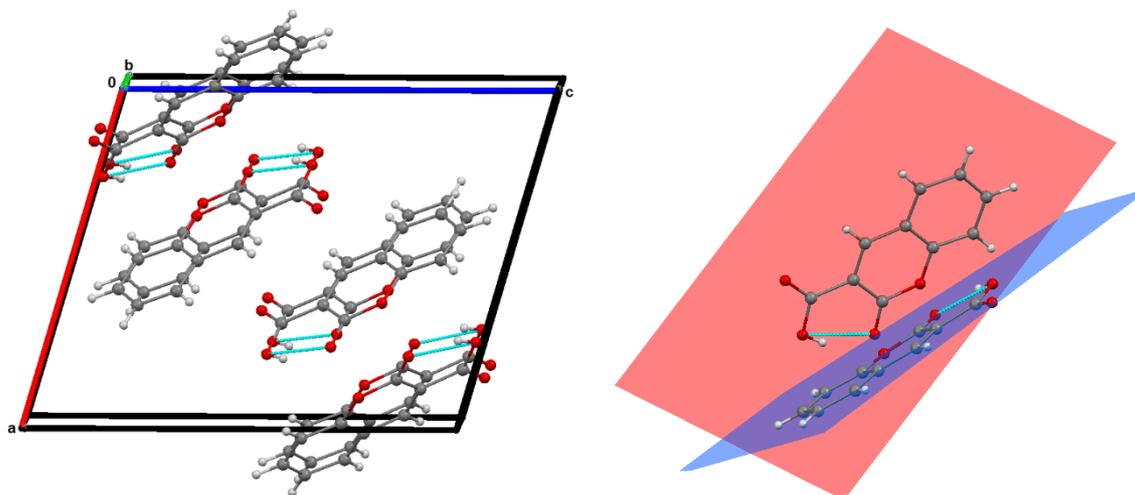


Рис. 7. Внутримолекулярные водородные связи и расположение молекул в кристалле 3

### Выводы

Установлено, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая и кумарин-3-карбоновая кислоты дефенилируют пентафенилсурьму в бензоле с образованием соответствующих карбоксилатов тетрафенилсурьмы 1 и 2 с высоким выходом. В молекулах карбоксилатов тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, карбоксильная группа проявляет анизобидентатные свойства, координируясь на центральный атом крайне асимметрично (отношения длин связей Sb⋯O и Sb–O равны 1,45 и 1,50 в 1 и 2 соответственно). Формирование структур обусловлено, в основном, межмолекулярными водородными связями типа N–H⋯O, C–H⋯O, а также взаимодействиями C–H⋯π-типа.

Связывание кумарин-3-карбоновой кислоты в комплекс приводит к нарушению ее практически плоской геометрии: плоскость карбоксильной группы отклоняется от плоскости конденсированных циклов на значительный угол, кроме того, наблюдается выравнивание связей С–О в карбоксильной группе, при этом карбонильная связь укорачивается.

#### Список источников

1. Yang P., Guo M.L. // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 185–186. P. 189. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00268-9
2. Gielen M. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 151. P. 41. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90193-9
3. Gielen M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2002. V. 16, No. 9. P. 481. DOI: 10.1002/aoc.331
4. Pellerito L., Nagy L. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. P. 111. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00399-X
5. Breunig H.J., Rusler R. // *Coord. Chem. Rev.* 1997. V. 163. P. 33. DOI: 1016/S0010-8545(97)00008-8
6. Silvestru C., Haiduc I. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 147. P. 117. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01129-3
7. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 48. P. 16733. DOI: 10.1039/C3DT51382C
8. Mushtaq R., Rauf M., Bolte M. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 31, No. 5. e3606. DOI: 10.1002/aoc.3606
9. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierskib L. et al // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, No. 3. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C
10. 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
11. 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
12. Tiekink E. // *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2002. V. 42, No. 3. P. 217. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7
13. Wang, F., Yin H., Yue C. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 738, No. 15. P. 35. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.046
14. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. V.109, No. 15. P. 254. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.01.003
15. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 489, No. 1. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
16. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 150. P. 108. DOI: 10.1016/j.poly.2003.12.002
17. Yu L., Ma Y., Liu R. et al. // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 823. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014
18. Denizot F., Lang R. // *J. Immunol. Methods.* 1986. V. 89, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/0022-1759(86)90368-6
19. Wang G., Xiao J., Yu L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689, No. 9. P. 1631. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
20. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 620, No. 9. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3
21. Wang G., Lu Y., Xiao J. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690, No. 1. P. 151. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002
22. Geng H., Hong M., Yang Y. et al. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68, No. 16. P. 2938. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322
23. Takahashi S., Sato H., Kubota Y. et al. // *Toxicology.* 2002. V. 180, No. 3, P. 249. DOI: 10.1016/S0300-483X(02)00401-8
24. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 30, No. 1. P. 465. DOI: 10.1002/aoc.3456
25. Ma C., Zhang Q., Sun J. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691, No. 9. P. 2567. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049

26. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
27. 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
28. Громак Н.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 613. DOI: 10.31857/S0044460X2104017X
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
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

**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

**Русских Алена Андреевна** – аспирант кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

**Кулясов Александр Николаевич** – аспирант кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: kulyasov.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 24 апреля 2024 г.*

*The article was submitted 24 April 2024.*

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЛЬВАТА ТРИС(2-МЕТОКСИ-5-ХЛОРФЕНИЛ)ВИСМУТА С БЕНЗОЛОМ

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, О.К. Шарутина**

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

**Аннотация.** По данным рентгеноструктурного анализа, атомы висмута в двух молекулах трифенилвисмута (**1**) [ $C_{36}H_{30}Bi_2$ ,  $M$  880,56; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 5,787(3)$ ,  $b = 14,203(7)$ ,  $c = 19,667(14)$  Å;  $\alpha = 72,61(3)$ ,  $\beta = 81,68(4)$ ,  $\gamma = 78,34(2)$  град.;  $V = 1504,5(16)$  Å<sup>3</sup>; размер кристалла 0,46×0,16×0,15 мм; интервалы индексов отражений  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; всего отражений 32105; независимых отражений 6933;  $R_{int}$  0,0437;  $GOOF$  1,093;  $R_1 = 0,0290$ ,  $wR_2 = 0,0609$ ; остаточная электронная плотность 0,48/−1,87 е/Å<sup>3</sup>] имеют искаженную тригональную координацию с неподеленной электронной парой на атоме металла. Длины связей Bi–C изменяются в интервале 2,246(5)–2,260(5) Å, углы C–Bi–C 92,56(16)–95,24(15)°. В сольвате трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом (**2**) [ $C_{24}H_{21}O_3Cl_3Bi$ ,  $M$  672,74; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/n$ ; параметры ячейки:  $a = 8,920(5)$ ,  $b = 21,362(7)$ ,  $c = 13,649(5)$  Å;  $\alpha = 90,00$ ,  $\beta = 107,33(2)$ ,  $\gamma = 90,00$  град.;  $V = 2482,8(17)$  Å<sup>3</sup>; размер кристалла 0,5 × 0,11 × 0,09 мм; интервалы индексов отражений  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-28 \leq k \leq 28$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ ; всего отражений 40401; независимых отражений 5924;  $R_{int}$  0,0334;  $GOOF$  1,150;  $R_1 = 0,0269$ ,  $wR_2 = 0,0623$ ; остаточная электронная плотность 0,48/−2,02 е/Å<sup>3</sup>] атом висмута имеет аналогичную координацию. Длины связей Bi–C (2,253(3)–2,267(3) Å) длиннее связей в **1** из-за присутствия внутримолекулярных контактов Bi⋯O (3,09, 3,08, 3,05 Å). Несмотря на увеличение объема 2-метокси-5-хлорфенильных лигандов, значения углов C–Bi–C (90,26(12)–92,96(12)°) заметно меньше. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2333440 (**1**), 2044008 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** сольват, трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмут, бензол, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Шарутина О.К. Особенности строения сольвата трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 54–60. DOI: 10.14529/chem240403

Original article  
DOI: 10.14529/chem240403

## STRUCTURAL FEATURES OF TRIS(2-METOXY-5-CHLOROPHENYL)BISMUTH SOLVATE WITH BENZENE

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, O.K. Sharutina**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** According to X-ray diffraction analysis, the bismuth atoms in two triphenylbismuth molecules (**1**) [ $C_{36}H_{30}Bi_2$ ,  $M$  880.56; triclinic system, symmetry group  $P\bar{1}$ ; cell parameters:  $a = 5.787(3)$ ,  $b = 14.203(7)$ ,  $c = 19.667(14)$  Å;  $\alpha = 72.61(3)$ ,  $\beta = 81.68(4)$ ,  $\gamma = 78.34(2)$  deg.;  $V = 1504.5(16)$  Å<sup>3</sup>; crystal size 0.46×0.16×0.15 mm; reflection index intervals  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; total reflections 32105; independent reflections 6933;  $R_{int}$  0,0437;  $GOOF$  1.093;  $R_1 = 0.0290$ ,  $wR_2 = 0.0609$ ; residual electron density 0.48/−1.87 e/Å<sup>3</sup>] have a distorted trigonal coordination with a lone electron pair at the fourth vertex. The Bi–C bond lengths vary in the range 2.246(5)–2.260(5) Å, the C–Bi–C angles are 92.56(16)–95.24(15)°. In the tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)bismuth solvate with benzene (**2**) [ $C_{24}H_{21}O_3Cl_3Bi$ ,

$M$  672.74; monoclinic system, symmetry group  $P2_1/n$ ; cell parameters:  $a = 8.920(5)$ ,  $b = 21.362(7)$ ,  $c = 13.649(5)$  Å;  $\alpha = 90.00$ ,  $\beta = 107.33(2)$ ,  $\gamma = 90.00$  deg.;  $V = 2482.8(17)$  Å<sup>3</sup>; crystal size 0.5×0.11×0.09 mm; reflection index intervals  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-28 \leq k \leq 28$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ ; total reflections 40401; independent reflections 5924;  $R_{\text{int}}$  0.0334;  $GOOF$  1.150;  $R_1 = 0.0269$ ,  $wR_2 = 0.0623$ ; residual electron density 0.48/−2.02 e/Å<sup>3</sup>] a distorted trigonal coordination with a lone electron pair at the fourth vertex is also observed. The Bi–C bond lengths (2.253(3)–2.267(3) Å) are significantly longer than similar bonds in **1** due to the presence of intramolecular Bi⋯O contacts (3.09, 3.08, 3.05 Å). Despite the increase in the volume of bidentate 2-methoxy-5-chlorophenyl ligands, the values of the CBiC angles (90.26(12)–92.96(12)°) are noticeably lower, indicating less steric hindrance in **2**. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2333440 (**1**), 2044008 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** solvate, tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)bismuth, benzene, structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structural features of tris(2-methoxy-5-chlorophenyl)bismuth solvate with benzene. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):54–60. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240403

## Введение

Наиболее изученными арильными производными трехвалентного висмута являются соединения с фенильными и, в меньшей степени, толильными лигандами. Наличие вакантных  $d$ -орбиталей у атомов висмута позволяет образовывать дополнительные координационные связи металла с лигандами, содержащими потенциальные координирующие центры, что приводит к увеличению координационного числа атома Bi. Сравнение структуры трифенилвисмута (**1**) с арильными соединениями висмута, содержащих потенциальные координирующие центры в арильных лигандах, может позволить выявить влияние природы заместителей при атоме висмута на геометрические параметры указанных молекул. С целью дальнейшего исследования арильных соединений висмута(III) [1, 2] были получены трис(5-бром-2-метоксифенил)висмут [3], трис(5-хлор-2-метоксифенил)висмут [4] и его сольват с бензолом (**2**), строение которого изучено в настоящей работе.

## Экспериментальная часть

**Синтез 1 и 2** осуществляли по методикам, приведенным в монографии [5] и работе [4] соответственно. Кристаллы **2** выделяли при перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов соединения **1** и **2** проводили 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 [6]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [7] и OLEX2 [8]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника. 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 (№ 2333440 (**1**), 2044008 (**2**); 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 структур **1** и **2**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Bi <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Bi
$M$	880,56	672,74
Сингония	триклинная	моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$

Параметр	1	2
$a$ , Å	5,787(3)	8,920(5)
$b$ , Å	14,203(7)	21,362(7)
$c$ , Å	19,667(14)	13,649(5)
$\alpha$ , град.	72,61(3)	90,00
$\beta$ , град.	81,68(4)	107,33(2)
$\gamma$ , град.	78,34(2)	90,00
$V$ , Å <sup>3</sup>	1504,5(16)	2482,8(17)
$Z$	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,944	1,800
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	11,703	7,446
$F(000)$	824,0	1292,0
Размер кристалла, мм	0,46 × 0,16 × 0,15	0,5 × 0,11 × 0,09
Область сбора данных по $2\theta$ , град	5,88–55,16	6,12–55,82
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-25 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-28 \leq k \leq 28$ , $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	32105	40401
Независимых отражений	6933	5924
$R_{int}$	0,0437	0,0334
Переменных уточнения	343	283
$GOOF$	1,093	1,150
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0290$ , $wR_2 = 0,0609$	$R_1 = 0,0269$ , $wR_2 = 0,0623$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0455$ , $wR_2 = 0,0654$	$R_1 = 0,0330$ , $wR_2 = 0,0654$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0,48/–1,87	0,48/–2,02

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в молекулах соединений 1 и 2

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
Bi(1)–C(1)	2,246(5)	C(1)Bi(1)C(11)	92,67(16)
Bi(1)–C(11)	2,253(5)	C(1)Bi(1)C(21)	94,80(16)
Bi(1)–C(21)	2,254(4)	C(11)Bi(1)C(21)	95,03(15)
Bi(2)–C(31)	2,250(5)	C(31)Bi(2)C(41)	92,56(16)
Bi(2)–C(41)	2,260(5)	C(51)Bi(2)C(31)	94,68(16)
Bi(2)–C(51)	2,249(4)	C(51)Bi(2)C(41)	95,24(15)
<b>2</b>			
Bi(1)–C(1)	2,267(3)	C(11)Bi(1)C(1)	92,96(12)
Bi(1)–C(11)	2,261(3)	C(21)Bi(1)C(1)	90,26(12)
Bi(1)–C(21)	2,253(3)	C(21)Bi(1)C(11)	92,96(12)
O(3)···Bi(1)	3,049(7)	O(3)Bi(1)C(11)	141,82(13)
O(2)···Bi(1)	3,079(8)	O(2)Bi(1)C(1)	141,47(12)
O(1)···Bi(1)	3,090(7)	O(1)Bi(1)C(21)	139,08(12)
Преобразования симметрии: $1-x, -y, 1-z$			

### Обсуждение результатов

Согласно теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) и правилам, разработанным Гиллеспи [9], четыре электронные пары, расположенные на валентных орбиталях центрального атома, должны располагаться в вершинах правильного тетраэдра. Искажение тетраэдрической конфигурации обусловлено наличием неподеленных электронных пар, которые занимают бóльший объем, чем связывающие электронные пары, что приводит к уменьшению углов между связями по сравнению с теоретическим значением  $109^\circ 28'$ . Другой причиной отклонения углов от этого значения является наличие внутримолекулярных невалентных взаимодействий центрального атома с лигандами.

Строение арильных соединений висмута общей формулы  $Ar_3Bi$ , содержащих потенциальные координирующие центры в арильных лигандах, описано в работах [1–4, 10–16]. Сравнение геометрических характеристик указанных соединений с геометрическими параметрами простейших триарильных производных висмута [17–20] помогает выявить общие закономерности в строении триарильных соединений висмута. С этой целью в настоящей работе определено строение трифенилвисмута (**1**) и сольвата *трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом* (**2**), полученного при перекристаллизации продукта из смеси бензол-октан. Отметим, что соединение **2** изоструктурно аналогичному соединению сурьмы [21, 22]. Строение координационного узла атома металла схоже с ранее описанными структурами триарилвисмута.

Молекулы **1**, **2** имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с тремя атомами углерода трех арильных лигандов и неподеленной электронной парой в его вершинах (рис. 1, 2). Среднее значение длины связи  $Bi-C$  в **2** (2,260(3) Å, интервал 2,253(3)–2,267(3) Å) несколько превышает таковое в **1** (2,252 Å, интервалы 2,246(5)–2,254(4) Å и 2,249(4)–2,260(5) Å в двух кристаллографически независимых типах молекул), при этом сумма ковалентных радиусов атомов-партнеров связи равна 2,31 Å [23]. Удлинение связей в **2** объясняется, вероятно, присутствием внутримолекулярных контактов  $Bi \cdots O-CH_3$  (3,09, 3,08, 3,05 Å). Отметим, что наблюдаемое расстояние значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода, которая равна 3,9 Å [24]. Более заметное увеличение расстояний  $Bi-C$  имеет место в молекуле тримезитилвисмута (2,291 Å [20]), что обусловлено большим объемом лигандов.

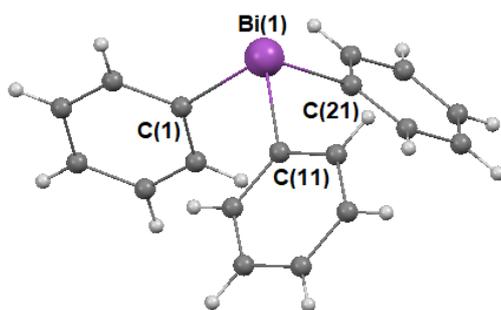


Рис. 1. Строение трифенилвисмута (**1**)  
(приведена молекула одного из двух  
кристаллографически независимых типов)

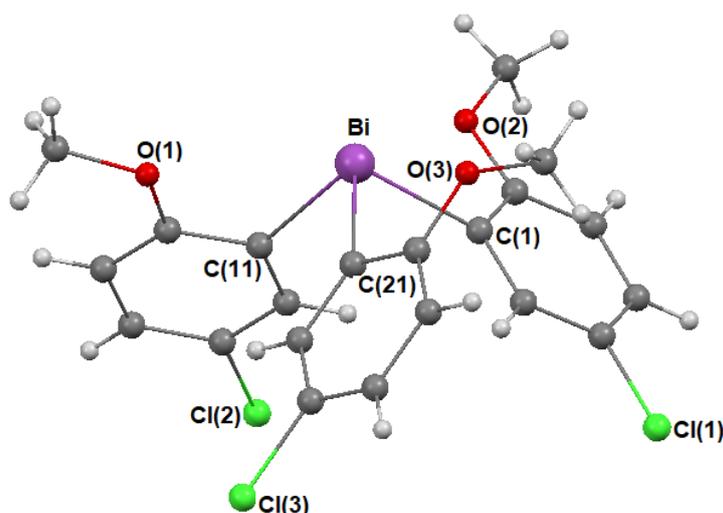


Рис. 2. Строение сольвата *трис(2-метокси-5хлорфенил)висмута с бензолом* (**2**) (сольватная молекула бензола не показана)

Несмотря на увеличение объема 2-метокси-5-хлорфенильных лигандов по сравнению с фенильными, значения углов  $\text{C}\text{Bi}\text{C}$  ( $90,26(12)$ – $92,96(12)^\circ$ ) в **2** несколько меньше, чем в **1** ( $92,67(16)$ – $95,03(15)$  и  $92,56(16)$ – $95,24(15)^\circ$ ), что может быть обусловлено направлением дополнительных взаимодействий  $\text{Bi}\cdots\text{O}-\text{CH}_3$  (рис. 3).

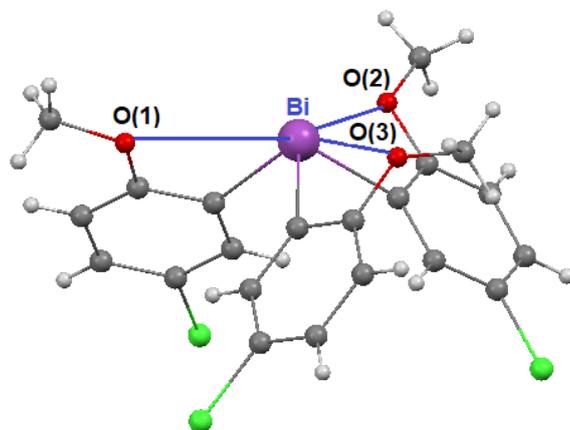


Рис. 3. Направление контактов  $\text{Bi}\cdots\text{O}-\text{CH}_3$  в молекуле *трис*(2-метокси-5хлорфенил)висмута

Максимальное значение валентных углов (среднее  $102,71^\circ$ ) имеет место в молекуле тримезитилвисмута с большим объемом радикалов [20] и молекуле *трис*(2,6-диметоксифенил)висмута (среднее  $99,41^\circ$ ), имеющей метоксигруппы в *орто*-положениях [15]. Отметим, что в молекуле *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута среднее значение валентных углов ( $92,05^\circ$  [25]) совпадает с найденным в **2**.

В молекуле **2** двугранные углы между плоскостями арильных колец  $[\text{C}(1)-\text{C}(6)] - [\text{C}(11)-\text{C}(16)]$ ,  $[\text{C}(1)-\text{C}(6)] - [\text{C}(21)-\text{C}(26)]$ ,  $[\text{C}(11)-\text{C}(16)] - [\text{C}(21)-\text{C}(26)]$  составляют  $79,63^\circ$ ,  $75,80^\circ$ ,  $89,21^\circ$ , в молекуле **1** подобные углы принимают значения  $65,95^\circ$ ,  $69,53^\circ$ ,  $72,48^\circ$ .

В кристалле **2** молекулы *трис*(5-хлор-2-метоксифенил)висмута образуют цепи (короткие контакты  $\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(11)$   $3,401 \text{ \AA}$  и  $\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(12)$   $3,371 \text{ \AA}$ , расположенные вдоль кристаллографической оси *b*. В пространстве между цепями находятся молекулы сольватного бензола, кратчайшее расстояние  $\text{H}(3)\cdots\text{C}(9)$  составляет  $2,90 \text{ \AA}$  (рис. 4).

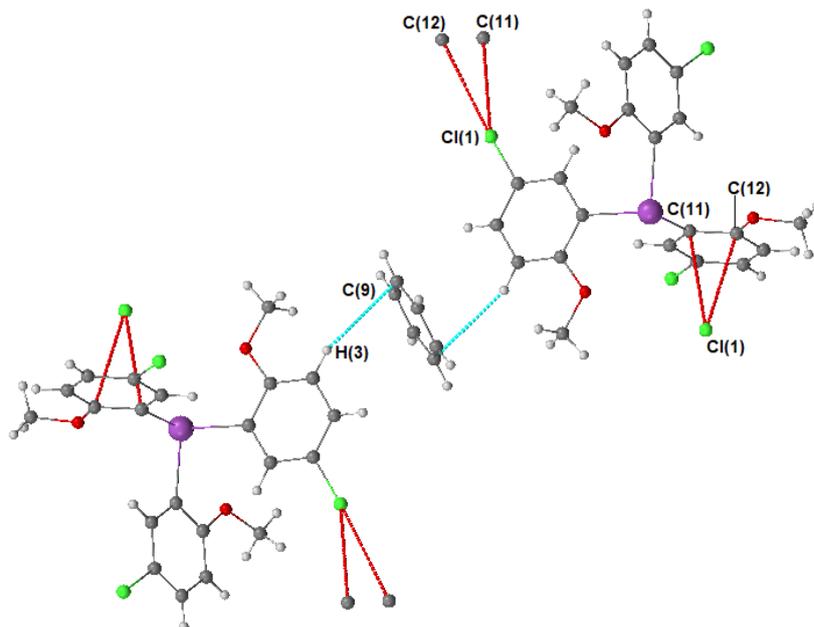


Рис. 4. Межмолекулярные контакты в кристалле **2**

Молекулы сольватного бензола располагаются на середине четырех ребер и в центрах двух граней элементарной кристаллической ячейки (рис. 5).

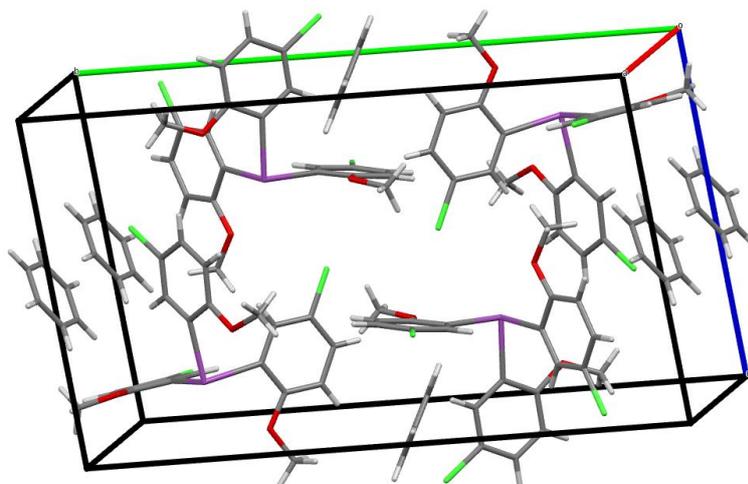


Рис. 5. Упаковка молекул 2 в элементарной кристаллической ячейке (проекция вдоль кристаллографической оси *a*)

### Выводы

Таким образом, удлинение связей  $\text{Bi}-\text{C}$  в производных  $\text{Ar}_3\text{Bi}$  по сравнению с  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  обусловлено, в первую очередь, увеличением объема арильного лиганда, а также наличием в лигандах групп, способных к формированию дополнительных взаимодействий с центральным атомом. Присутствие потенциальных координирующих центров в арильных лигандах, как правило, приводит к уменьшению валентных углов  $\text{SBiC}$ , в то время как большой объем арильного заместителя способствует увеличению углов.

### Список источников

1. *Katerpalli S., Carmalt C.J., Culp R.D. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35, No. 21. P. 6179. DOI: 10.1021/ic960516c
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
3. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В. // *Бутлеровские сообщения.* 2011. Т. 27, № 14. С. 43. EDN: NJRIHT
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47, № 9. С. 568. EDN: RURAHX
5. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. *Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут.* М.: Наука, 1976. 483 с.
6. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. 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.
8. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
9. Гиллеспи Р., Харгиттау И. *Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул.* М.: Мир, 1992. 296 с.
10. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57, № 8. С. 1149. EDN: OZLDRJ
11. *Plajer A.J., Colebatch A.L., Rizzuto F.J. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6648. DOI: 10.1002/anie.201802350
12. *Vranova I., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 534. DOI: 10.1021/om5011879

13. Hebert M., Petiot P., Benoit E. et al. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 5401. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00767
14. Ohshita J., Yamaji K., Ooyama Y. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 1516. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00945
15. Ogawa T., Ikegami T., Hikasa T. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.1. 1994. P.3479. DOI: 10.1039/P19940003479
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 55. EDN: RAVMKT
17. Jones P.G., Blaschette A., Henschel D., Henschel A. // Z. Kristallogr. Crystalline Materials. 1995. V. 210, No. 5. P. 377. DOI: 10.1524/zkri.1995.210.5.377
18. Stavila V., Thurston J.H., Prieto-Centurión D., Whitmire K.H. // Organometallics. 2007. V. 26, No. 27. P. 6864. DOI: 10.1021/om7009667
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 111. EDN: RURANX
20. Соболев А.Н., Ромм И.П., Бельский В.К., Гурьянова Е.Н. // Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 6. С. 945.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 10. С. 1577. DOI: 10.31857/S0044460X20100133
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
23. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
24. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 8. P. 1043. DOI: 10.1134/S0036023617080174

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

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

*Статья поступила в редакцию 31 мая 2024 г.  
The article was submitted 31 May 2024.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ , $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, Е.С. Механошина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Из бромидов алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в воде получены и структурно охарактеризованы ионные 2,4-динитробензолсульфонаты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  ( $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$  (**1**),  $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (**2**),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (**3**),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (**4**)). Кристаллы **1**  $[\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}, M 550,50$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,354(11)$ ,  $b = 9,764(10)$ ,  $c = 15,416(17)$  Å;  $\alpha = 106,29(4)^\circ$ ,  $\beta = 94,67(5)^\circ$ ,  $\gamma = 97,98(6)^\circ$ ;  $V = 1328(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,377$  г/см<sup>3</sup>], **2**  $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}, M 554,49$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 13,049(7)$ ,  $b = 14,816(10)$ ,  $c = 13,261(7)$  Å;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 93,901(15)$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 2558(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,440$  г/см<sup>3</sup>], **3**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}, M 540,47$ ; сингония триклинная, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,086(14)$ ,  $b = 10,95(2)$ ,  $c = 13,17(2)$  Å;  $\alpha = 86,20(9)^\circ$ ,  $\beta = 71,93(6)^\circ$ ,  $\gamma = 89,51(11)$ ,  $V = 1243(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,444$  г/см<sup>3</sup>], **4**  $[\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}, M 566,50$ ; сингония триклинная, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,746(10)$ ,  $b = 11,371(11)$ ,  $c = 13,657(10)$  Å;  $\alpha = 66,78(3)^\circ$ ,  $\beta = 86,30(3)^\circ$ ,  $\gamma = 74,46(5)$ ,  $V = 1339(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,405$  г/см<sup>3</sup>]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах **1–4** имеют искаженную тетраэдрическую координацию, сульфонатные анионы обладают обычной геометрией с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C изменяются в интервале 1,768(3)–1,830(3) Å; валентные углы CPC принимают значения 105,54(9)–112,42(9)°. В аренсульфонатных анионах комплексов расстояния S–C близки между собой [1,794(2)–1,807(3) Å], связи S–O практически выровнены [1,363(4)–1,495(4) Å]. Структурная организация в комплексах **1–4**, в основном, обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O··H 2,31–2,71 Å (**1**), 2,35–2,64 Å (**2**), 2,38–2,70 Å (**3**), 2,24–2,90 Å (**4**).

**Ключевые слова:** 2,4-динитробензолсульфоновая кислота, бромид алкилтрифенилфосфония, 2,4-динитробензолсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Механошина Е.С. Исследование кристаллических структур 2,4-динитробензолсульфонатов алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ ,  $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 61–68. DOI: 10.14529/chem240404

Original article  
DOI: 10.14529/chem240404

## STUDY OF CRYSTAL STRUCTURES OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM 2,4-DINITROBENZENESULFONATES $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$ , $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, E.S. Mekhanoshina**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Reactions of alkyltriphenylphosphonium bromides with 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid in water lead to formation of ionic alkyltriphenylphosphonium 2,4-dinitrobenzenesulfonates  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  ( $\text{Alk} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$  (**1**),  $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (**2**),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (**3**),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (**4**)).

Crystals **1** [ $C_{27}H_{23}N_2O_7PS$ ,  $M$  550.50; monoclinic system, symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 9.354(11)$  Å,  $b = 9.764(10)$  Å,  $c = 15.416(17)$  Å;  $\alpha = 106.29(4)^\circ$ ,  $\beta = 94.67(5)^\circ$ ,  $\gamma = 97.98(6)^\circ$ ,  $V = 1328(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.377$  g/cm<sup>3</sup>], **2** [ $C_{26}H_{23}N_2O_8PS$ ,  $M$  554.49; monoclinic system, symmetry group  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 13.049(7)$  Å,  $b = 14.816(10)$  Å,  $c = 13.261(7)$  Å;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 93.901(15)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2558(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.440$  g/cm<sup>3</sup>], **3** [ $C_{25}H_{21}N_2O_8PS$ ,  $M$  540.47; triclinic system, symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 9.086(14)$  Å,  $b = 10.95(2)$  Å,  $c = 13.17(2)$  Å;  $\alpha = 86.20(9)^\circ$ ,  $\beta = 71.93(6)^\circ$ ,  $\gamma = 89.51(11)^\circ$ ,  $V = 1243(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.444$  g/cm<sup>3</sup>], **4** [ $C_{27}H_{23}N_2O_8PS$ ,  $M$  566.50; triclinic syngony, symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 9.746(10)$  Å,  $b = 11.371(11)$  Å,  $c = 13.657(10)$  Å;  $\alpha = 66.78(3)^\circ$ ,  $\beta = 86.30(3)^\circ$ ,  $\gamma = 74.46(5)^\circ$ ,  $V = 1339(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.405$  g/cm<sup>3</sup>]. According to the X-ray diffraction data, the phosphorus atoms in cations **1–4** have a distorted tetrahedral coordination, while the sulfonate anions have a normal geometry with a tetrahedral sulfur atom. The P–C bond lengths vary in the range 1.768(3)–1.830(3) Å; the CPC bond angles take on values of 105.54(9)°–112.42(9)°. In the arenesulfonate anions of the complexes, the S–C distances are close to each other [1.794(2)–1.807(3) Å], the S–O bonds are practically aligned [1.363(4)–1.495(4) Å]. The structural organization in complexes **1–4** is mainly due to weak intermolecular contacts of the O···H type: 2.31–2.71 Å (**1**), 2.35–2.64 Å (**2**), 2.38–2.70 Å (**3**), 2.24–2.90 Å (**4**).

**Keywords:** 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid, alkyltriphenylphosphonium bromide, alkyltriphenylphosphonium 2,4-dinitrobenzenesulfonate, synthesis, molecular structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S. Study of the crystal structures of alkyltriphenylphosphonium 2,4-dinitrobenzenesulfonates [ $Ph_3PAlk$ ][ $OSO_2C_6H_3(NO_2)_2-2,4$ ], Alk =  $C_3H_5-cyclo$ ,  $(CH_2)_2OH$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2C(O)Me$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):61–68. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240404

## Введение

Фосфорорганические соединения обладают уникальными свойствами и находят применение в различных сферах практической деятельности: в качестве пластификаторов, дефолиантов, фунгицидов, гербицидов, инсектицидов, антипиренов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. Органические соединения фосфора также являются катализаторами гидрофункционализации непредельных субстратов [2], реагентами для *транс*-металлирования [3], метатезиса  $\sigma$ -связей [4], для получения элементоорганических соединений [5] и олефинов [6]. Четвертичные фосфониевые соли обладают высокой биологической активностью и применяются в качестве противоопухолевых и антимикробных соединений [7–9]. Простейшие производные тетраорганилфосфония можно синтезировать по реакции пентафенилфосфора с кислотами [10–13], окислительного присоединения из трифенилфосфина и органилгалогенида [14, 15] или ненасыщенных соединений с последующей обработкой HCl или HBr [16, 17]. В работах [18–22] обсуждались структурные характеристики ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония. Для синтеза данных комплексов смеси аренсульфоновой кислоты и галогенидов тетраорганилфосфония выдерживали при нагревании в различных растворителях (ДМФА, бензоле, метаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, ацетонитриле); выходы продуктов при этом не превышали 78%. Разработка методов получения фосфониевых солей, содержащих в лигандах при атоме фосфора различные функциональные группы с анионами сложного строения, является на сегодняшний день одним из перспективных направлений в элементоорганической химии.

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 2,4-динитробензолсульфонаты алкилтрифенилфосфония [ $Ph_3PAlk$ ][ $OSO_2C_6H_3(NO_2)_2-2,4$ ] (Alk =  $C_3H_5-cyclo$  (**1**),  $(CH_2)_2OH$  (**2**),  $CH_2OH$  (**3**),  $CH_2C(O)Me$  (**4**)).

## Экспериментальная часть

**ИК-спектры** соединений **1–4** 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 бромиды алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфоновую кислоту производства фирмы Alfa Aesar.

**Общая процедура синтеза**

Для синтеза 2,4-динитробензолсульфонатов алкилтрифенилфосфония смешивали эквимольные количества водных растворов бромидов алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты. При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе и взвешивали.

Выход соединения **1** составил 93 %, т. пл. 112 °С.

Для  $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**1**) найдено (%): С 58,61; Н 4,64, для  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$  рассчитано (%): С 58,91; Н 4,18. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3105 сл., 3001 ср., 1602 ср., 1587 сл., 1541 с., 1530 оч.с., 1485 ср., 1441 с., 1354 оч.с., 1233 оч.с., 1115 оч.с., 1026 с., 897 с., 835 ср., 775 ср., 746 с., 721 с., 692 с., 664 ср., 635 с., 557 ср., 527 с., 498 с., 489 ср., 418 ср.

Выход соединения **2** составил 85 %, т. разл. 143 °С.

Для  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**2**) найдено (%): С 56,01; Н 4,26; для  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$  рассчитано (%): С 56,32; Н 4,15. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 ср., 1600 с., 1590 ср., 1534 с., 1437 с., 1356 с., 1261 с., 1115 с., 1056 ср., 1022 с., 997 ср., 897 ср., 855 ср., 833 ср., 739 с., 723 ср., 691 с., 563 ср., 530 ср., 495 ср., 488 ср., 435 сл., 416 сл.

Выход соединения **3** составил 84 %, т. пл. 163 °С.

Для  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**3**) найдено (%): С 55,37; Н 4,10; для  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$  рассчитано (%): С 55,56; Н 3,89. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3101 ср., 1601 ср., 1589 ср., 1545 ср., 1531 с., 1481 ср., 1437 с., 1356 с., 1261 с., 1115 с., 1056 ср., 1022 с., 997 ср., 920 сл., 897 ср., 855 ср., 833 ср., 739 с., 723 ср., 691 с., 660 сл., 590 сл., 563 ср., 548 сл., 530 ср., 495 ср., 488 ср., 455 сл., 426 сл.

Выход соединения **4** составил 90 %, т. пл. 173 °С.

Для  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}]$  (**4**) найдено (%): С 57,04; Н 4,13; для  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$  рассчитано (%): С 57,24; Н 4,06. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3103 сл., 3086 сл., 2905 ср., 2884 ср., 1717 с., 1601 ср., 1587 ср., 1485 ср., 1437 с., 1368 с., 1362 с., 1289 с., 1156 сл., 1111 с., 1083 ср., 1026 с., 997 ср., 903 ср., 861 ср., 833 ср., 791 ср., 746 оч.с., 719 ср., 691 ср., 665 ср., 635 ср., 557 ср., 513 ср., 494 ср., 467 ср., 442 сл., 415 ср.

РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , 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 ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2175820 (**1**), № 2181163 (**2**), № 2153959 (**3**), № 2158374 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–4** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Стехиометрическая формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$
<i>M</i>	550,50	554,49	540,47	566,50
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,354(11),	13,049(7),	9,086(14),	9,746(10),
<i>b</i> , Å	9,764(10),	14,816(10),	10,95(2),	11,371(11),
<i>c</i> , Å	15,416(17)	13,261(7)	13,17(2)	13,657(10)
$\alpha$ , град.	106,29(4),	90,00,	86,20(9),	66,78(3),
$\beta$ , град.	94,67(5),	93,901(15),	71,93(6),	86,30(3),
$\gamma$ , град.	97,98(6)	90,00	89,51(11)	74,46(5)

Параметр	1	2	3	4
$V, \text{Å}^3$	1328(3)	2558(2)	1243(4)	1339(2)
$Z$	2	4	2	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,377	1,440	1,444	1,405
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,231	0,243	0,248	0,234
$F(000)$	572,0	1152,0	560,0	588,0
Размер кристалла, мм	0,45×0,3×0,09	0,42×0,19×0,17	0,47×0,22×0,17	0,47×0,13×0,13
Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град.	5,86–59,48	6,16–56,82	6,04–56,66	6,1–56,8
Диапазон индексов	$-13 \leq h \leq 13,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-15 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных рефлексов	92232	63127	43680	47110
Число независимых рефлексов	7492	6406	6134	6638
$R_{\text{int}}$	0,0903	0,0502	0,0350	0,0656
GOOF	1,031	1,028	1,039	1,016
Число параметров	343	344	337	353
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0794,$ $wR_2 = 0,2208$	$R_1 = 0,0516,$ $wR_2 = 0,1290$	$R_1 = 0,0366,$ $wR_2 = 0,0960$	$R_1 = 0,0481,$ $wR_2 = 0,1144$
$R$ -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,1051,$ $wR_2 = 0,2423$	$R_1 = 0,0713,$ $wR_2 = 0,1432$	$R_1 = 0,0463,$ $wR_2 = 0,1030$	$R_1 = 0,0836,$ $wR_2 = 0,1320$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1,54/–0,86	0,58/–0,54	0,46/–0,52	0,33/–0,41

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

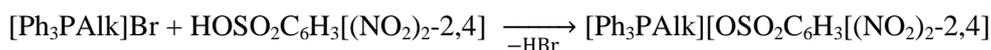
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
S1–O1	1,495(4)	O1–S1–O2	110,7(4)
S1–O2	1,363(4)	O1–S1–C31	102,0(2)
S1–O3	1,399(3)	O2–S1–O3	119,9(3)
S1–C31	1,802(3)	O2–S1–C31	107,99(19)
P1–C1	1,785(3)	O3–S1–O1	108,3(2)
P1–C21	1,791(3)	O3–S1–C31	106,33(17)
P1–C11	1,788(3)	C1–P1–C21	107,20(14)
P1–C7	1,768(3)	C1–P1–C11	110,78(15)
O6–N2	1,210(4)	C11–P1–C21	108,76(15)
O5–N1	1,152(5)	C7–P1–C1	110,50(15)
O7–N2	1,209(3)	C7–P1–C21	110,21(15)
N2–C34	1,469(4)	C7–P1–C11	109,36(15)
<b>2</b>			
S1–O2	1,4325(18)	O2–S1–O3	113,47(13)
S1–O3	1,4333(19)	O2–S1–C31	104,27(10)
S1–O1	1,431(2)	O3–S1–C31	104,22(11)
S1–C31	1,794(2)	O1–S1–O2	113,31(12)
P1–C11	1,794(2)	O1–S1–O3	115,34(14)
P1–C21	1,788(2)	O1–S1–C31	104,67(10)
P1–C1	1,798(2)	C11–P1–C1	109,67(9)
P1–C7	1,794(2)	C21–P1–C11	108,02(9)
O8–C8	1,393(3)	C21–P1–C1	108,88(9)
N2–O6	1,208(4)	C7–P1–C21	112,16(9)

Окончание табл. 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
N1–O5	1,177(3)	C7–P1–C11	105,54(9)
O7–N2	1,214(4)	C7–P1–C1	112,42(9)
<b>3</b>			
S1–O1	1,437(3)	O1–S1–O3	114,22(13)
S1–O3	1,441(2)	O1–S1–O2	113,52(16)
S1–O2	1,460(2)	O1–S1–C31	104,13(15)
S1–C31	1,807(3)	O3–S1–O2	113,52(15)
P1–C1	1,791(3)	O3–S1–C31	105,51(14)
P1–C11	1,800(4)	O2–S1–C31	104,61(15)
P1–C21	1,796(3)	C11–P1–C1	110,03(12)
P1–C7	1,830(3)	C1–P1–C21	109,07(13)
O8–C7	1,404(3)	C1–P1–C7	108,94(11)
O6–N2	1,222(3)	C11–P1–C7	110,04(14)
O4–N1	1,220(3)	C21–P1–C11	110,24(15)
O5–N1	1,221(3)	C21–P1–C7	108,48(13)
<b>4</b>			
S1–O2	1,429(2)	O2–S1–O3	114,49(16)
S1–O3	1,452(3)	O2–S1–O4	114,49(15)
S1–O4	1,429(2)	O2–S1–C31	103,93(13)
S1–C31	1,807(3)	O3–S1–C31	104,22(14)
P1–C1	1,789(2)	O4–S1–O3	112,02(15)
P1–C11	1,800(3)	O4–S1–C31	106,42(13)
P1–C21	1,792(2)	C1–P1–C11	109,66(11)
P1–C7	1,805(2)	C1–P1–C21	108,95(10)
O1–C8	1,208(3)	C1–P1–C7	111,59(11)
O7–N2	1,202(5)	C11–P1–C7	106,04(10)
O6–N1	1,219(4)	C21–P1–C11	108,32(9)
O8–N2	1,233(5)	C21–P1–C7	112,19(11)

### Обсуждение результатов

Целевые 2,4-динитробензолсульфонаты алкилтрифенилфосфония были получены из бромидов алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в воде.



Alk = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-*cyclo* (1), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (2), CH<sub>2</sub>OH (3), CH<sub>2</sub>C(O)Me (4)

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

В ИК-спектрах комплексов **1–4** присутствуют характерные полосы поглощения высокой интенсивности при 1223–1192 см<sup>-1</sup> и средней интенсивности при 1049–1032 см<sup>-1</sup>, которые отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO<sub>3</sub>. Интенсивные полосы поглощения в области 696–689 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям связи S–O. Также содержатся характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов при 1603–1483 см<sup>-1</sup>. Валентным колебаниям связей C<sub>Ar</sub>–S и C<sub>Ar</sub>–P отвечают интенсивные полосы в области 600–597 см<sup>-1</sup> и 760–716 см<sup>-1</sup> соответственно [26]. Спектры соединений **1–4** содержат по две интенсивных полосы валентных колебаний группы NO<sub>2</sub> при ~1500 и ~1350 см<sup>-1</sup>.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений **1–4** образованы катионами алкилтрифенилфосфония и 2,4-динитробензолсульфонатными анионами (рис. 1–4).

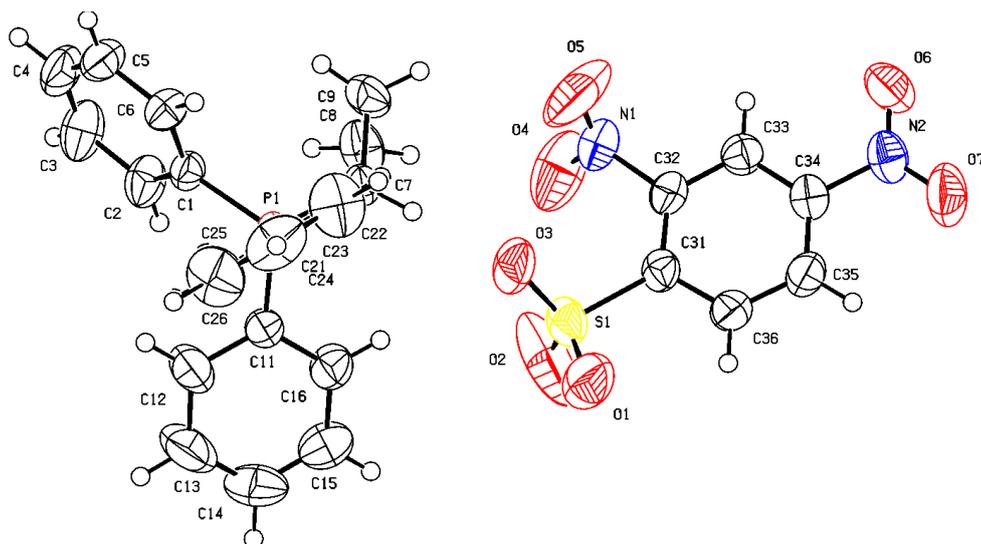


Рис. 1. Общий вид комплекса 1

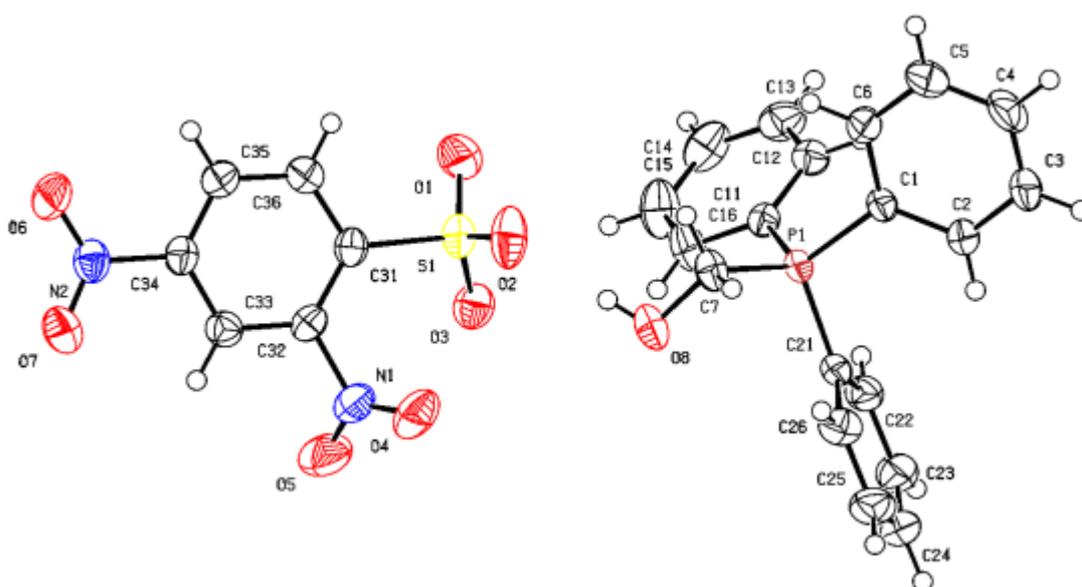


Рис. 2. Общий вид комплекса 2

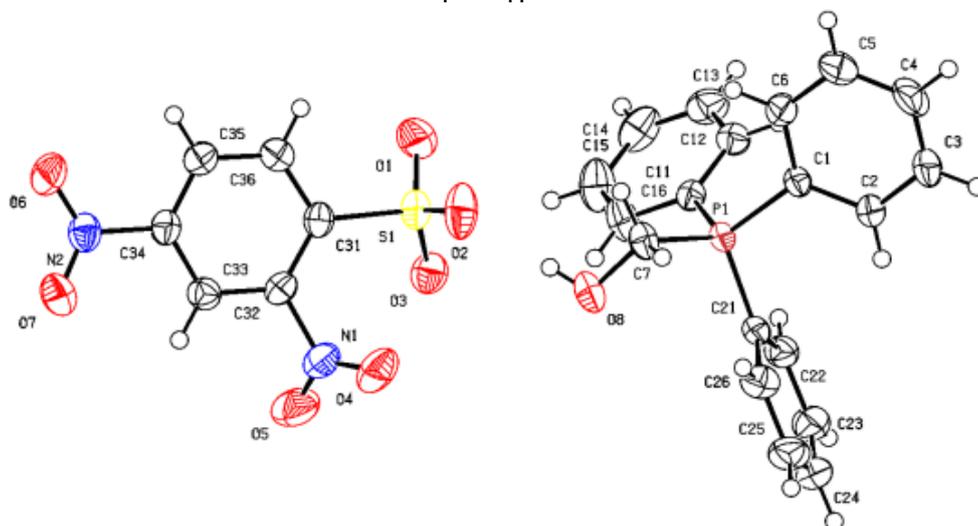


Рис. 3. Общий вид комплекса 3

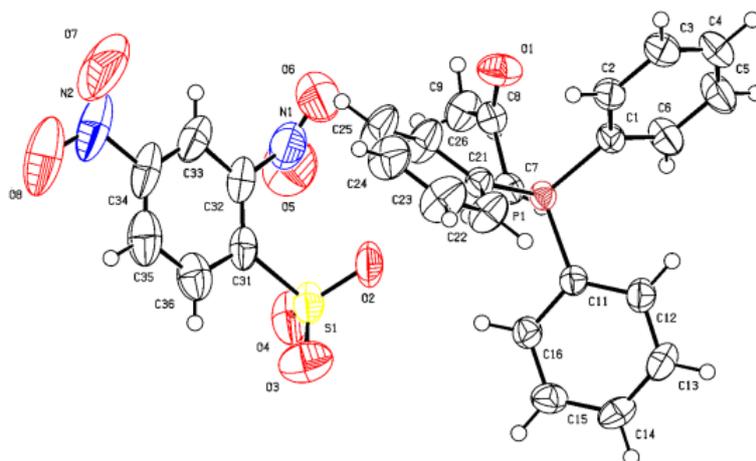


Рис. 4. Общий вид комплекса 4

Катионы алкилтрифенилфосфония в **1–4** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P–C принимают значения 1,768(3)–1,815(2) Å [1,768(3)–1,791(3) Å (**1**); 1,788(2)–1,798(2) Å (**2**); 1,791(3)–1,830(3) Å (**3**); 1,789(2)–1,805(3) Å (**4**)], что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [28]. Валентные углы CPC изменяются в интервалах: 107,20(14)–110,78(15)° (**1**); 105,54(9)–112,42(9)° (**2**); 108,48(13)–110,24(15)° (**3**); 106,04(10)–112,19(11)° (**4**). В 2,4-динитробензолсульфонатных анионах расстояния S–C близки между собой и принимают значения 1,794(2)–1,807(3) Å. Связи S–O в **1** (1,363(4)–1,495(4) Å), **2** (1,431(2)–1,4333(19) Å), **3** (1,437(3)–1,460(2) Å) и **4** (1,429(2)–1,452(3) Å) практически выровнены, что указывает на равномерное распределение электронной плотности в SO<sub>3</sub><sup>–</sup> группах. Валентные углы OSC (102,29(10)°–107,99(19)°) меньше, чем углы OSO (110,7(4)°–119,9(3)°), что соответствует теории отгалкивания электронных пар валентных оболочек [29]. Кристаллы **1–4** отличаются упаковкой анионов. В кристаллах катионы и анионы связаны между собой межмолекулярными водородными связями O··H, образованными атомами кислорода нитро-, сульфогрупп и атомами водорода Ph<sub>3</sub>PR-групп (2,3–2,7 Å для **1**; 2,3–2,6 Å для **2**; 2,4–2,7 Å для **3** и 2,2–2,9 Å для **4**).

### Выводы

Установлено, что реакции бромидов алкилтрифенилфосфония с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в воде приводят к образованию 2,4-динитробензолсульфонатов алкилтрифенилфосфония, состоящих из тетраэдрических алкилтрифенилфосфониевых катионов и 2,4-динитробензолсульфонатных анионов.

### Список источников

1. Hartley F.R. The Chemistry of Organophosphorus Compounds: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, Volume 3. John Wiley & Sons, Ltd., 1993.
2. Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6621. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
3. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M., Espinet P. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
4. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. DOI: 10.1002/ange.201408760.
5. Razuvaeva G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
6. Barton D., Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. V. 2 Phosphorus Compounds. Oxford, UK: Pergamon, 1979.
7. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al. // Molecules. 2012. V. 17. P. 2567. DOI: 10.3390/molecules17032567.
8. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.

9. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // *Med. Chem. Res.* 2021. V. 30. P. 925. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. P. 78. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. P. 1629. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
12. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. // *Bull. South Ural State Univ., Ser. Chem.* 2018. V. 10, No. 2. P. 48. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem180206.
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. P. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
14. Sodano F., Rolando B., Spyrakis F. et al. // *ChemMedChem.* 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088
15. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules2621635.
16. Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.,* 2020. V. 69. P. 2140. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
17. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14. № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // *Журн. общ. химии.* 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // *Журн. структ. химии.* 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC\_id99532.
21. Механошина Е.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
22. Механошина Е.С. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбФТУ, 2007. 54 с.
28. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // *Dalton Trans.* 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
29. Гиллесту Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. С.75.

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

**Механошина Евгения Сергеевна** – магистрант, институт естественных и точных наук, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexev@mail.ru

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

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ИОДИДА БИС[(3-ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ]ВИСМУТА

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, В.С. Сенчурин**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Строение иодида бис[(3-трифторметил)фенил]висмута (3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiI (**1**), полученного из триарилвисмута и иодистоводородной кислоты, доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы **1** полимерного строения [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BiF<sub>6</sub>I, *M* 626,09; сингония моноклинная, группа симметрии *P*2<sub>1</sub>/*c*; параметры ячейки: *a* = 9,920(5), *b* = 9,047(5), *c* = 18,901(9) Å; α = 90,00°, β = 102,27(2)°, γ = 90,00°; *V* = 1657,6(15) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; ρ<sub>выч</sub> = 2,5086 г/см<sup>3</sup>; 2θ 6,16–57 град.; всего отражений 59710; независимых отражений 4194; число уточняемых параметров 222; *R*<sub>int</sub> = 0,1022; *GOOF* 1,053; *R*<sub>1</sub> = 0,0825, *wR*<sub>2</sub> = 0,2477; остаточная электронная плотность (max/min): 5,19/–6,52 е/Å<sup>3</sup>], состоящие из тригонально-бипирамидальных молекул Ar<sub>2</sub>BiI, связанные между собой мостиковыми атомами иода (аксиальные углы IBiI составляют 174,7°). В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (CBiC 95,1(16)°) и свободная электронная пара. Длины связей Bi–C составляют 2,215(13) и 2,234(14) Å; валентные углы IBiC равны 86,2(4)–92,5(4)°. Наименьшие межмолекулярные расстояния F(1)⋯F(4<sup>1</sup>) (2,9(6) Å) значительно превышают сумму двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (2,7 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2235080 (**1**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** иодид, бис[(3-трифторметил)фенил]висмут, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Особенности строения иодида бис[(3-трифторметил)фенил]висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 69–78. DOI: 10.14529/chem240405

Original article  
DOI: 10.14529/chem240405

## STRUCTURAL FEATURES OF BIS[(3-TRIFLUOROMETHYL)PHENYL]BISMUTH IODIDE

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, V.S. Senchurin**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The structure of bis[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth iodide (3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiI (**1**), obtained from triaryl bismuth and hydroiodic acid, was proven by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, crystals **1** have a polymer structure [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BiF<sub>6</sub>I, *M* 626.09; monoclinic system, symmetry group *P*2<sub>1</sub>/*c*; cell parameters: *a* = 9.920(5), *b* = 9.047(5), *c* = 18.901(9) Å; α = 90.00°, β = 102.27(2)°, γ = 90.00°; *V* = 1657.6(15) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; ρ<sub>cal</sub> = 2.5086 g/cm<sup>3</sup>; 2θ 6.16–57°; total reflections 59710; independent reflections 4194; number of specified parameters 222; *R*<sub>int</sub> = 0.1022; *GOOF* 1.053; *R*<sub>1</sub> = 0.0825, *wR*<sub>2</sub> = 0.2477; residual electron density (max/min): 5.19/–6.52 e/Å<sup>3</sup>], consisting of trigonal bipyramidal Ar<sub>2</sub>BiI molecules, interconnected by bridging iodine atoms (the IBiI axial angles are 174.7°). In the equatorial plane at the central metal atom there are two aryl ligands (CBiC 95.1(16)°) and a free electron pair. The Bi–C bond lengths are 2.215(13) and 2.234(14) Å; the IBiC bond angles are 86.2(4)–92.5(4)°. The smallest intermolecular distances F(1)⋯F(4<sup>1</sup>) (2.9(6) Å) significantly exceed the sum of two van der Waals radii of fluorine atoms (2.7 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond

lengths, and bond angles for the structures have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2235080 (1), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** structural features, *bis*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth iodide, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Senchurin V.S. Structural features of *bis*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth iodide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):69–78. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240405

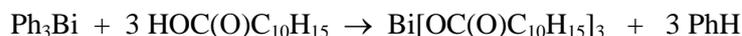
## Введение

Арильные производные трехвалентного висмута ( $Ar_3Bi$ ,  $Ar_2BiX$  и  $ArBiX_2$ , X – электроотрицательный лиганд) привлекают внимание многих исследователей. Для получения производных висмута несимметричного строения используют преимущественно реакции деарилрования триарилвисмута кислотами  $HX$  [1–3]. Полнота деарилрования триарилвисмута определяется соотношением исходных реагентов, природой кислоты и условиями проведения реакций. Так, при взаимодействии триарилвисмута с уксусной или трифторуксусной кислотой в эфире в зависимости от количества исходных реагентов замещаются одна или две арильные группы [4]. Эти же авторы получили бензолсульфонат дифенилвисмута и 4-метилбензолсульфонат ди-(*para*-толил)висмута внедрением оксида серы (VI) по связи  $Bi-C$  в триарилвисмуте или деарилрованием триарилвисмута аренсульфоновой кислотой [5].

В [6] описан синтез *bis*(2,5-диметилбензолсульфоната) фенилвисмута, представляющего собой координационный полимер, который получали из трифенилвисмута и 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты в толуоле. О получении двух координационных полимеров винилсульфонатов висмута(III) сообщалось в [7]. Три органосульфоната дифенилвисмута были синтезированы взаимодействием эквимольных количеств трифенилвисмута и органосульфоновой кислоты в спирте [8]. По аналогичной схеме был получен трифлат дифенилвисмута [9]. В публикациях [10, 11] описан синтез аренсульфонатов диарилвисмута из трифенилвисмута [три(*para*-толил)висмута] и аренсульфоновой кислоты в эфире с выходом до 99 %. Оптимальное время протекания реакций при комнатной температуре составляет 48 ч. Полученные аренсульфонаты диарилвисмута представляют собой мелкокристаллические неокрашенные вещества, нерастворимые в ароматических и алифатических углеводородах и хорошо растворимые в таких органических растворителях, как ацетон и диметилсульфоксид.

Одним из основных методов синтеза карбоксилатов висмута  $BiX_3$ ,  $PhBiX_2$ ,  $Ph_2BiX$  [X =  $OC(O)R$ ] является взаимодействие трифенилвисмута с карбоновой кислотой. Полнота замещения фенильных групп определяется мольным соотношением реагентов, природой кислоты и растворителя, растворимостью образующихся карбоксилатов.

Найдено, что трифенилвисмут дефенилируется 1-адамантанкарбоновой кислотой (1:3 мольн.) при нагревании (90 °C) в гептане, толуоле или хлороформе с образованием соответствующего трикарбоксилата висмута. Изменение мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2 мольн.) и условий проведения реакции (20 °C) не уменьшает полноту замещения фенильных групп [12].



Бесцветные кристаллы соединения имели высокую температуру плавления (318 °C с разл.), что свидетельствовало о его полимерном или олигомерном строении. Из данных РСА комплекса (рис. 1) следовало, что его кристалл состоит из тетрамеров, образующих шестнадцатичленный цикл, включающий атомы висмута (4), кислорода (8) и углерода (4). Все атомы висмута симметрически эквивалентны.

В работе [13] описаны синтез и особенности строения 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута, который получали из трифенилвисмута и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты (1:1 мольн.) в бензоле при нагревании. После перекристаллизации соединения из смеси бензол-октан его структура подтверждена методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атомы висмута имеют бисфеноидную координацию с апиально расположенными атомами кислорода 2-фенилкарборанилкарбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находят-

ся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара. Свой вклад в искажение координационного полиэдра атомов металла вносят большие по объему карбоксилатные лиганды и неподеленная электронная пара, занимающая большую часть экваториальной плоскости.

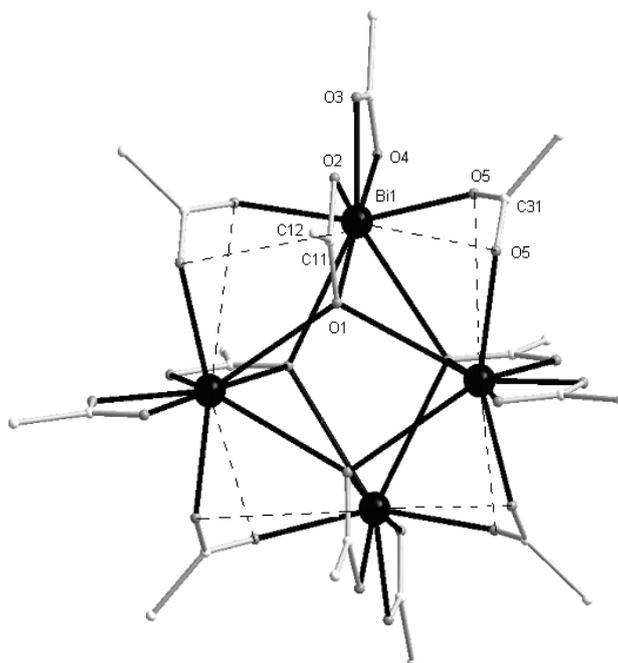
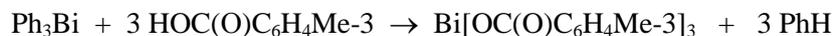


Рис. 1. Строение комплекса  $\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}]_3$

При нагревании эквимольных количеств трифенилвисмута и бензойной кислоты в течение 2 ч наблюдалось отщепление двух арильных групп с образованием дибензоата фенилвисмута с выходом 44 % [14].

Сведения о деарилровании триарилвисмута кислотами в литературе не систематизированы. Показано, что продуктом реакции трифенилвисмута с 3-метилбензойной кислотой (20 °С, 2 ч) в хлороформе, независимо от соотношения исходных реагентов, являлся трикарбоксилат висмута. Взаимодействие трифенилвисмута с 3-метилбензойной кислотой (1:2 и 1:3 мольн., толуол, 90 °С, 2 ч) протекало с образованием студнеобразных систем, которые при удалении растворителя разрушались, но не восстанавливались при растворении полученного твердого остатка в толуоле [15]. Образующиеся в реакциях вещества, содержащие углерод, водород и висмут, имели одинаковую температуру плавления (268 °С с разл.) и их состав соответствовал формуле *трис*(3-метилбензоата) висмута, высокая температура плавления которого предполагала для него полимерное строение.



Образование одного и того же комплекса при различных соотношениях трифенилвисмута и 3-метилбензойной кислоты связано, вероятно, с его устойчивостью, обусловленной возникновением дополнительных взаимодействий. Действительно, по данным РСА, комплекс  $\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3]_3$  в кристалле представляет собой трехмерный координационный полимер  $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3)]_\infty$ . В отдельно выделенном фрагменте  $\text{BiX}_3$  хелатные карбоксилатные лиганды координируются с атомом висмута несимметрично. Молекулы *трис*(3-метилбензоата) висмута связаны в кристалле посредством донорно-акцепторных взаимодействий  $\text{Bi} \cdots \text{O}$  с атомами кислорода карбоксилатных групп соседних молекул, то есть карбоксилатные лиганды являются тридентатными хелатно-мостиковыми. При эквимольном соотношении трифенилвисмута и 3-метилбензойной кислоты основным продуктом реакции в растворе толуола является дикарбоксилат фенилвисмута. Его образование также имеет место в гептане при любых мольных соотношениях реагентов. Установлено, что трифенилвисмут реагирует с 2-метилбензойной, 4-метилбензойной, фенилантраниловой и 3-нитробензойной кислотами аналогично.



В кристалле молекулы объединены в димеры посредством мостиковых карбоксилатных лигандов (рис. 3). Расстояния Bi-O(1) и Bi-O(2) в цикле составляют 2,620 и 2,304 Å соответственно.

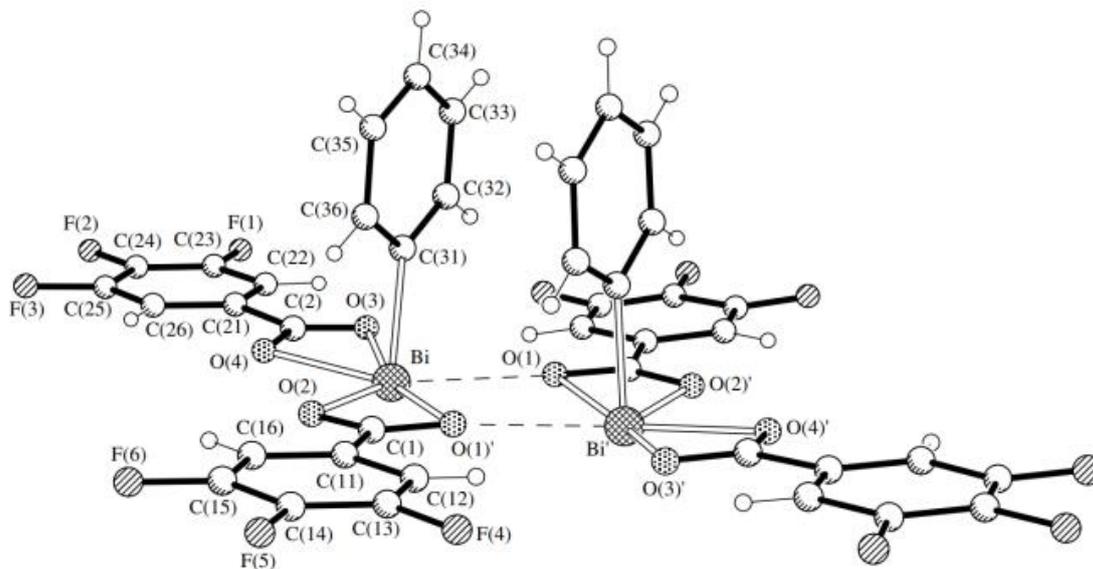
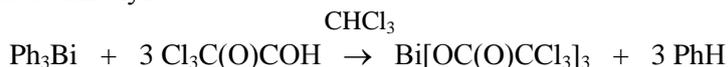


Рис. 3. Строение комплекса  $\{\text{PhBi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3]_2\}_2$

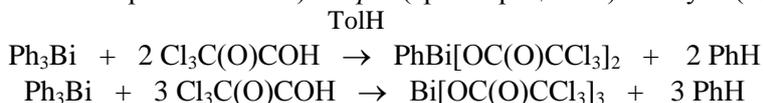
Мостиковые карбоксилатные лиганды являются тридентатными, при этом расстояние  $\text{Bi} \cdots \text{O}(1)'$  равно 2,674 Å. Кроме того, в координационной сфере каждого атома висмута находятся по одной хелатной карбоксилатной группе (расстояния  $\text{Bi} \cdots \text{O}(3)$  и  $\text{Bi}-\text{O}(4)$  составляют 2,498 и 2,301 Å) и по одному фенильному лиганду (длина связи  $\text{Bi}-\text{C}$  равна 2,223 Å). Отметим, что в хлороформе независимо от соотношения трифенилвисмута и 3,4,5-трифторбензойной кислоты имеет место образование трикарбоксилата висмута.

Изучены реакции дефенилирования трифенилвисмута алифатическими галогенсодержащими карбоновыми кислотами в различных растворителях, при различных температурах и мольных соотношениях реагентов в присутствии кислорода воздуха [19]. Показано, что в хлороформе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой, независимо от соотношения реагентов и температуры, протекает по одной схеме с отщеплением всех фенильных групп и образованием трикарбоксилата висмута.



Бромуксусная кислота в указанных условиях реагирует с трифенилвисмутом аналогично.

Однако в толуоле при комнатной температуре дефенилирование трифенилвисмута трихлоруксусной кислотой приводит к образованию преимущественно бис(трихлорацетата) фенилвисмута (мольное соотношение реагентов 1:2) и трис(трихлорацетата) висмута (1:3 мольн.).



Минорным продуктом в первом случае является трикарбоксилат висмута, а во втором – дикарбоксилат фенилвисмута. При эквимольном соотношении исходных реагентов также имеет место синтез бис(трихлорацетата) фенилвисмута. Нагревание реакционной смеси до 90 °С увеличивает выход основного продукта до 91 %. В алифатическом растворителе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой приводит преимущественно к образованию дикарбоксилата фенилвисмута.

Хлоруксусная и бромуксусная кислоты реагируют с трифенилвисмутом аналогично трихлоруксусной кислоте. Как в гептане, так и в толуоле при нагревании или без нагревания, при различном соотношении исходных реагентов образуется смесь висмутсодержащих карбоксилатов, в которых основным продуктом является дикарбоксилат фенилвисмута (мольное соотношение

1:1, 1:2) или трикарбоксилат висмута (1:3 мольн.). В реакциях дефенилирования трифенилвисмута хлоруксусной и бромуксусной кислотами обнаружены небольшие количества дикарбоксилата трифенилвисмута (до 4 %), образующегося, по-видимому, в результате протекания окислительно-восстановительных реакций.

По данным РСА (рис. 4), хлорацетатные лиганды в *бис*(хлорацетате) фенилвисмута являются тридентатными хелатно-мостиковыми, связывающими через атомы кислорода соседние молекулы в полимерные цепочки [20]. Атомы хлора в хлорметильных группах симметрично располагаются друг относительно друга, при этом в кристалле пространство напротив фенильной группы заполнено атомом хлора соседней молекулы (расстояние  $\text{Bi}(1)\cdots\text{Cl}(1\text{A})$  составляет 3.61 Å, что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и Cl (4.20 Å [17]), поэтому координационный полиэдр центрального атома имеет вид искаженной гексагональной бипирамиды.

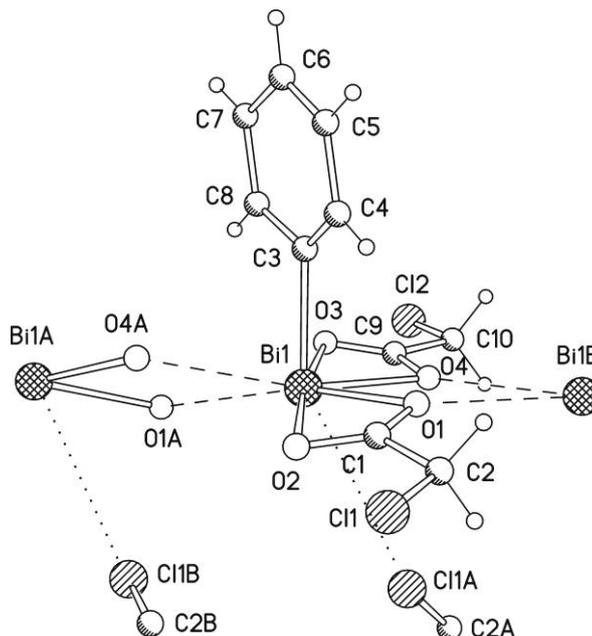


Рис. 4. Строение *бис*(хлорацетата) фенилвисмута

Таким образом, на небольшом количестве примеров показано многообразие химических реакций триарилвисмута с сульфоновыми и карбоновыми кислотами.

В монографии [3] детально исследовано взаимодействие триарилвисмута с хлористоводородной и бромистоводородной кислотами, которые способны легко отщеплять от атома висмута, в зависимости от соотношения исходных реагентов, один, два или три арильных лиганда, однако реакции триарилвисмута с иодистоводородной кислотой изучены в меньшей мере [21–23]. В настоящей работе исследована реакция *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута с иодистоводородной кислотой в эфире.

#### Экспериментальная часть

*Трис*(3-трифторметилфенил)висмут синтезировали по методике [3] из трихлорида сурьмы и 3-трифторметилфенилмагния в эфире. После охлаждения реакционной смеси в водяной бане со льдом и прибавления избыточного количества иодистоводородной кислоты удаляли растворитель, растворяли в эфире. После фильтрования и концентрирования фильтрата получили небольшое количество красно-коричневых кристаллов **1**, которые анализировали методом РСА. Найдено, %: С 26,79; Н 1,34. Для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BiF}_6\text{I}$  вычислено, %: С 26,84; Н 1,28. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

**Рентгеноструктурный анализ** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo  $K_\alpha$ -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* [24]. Все расчеты по определению и уточнению

структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [25] и *OLEX2* [26]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Формула	$C_{14}H_8BiF_6I$
<i>M</i>	626,09
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	9,920(5)
<i>b</i> , Å	9,047(5)
<i>c</i> , Å	18,901(9)
$\alpha$ , град.	90,00
$\beta$ , град.	102,27(2)
$\gamma$ , град.	90,00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1657,6(15)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,5086
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	12,548
<i>F</i> (000)	1111,9
Размер кристалла (мм)	0,3 × 0,29 × 0,06
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град.	6,16–57
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 17, -15 \leq k \leq 15, -32 \leq l \leq 32$
Измерено отражений	59710
Независимых отражений	4194
Переменных уточнения	222
<i>GOOF</i>	1,053
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0825, wR_2 = 0,2477$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0939, wR_2 = 0,2618$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	5,19/–6,52

Таблица 2  
Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь <i>d</i> , Å		Угол $\omega$ , град.	
Bi(1)–C(11)	2,234(14)	C(1)Bi(1)C(11)	95,1(6)
Bi(1)–C(1)	2,215(13)	I(1 <sup>1</sup> )Bi(1)C(11)	92,5(4)
Bi(1)–I(1)	2,8595(19)	I(1)Bi(1)C(11)	86,7(4)
Bi(1)–I(1 <sup>1</sup> )	2,9104(19)	I(1 <sup>1</sup> )Bi(1)C(1)	86,2(4)
C(12)–C(11)	1,39(2)	I(1)Bi(1)C(1)	88,7(4)
C(12)–C(13)	1,39(2)	C(13)C(12)C(11)	120,9(16)
C(11)–C(16)	1,38(2)	C(12)C(11)Bi(1)	122,9(11)
C(13)–C(14)	1,36(3)	C(16)C(11)Bi(1)	118,7(13)
C(13)–C(17)	1,42(3)	C(6)C(1)Bi(1)	123,1(13)
C(6)–C(1)	1,38(3)	C(2)C(1)Bi(1)	120,0(11)
C(6)–C(5)	1,35(3)	F(1)C(7)F(1)	106(3)
C(3)–C(2)	1,37(2)	F(2)C(7)F(1)	110(3)
C(3)–C(4)	1,33(3)	F(2)C(7)F(3)	105(2)
C(3)–C(7)	1,51(2)	F(1)C(7)C(3)	114,0(18)
F(1)–C(7)	1,28(3)	F(6)C(17)F(4)	104(4)
F(3)–C(7)	1,30(4)	F(5)C(17)F(6)	103(3)
F(2)–C(7)	1,32(3)	C(1)C(2)C(3)	121,7(16)

Преобразования симметрии:  $^11 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2235080; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

В литературе описаны особенности синтеза и строения полиядерных галогенсодержащих комплексов трехвалентного висмута [27–32]. Интерес к получению комплексных соединений висмута обусловлен найденными для некоторых из них ценными свойствами: сегнетоактивность, сверхпроводимость, различные по природе фазовые переходы [33].

Именно поэтому нами была сделана попытка осуществить синтез подобного комплекса висмута из *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута и иодистоводородной кислоты.

Найдено, что деарилирование *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута иодистоводородной кислотой в мягких условиях (эфир, 20 °С, 10 ч) приводит к образованию иодида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута полимерного строения (**1**), в котором молекулы  $\text{Ar}_2\text{BiI}$  связаны между собой мостиковыми атомами иода (аксиальные углы  $\text{I}(\text{Bi})$  составляют  $174,7^\circ$ ) (рис. 5).

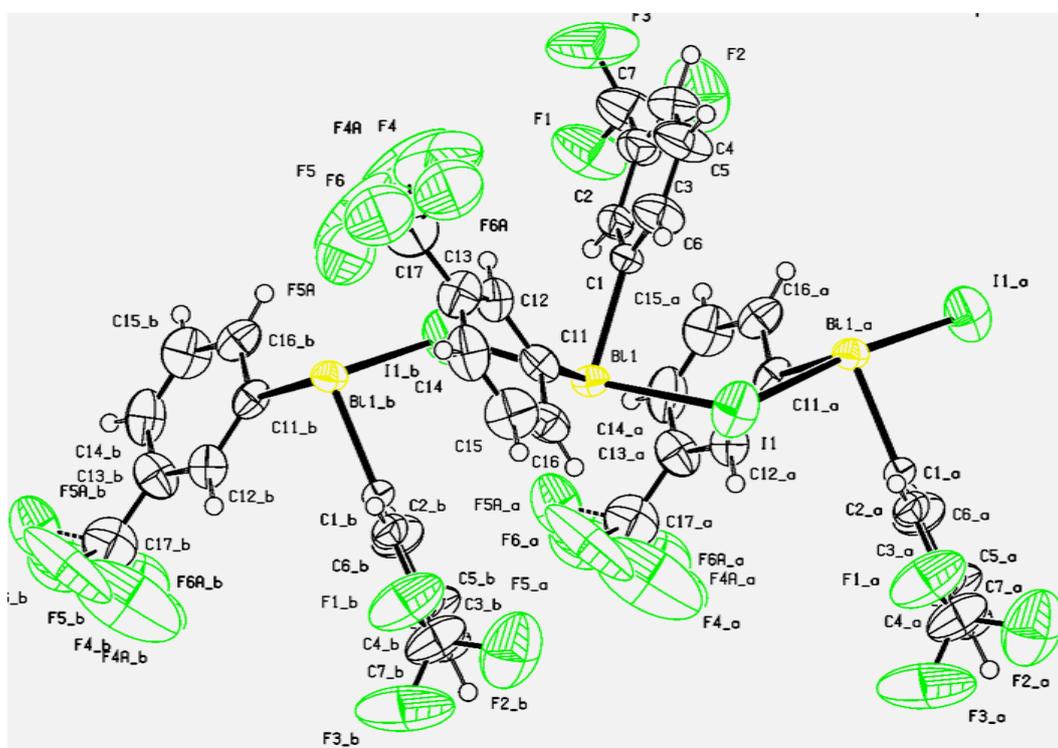


Рис. 5. Структура комплекса  $[(3\text{-CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{BiI}$  (**1**)

В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда ( $\text{C}(\text{Bi})$   $95,1(16)^\circ$ ) и свободная электронная пара. Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  составляют  $2,215(13)$  и  $2,234(14)$  Å; валентные углы  $\text{I}(\text{Bi})$  равны  $86,2(4)–92,5(4)^\circ$ . Наименьшие межмолекулярные расстояния  $\text{F}(1)\cdots\text{F}(4^1)$  ( $2,9(6)$  Å) значительно превышают сумму двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора ( $2,7$  Å).

### Заключение

Таким образом, деарилирование *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута иодистоводородной кислотой в эфире при комнатной температуре протекает с отщеплением арильной группы и образованием иодида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута, кристалл которого состоит из полимерных цепочек тригонально-бипирамидальных молекул  $\text{Ar}_2\text{BiI}$  с аксиальными мостиковыми атомами иода и двух арильных лигандов со свободной электронной парой в экваториальных плоскостях.

## Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
3. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
4. Deacon G.B., Jackson W.R., Pfeiffer J.M. // Aust. J. Chem. 1984. V. 37. P. 527. DOI: 10.1071/CH9840527
5. Deacon G.B., Felder P.W., Domagala M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 113, No. 1. P. 43. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журнал неорган. химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1356. DOI: 10.7868/S0044457X14100183
7. Wrobel L., Rüffer T., Korb M. et al. // Chemistry. A European Journal. 2018. V. 24, No. 62. P. 16630. DOI: 10.1002/chem.201803664
8. Andrews P.C., Busse M., Deacon G.B. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39, No. 40. P. 9633. DOI: 10.1039/c0dt00629g
9. Gupta A., Kumar S., Singh H.B. // Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci. 2016. V. 86. P. 465. DOI: 10.1007/s40010-016-0301-1
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Житкевич М.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 737. EDN: RIMYCG
11. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
12. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Журнал неорган. химии. 2008. Т. 53, № 11. С. 1853. EDN: JSJUXP
13. Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem200101
14. Peach M.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39, No. 4. P. 565. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80566-6
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 5. С. 331. EDN: OWBFEN
16. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 12. С. 902. EDN: OOFNUN
17. Бацанов С.С. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.
18. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 1. С. 4. EDN: HRZYDD
19. Егорова И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.08. Нижегородский государственный университет. Н. Новгород. 1998. 282 с.
20. Егорова И.В., Шарутин В.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32, № 5. С. 336. EDN: HTPICD
21. Fritzsche A.-M., Scholz S., Krasowska M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP). 2020. V. 22, No. 18. P. 10189. DOI: 10.1039/C9CP06924K
22. Dunaj T., Dollberg K., Ritter C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021, No. 9. P. 870. DOI: 10.1002/ejic.202001019
23. Ramler J., Hofmann K., Lichtenberg C. // Inorg. Chem. 2020. V. 59, No. 6. P. 3367. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03189
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
25. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
27. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 9. С. 1576. EDN: WXQSKQ

28. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 925. EDN: OVZTHX
29. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 11. С. 1821. EDN: OQOWYT
30. Шарутин В.В., Егорова И.В., Левчук М.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 9. С. 654. EDN: ECTWFR
31. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76, № 8. С. 1393. EDN: HUZRNK
32. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 6. С. 469. EDN: ILAKUZ
33. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21, № 11. С. 819. EDN: YGKZLD

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

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

*Статья поступила в редакцию 20 июня 2024 г.  
The article was submitted 20 June 2024.*

## РЕАКЦИИ ХЛОРИДОВ АЦЕТОНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И 2-БУТЕН-1,4-БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ) С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, Д.П. Шевченко, К.Р. Хажиева**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействием хлоридов ацетонилтрифенилфосфония и 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) с азотной кислотой синтезированы алкилтрифенилфосфониевые нитраты  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  (**1**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) соответственно. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, нитрат ацетонилтрифенилфосфония (**1**)  $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}]$ ,  $M = 381,35$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/c$ ; параметры ячейки:  $a = 14,301(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,756(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,40(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,66(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 3904(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,298 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 0,167 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1600,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,7\text{--}56,96^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 19$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-28 \leq l \leq 28$ ; всего отражений 46344; независимых отражений 4894 ( $R_{\text{int}} = 0,0808$ );  $GOOF = 1,034$ ;  $R$ -фактор 0,0631] и гидрат нитрата (2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (**2**)  $[\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2]$ ,  $M = 738,68$ ; триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,259(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,514(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,247(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 68,43(4)^\circ$ ,  $\beta = 72,47(5)^\circ$ ,  $\gamma = 84,06(3)^\circ$ ,  $V = 956,7(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,282 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 0,168 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 388,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,9\text{--}54,34^\circ$ ;  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ ; всего отражений 21543; независимых отражений 4219 ( $R_{\text{int}} = 0,0354$ );  $GOOF = 1,029$ ;  $R$ -фактор 0,0493] имеют ионное строение и состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы СРС варьируются в пределах  $104,99(11)\text{--}112,25(12)^\circ$  для **1** и  $107,61(11)\text{--}111,28(11)^\circ$  для **2**; расстояния Р–С составляют  $1,792(3)\text{--}1,802(3) \text{ \AA}$  и  $1,792(2)\text{--}1,815(2) \text{ \AA}$  соответственно) и плоских тригональных нитрат-анионов (суммы углов ОНО равны  $359,5^\circ$  и  $360^\circ$  соответственно). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитратов **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2155176 (**1**), 2335887 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** нитраты алкилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Хажиева К.Р. Реакции хлоридов ацетонилтрифенилфосфония и 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) с азотной кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 79–85. DOI: 10.14529/chem240406

Original article  
DOI: 10.14529/chem240406

## REACTIONS OF ACETONYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM AND 2-BUTENE-1,4-BIS(TRIPHENYLPHOSPHONIUM) CHLORIDES WITH NITRIC ACID

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, D.P. Shevchenko, K.R. Khazhieva**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Reactions of acetonyltriphenylphosphonium and 2-butene-1,4-bis(triphenylphosphonium) chlorides with nitric acid synthesized alkyltriphenylphosphonium compounds  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  (**1**) and  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**), respectively. The resulting compounds were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, acetonyltriphenylphosphonium nitrate (**1**)  $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}]$ ,  $M = 381.35$ ; monoclinic system, sp. gr.  $C2/c$ ; cell

parameters:  $a = 14.301(13)$  Å,  $b = 12.756(11)$  Å,  $c = 21.40(2)$  Å;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 90.66(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 3904(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.298$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.167$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1600.0$ ; collection region at  $2\theta$ :  $5.7\text{--}56.96^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 19$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-28 \leq l \leq 28$ ; total reflections 46344; independent reflections 4894 ( $R_{\text{int}} = 0.0808$ );  $GOOF = 1.034$ ;  $R$ -factor = 0.0631] and (2-butene-1,4-bis(triphenylphosphonium nitrate hydrate) (**2**) [ $C_{40}H_{40}N_2O_8P_2$ ,  $M = 738.68$ ; triclinic system, space group  $P\bar{1}$ ; cell parameters:  $a = 9.259(7)$  Å,  $b = 9.514(6)$  Å,  $c = 12.247(9)$  Å;  $\alpha = 68.43(4)^\circ$ ,  $\beta = 72.47(5)^\circ$ ,  $\gamma = 84.06(3)^\circ$ ,  $V = 956.7(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.282$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.168$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 388.0$ ; collection region for  $2\theta$ :  $5.9\text{--}54.34^\circ$ ;  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ ; total reflections 21543; independent reflections 4219 ( $R_{\text{int}} = 0.0354$ );  $GOOF = 1.029$ ;  $R$ -factor = 0.0493] have an ionic structure and consist of organyltriphenylphosphonium cations with a slightly distorted tetrahedral coordination of the phosphorus atom (the CPC angles vary between  $105.5(3)\text{--}111.8(2)^\circ$  for **1** and  $107.61(11)\text{--}111.28(11)^\circ$  for **2**; the P–C distances are  $1.751(6)\text{--}1.805(5)$  Å and  $1.792(2)\text{--}1.815(2)$  Å, respectively) and planar trigonal nitrate anions (the sums of the ONO angles equal to  $359.5^\circ$  and  $360^\circ$ , respectively). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles of nitrates **1** and **2** have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (CCDC 2338987 (**1**), 2335887 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** alkyltriphenylphosphonium nitrates, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Khazhieva K.R. Reactions of acetoniltriphenylphosphonium and 2-butene-1,4-bis(triphenylphosphonium) chlorides with nitric acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):79–85. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240406

## Введение

Известно, что фосфорорганические соединения широко используются в качестве смазочных материалов, топливных присадок, антипиренов, пластификаторов, фармацевтических препаратов, реагентов в органическом синтезе [1–3]. Одними из наиболее исследованных органических производных фосфора являются соли тетраорганилфосфония  $[R_4P]X$  (где R – одинаковые или отличающиеся заместители), которые преимущественно получают алкилированием/арилированием орстанофосфинов, а также по реакции пентаорганилфосфора с различными агентами [4, 5]. Важнейшей областью применения солей фосфония можно считать получение из них фосфорных илидов, используемых для синтеза алкенов заданного строения, кроме того, данные соединения широко применяются в качестве объемных катионов для стабилизации различных анионов [6–8], а также в качестве ионных жидкостей [9], межфазных катализаторов [10] и антипиренов [11]. Несмотря на значительный объем накопленных экспериментальных данных по тетраорганилфосфониевым солям, кристаллическое строение нитратных производных  $[R_4P]NO_3$  известны для небольшого числа примеров [12–18].

С целью продолжения данного направления нами описан синтез нитратов ацетонилтрифенилфосфония (**1**) и гидрата (2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (**2**), строение которых доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

## Экспериментальная часть

Синтез нитратов алкилтрифенилфосфония осуществляли по методике, описанной в [18].

**Нитрат ацетонилтрифенилфосфония  $[Ph_3PCH_2C(O)Me]NO_3$  (**1**)** – бесцветные кристаллы, выход 96 %, т. пл.  $161^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3090, 3049, 3022, 2905, 2860, 2367, 1721, 1585, 1485, 1437, 1385, 1337, 1192, 1159, 1109, 1028, 995, 934, 845, 829, 795, 783, 748, 716, 691, 615, 505, 496, 446, 409.

**Нитрат гидрата (2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония)  $[Ph_3PCH_2CHCHCH_2PPh_3][NO_3]_2 \cdot 2H_2O$  (**2**)** – бесцветные кристаллы, выход 96 %, т. пл.  $101\text{--}138^\circ\text{C}$  (т. разл.  $153^\circ\text{C}$ ). Найдено (%): C 64,84; H 5,49. Для  $C_{20}H_{20}NO_4P$  рассчитано (%): C 64,98; H 5,42. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3462, 3059, 2932, 2882, 1647, 1585, 1485, 1437, 1369, 1335, 1195, 997, 974, 746, 719, 691, 544, 500, 444, 414.

**ИК-спектры** соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения  $4000\text{--}400$  см<sup>-1</sup>).

**Рентгеноструктурный анализ** соединений **1** и **2** проводили на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo  $K_\alpha$ -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 [19]. Все расчеты по определе-

нию и уточнению структур выполнены по программам *SHELXL/PC* [20] и *OLEX2* [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1 и 2

Параметр	1	2
Формула	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> P	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> P
<i>M</i>	381,35	369,34
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	14,301(13)	9,259(7)
<i>b</i> , Å	12,756(11)	9,514(6)
<i>c</i> , Å	21,40(2)	12,247(9)
α, град.	90,00	68,43(4)
β, град.	90,66(3)	72,47(5)
γ, град.	90,00	84,06(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3904(6)	956,7(12)
<i>Z</i>	8	2
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,298	1,282
μ, мм <sup>-1</sup>	0,167	0,168
<i>F</i> (000)	1600,0	388,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,5 × 0,13 × 0,08	0,34 × 0,2 × 0,13
Область сбора данных по 2θ, град.	5,7–56,96	5,9–54,34
Интервалы индексов отражений	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	46344	21543
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4894 (0,0808)	4219 (0,0354)
Переменных уточнения	245	238
GOOF	1,034	1,029
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0631, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1468	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0493, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1288
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0950, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1630	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0672, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1414
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	0,63/-0,56	0,52/-0,39

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω, град	
<b>1</b>			
P(1)–C(21)	1,792(2)	C(21)P(1)C(1)	110,03(11)
P(1)–C(1)	1,794(3)	C(21)P(1)C(11)	108,87(12)
P(1)–C(11)	1,799(3)	C(21)P(1)C(7)	111,75(13)
P(1)–C(7)	1,802(3)	C(1)P(1)C(11)	108,74(12)
O(1)–C(8)	1,204(3)	C(1)P(1)C(7)	112,25(12)
O(2)–N(1)	1,213(3)	C(11)P(1)C(7)	104,99(11)
O(3)–N(1)	1,224(4)	O(2)N(1)O(3)	124,1(3)
O(4)–N(1)	1,240(4)	O(2)N(1)O(4)	121,1(3)
C(21)–C(26)	1,383(3)	O(3)N(1)O(4)	114,3(3)
<b>2</b>			
P(1)–C(11)	1,792(2)	C(11)P(1)C(21)	108,38(11)
P(1)–C(21)	1,800(2)	C(11)P(1)C(7)	107,61(11)
P(1)–C(7)	1,815(2)	C(11)P(1)C(1)	110,56(10)
P(1)–C(1)	1,794(2)	C(21)P(1)C(7)	111,28(11)
O(1)–N(1)	1,228(3)	C(1)P(1)C(21)	109,96(11)
O(2)–N(1)	1,198(3)	C(1)P(1)C(7)	109,02(11)

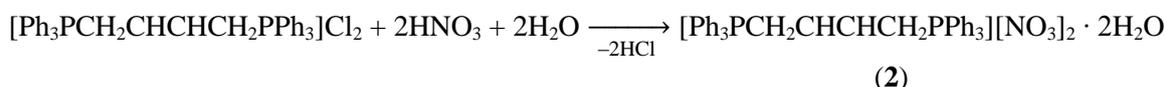
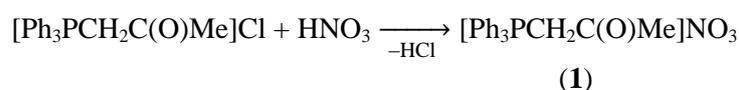
Связь $d$ , Å		Угол $\omega$ , град	
O(3)–N(1)	1,238(3)	O(1)N(1)O(3)	120,8(2)
C(8)–C(8a)	1,312(4)	O(2)N(1)O(1)	120,6(3)
C(11)–C(16)	1,394(3)	O(2)N(1)O(3)	118,6(3)
Преобразования симметрии: $^a1-x, 2-y, 1-z$			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2155176 и 2335887; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

### Обсуждение результатов

Известно, что реакции обмена галогенид-аниона в галогенидах органилтрифенилфосфония используются для получения различных комплексов [6, 22, 23]. Интересный случай замещения галогенид-аниона на остаток более сильной кислоты описан авторами работы [24], в которой описываются реакции галогенидов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде, приводящие к образованию аренсульфонатов органилтрифенилфосфония. Единственный пример замещения атома хлора на нитрогруппу приведен в работе [18], где действие азотной кислоты на хлориды цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония приводит к образованию с хорошим выходом соответствующих нитратов.

В продолжение исследований в области реакций замещения хлор-аниона в производных фосфора  $[\text{Ph}_3\text{PR}]\text{Cl}$  нами получены и структурно охарактеризованы нитраты ацетонилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$  (**1**), о синтезе которого сообщалось ранее [18], и неизвестный ранее гидрат нитрата 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{PPh}_3)]_2[\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**):



Структура соединений **1** и **2** подтверждается данными ИК-спектров, которые содержат характерные для органилтрифенилфосфониевых солей полосы поглощения колебаний связей P–C<sub>Ph</sub> в областях 1450–1435 см<sup>-1</sup> и 1005–995 см<sup>-1</sup>: 1437, 995 см<sup>-1</sup> (**1**) и 1437, 997 см<sup>-1</sup> (**2**). ИК-спектр комплекса **1** содержит интенсивную полосу поглощения валентных колебаний карбонильной группы при 1728 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в ИК-спектрах соединений **1** и **2** присутствуют полосы поглощения при 1323, 1377 см<sup>-1</sup> (**1**) и 1335, 1369 см<sup>-1</sup> (**2**), относящиеся к асимметричным валентным колебаниям N–O связи в анионах NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Также наблюдается слабые полосы поглощения при 827 см<sup>-1</sup> (**1**) и 830 см<sup>-1</sup> (**2**), характерные для деформационных колебаний O–N–O нитратных анионов. ИК-спектры обоих комплексов содержат полосы поглощения при 3082, 2997 (**1**), 3059, 2932 см<sup>-1</sup> (**2**), и 2907, 2839 (**1**), 2932, 2882 см<sup>-1</sup> (**2**), относящиеся к валентным колебаниям связей C–H<sub>Ar</sub> и C–H<sub>Alk</sub> соответственно [25, 26]. Присутствие в ИК-спектре **2** интенсивной полосы при 3462 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие в кристалле сольватных молекул воды.

По данным РСА, комплексы **1** и **2** состоят из нитрат-анионов и органилтрифенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы CPC варьируются в пределах 107,10(8)–111,56(10)° для **1** и 107,62(10)–111,99(16)° для **2**; расстояния P–C составляют 1,791(2)–1,803(2) Å и 1,786(4)–1,803(4) Å соответственно и не превышают суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и sp<sup>3</sup>-гибризованного углерода (1,88 Å [27]). В плоских тригональных нитрат-анионах суммы углов ONO равны 359,6° и 360° соответственно.

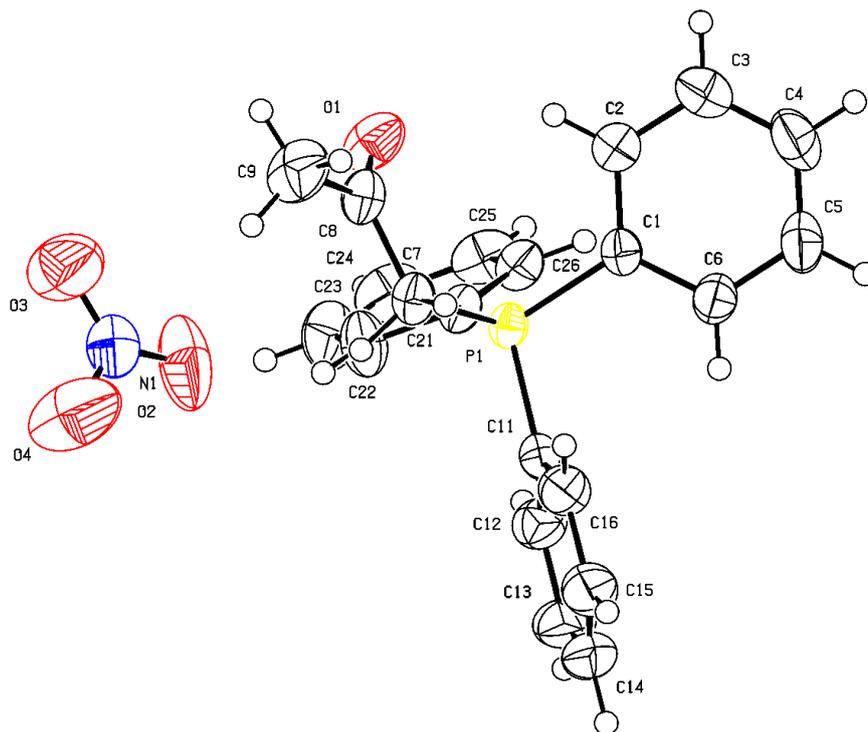


Рис. 1. Структура нитрата ацетонилтрифенилфосфония (1)

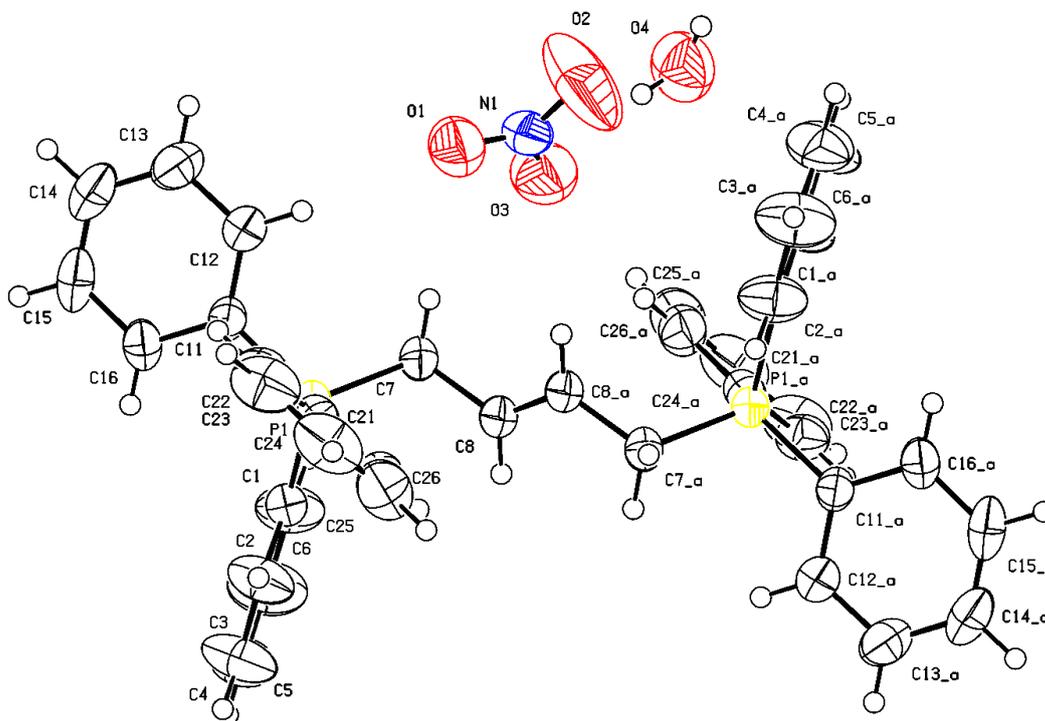


Рис. 2. Структура гидрата нитрата 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (2)

Кристалл **2** содержит, кроме centrosymmetricheskikh kationov s tsentrom simmetrii na seredine svyazi C(8)–C(8a) i nitrata-anionov, eshe i molekuly vody. Kristallicheskaya organizatsiya nitrats 1 i 2 v osnovnom obuslovljena vodorodnymi svyazimi C–H...O–NO<sub>2</sub>, dliny kotorykh var'iruyutsya v intervale 2,30–2,59 Å dlya 1 i 2,42–2,59 Å dlya 2, chto ne prevyshaet summy van-

дер-ваалъсовых радиусов атомов водорода и кислорода ( $\text{H}\cdots\text{O}$  2,62 Å [28]). Кристалл **2** имеет более сложную организацию из-за участия молекул воды, которые тесно контактируют с атомами кислорода нитратных групп  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{NO}_2$  (2,1 Å).

### Выводы

Таким образом, нами синтезированы и структурно охарактеризованы нитрат ацетонилтрифенилфосфония (**1**) и гидрат нитрата 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (**2**), атомы фосфора в которых имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию, а нитрат-анионы – плоскую тригональную. Кристалл **2** имеет более сложную организацию из-за участия молекул воды в образовании водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{NO}_2$  (2,1 Å).

### Список источников

1. Richardson R.J., Makhaeva G.F. // Encyclopedia of Toxicology: 3rd Ed. San Diego: Academic Press Inc., 2014. P. 714. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00173-1
2. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. by M. Peruzzini, L. Gonsalvi / New York: Springer, 2011. 470 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3817-3.
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99, No. 1. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
4. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 3: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, ed. by F.R. Hartley. New York: John Wiley & Sons, 1994. 442 p. DOI: 10.1002/047003436X
5. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5. DOI: 10.14529/chem200401
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X.
7. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L. // Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2017. V. 73, No. 2. P. 153. DOI: 10.1107/S2052520617000944.
8. Diop M.B., Diop L., Oliver A.G. // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2018. V. 74, No. 1. P. 69. DOI: 10.1107/S205698901701800X.
9. Macarie L., Simulescu V., Ilia G. // ChemistrySelect. 2019. V. 4, No. 32. P. 9285. DOI: 10.1002/slct.201901712.
10. Liu S., Kumatabara Y., Shirakawa S. // Green Chem. 2016. V. 18, No. 2. P. 331. DOI: 10.1039/C5GC02692J.
11. Weil E.D., Levchik S.V. // J. Fire Sci. 2008. V. 26, No. 3. P. 243. DOI: 10.1177/0734904108089485.
12. Ling I., Skelton B.W., Sobolev A.N. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44, No. 25. P. 10220. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
13. Ling I., Sobolev A.N., Skelton B.W., Raston C.L. // Cryst. Eng. Comm. 2020. V. 22, No. 44. P. 7704. DOI: 10.1039/D0CE01274B.
14. Diop T., Diop L., Kučeráková M., Dušek M. // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2013. V. 69, No. 2. P. o303. DOI: 10.1107/S1600536813002110.
15. Neumüller B., Dehnicke K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634, No. 14. P. 2567. DOI: 10.1002/zaac.200800357.
16. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Goeta A.E. // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2002. V. 58, No. 8. P. o807. DOI: 10.1107/S1600536802011431
17. Li S.-L., Mark T.C.W. // J. Mol. Struct. 1996. V. 384, No. 2–3. P. 135. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09348-9.
18. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62. DOI: 10.14529/chem220307
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.

21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
22. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110. DOI: 10.14529/chem210409.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 9. С. 554. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
25. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. No. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
28. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556

**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

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

**Хажиева Кристина Райсовна** – бакалавр кафедры теоретической и практической химии, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kristi22623@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 25 июня 2024 г.*

*The article was submitted 25 June 2024.*

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

**В.В. Шарутин**<sup>✉</sup>

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

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение трех биядерных арильных соединений сурьмы  $(Ar_3SbX)_2O$  ( $Ar = Ph, X = Cl$  (**1**),  $Ar = Ph, X = OC_6H_3(Cl-2)(F-4)$  (**2**),  $Ar = 3-FC_6H_4, X = OSO_2CH_2CF_3$  (**3**)), РСА которых проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo  $K\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллы (**1**)  $C_{36}H_{30}OCl_2Sb_2$ ,  $M$  793,00; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/n$ ; параметры ячейки:  $a = 9,158(6)$ ,  $b = 19,911(14)$ ,  $c = 18,426(16) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98,60(3)^\circ$ ,  $V = 3322(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,585 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta$  6,06–52 град.; всего отражений 56802; независимых отражений 6507; число уточняемых параметров 371;  $R_{\text{int}} = 0,0331$ ;  $GOOF$  1,136;  $R_1 = 0,0247$ ,  $wR_2 = 0,0546$ ; остаточная электронная плотность (max/min); 0,49/–0,53  $e/\text{\AA}^3$ , (**2**)  $C_{48}H_{36}O_3F_2Cl_2Sb_2$   $M$  1013,17; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1$ ; параметры ячейки:  $a = 11,694(10)$ ,  $b = 12,754(8)$ ,  $c = 14,487(11) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90,16(4) \text{ град.}$ ,  $V = 2161(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,557 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta$  5,62–71,84 град.; всего отражений 91787; независимых отражений 11155; число уточняемых параметров 514;  $R_{\text{int}} = 0,0401$ ;  $GOOF$  1,033;  $R_1 = 0,0307$ ,  $wR_2 = 0,0757$ ; остаточная электронная плотность (max/min); 0,49/–1,46  $e/\text{\AA}^3$ , (**3**)  $C_{40}H_{28}O_7F_{12}S_2Sb_2$ ,  $M$  1156,31; сингония триклинная, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 10,946(5)$ ,  $b = 20,130(10)$ ,  $c = 20,282(12) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 76,57(3)^\circ$ ,  $\beta = 78,284(18)^\circ$ ,  $\gamma = 89,672(17)^\circ$ ;  $V = 4252(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,689 \text{ г/см}^3$ ;  $2\theta$  5,762–52,138 град.; всего отражений 93721; независимых отражений 16665; число уточняемых параметров 1113;  $R_{\text{int}} = 0,0548$ ;  $GOOF$  1,048;  $R_1 = 0,0426$ ,  $wR_2 = 0,1088$ ; остаточная электронная плотность (max/min): 1,01/–0,60  $e/\text{\AA}^3$ .

**Ключевые слова:** строение, биядерный, арильный, соединение, сурьма, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Особенности строения биядерных арильных соединений сурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 86–94. DOI: 10.14529/chem240407

Original article  
DOI: 10.14529/chem240407

## STRUCTURAL FEATURES OF BINUCLEAR ARYL COMPOUNDS OF ANTIMONY

**V.V. Sharutin**<sup>✉</sup>

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The structures of three binuclear aryl compounds of antimony  $(Ar_3SbX)_2O$  ( $Ar = Ph, X = Cl$  (**1**),  $Ar = Ph, X = OC_6H_3(Cl-2)(F-4)$  (**2**),  $Ar = 3-FC_6H_4, X = OSO_2CH_2CF_3$  (**3**)) were determined by X-ray diffraction analysis. Crystal (**1**):  $C_{36}H_{30}OCl_2Sb_2$ ,  $M$  793.00; monoclinic system, symmetry group  $P2_1/n$ ; cell parameters:  $a = 9.158(6)$ ,  $b = 19.911(14)$ ,  $c = 18.426(16) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98.60(3)^\circ$ ,  $V = 3322(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{cal}} = 1.585 \text{ g/cm}^3$ ;  $2\theta$  6.06–52 deg; total reflections 56802; independent reflections 6507; number of refined parameters 371;  $R_{\text{int}} = 0.0331$ ;  $R_1 = 0.0247$ ,  $wR_2 = 0.0546$ ; residual electron density (max/min): 0.49/–1.46  $e/\text{\AA}^3$ ; (**2**):  $C_{48}H_{36}O_3F_2Cl_2Sb_2$   $M$  1013.17; symmetry group  $P2_1$ ; cell parameters:  $a = 11.694(10)$ ,  $b = 12.754(8)$ ,  $c = 14.487(11) \text{ \AA}$ ;  $V = 2161(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{cal}} = 1.557 \text{ g/cm}^3$ ;  $2\theta$  5.62–71.84 deg; total reflections 91787; independent reflections 11155; number of specified parameters 514;  $R_{\text{int}} = 0.0401$ ;  $GOOF$  1.033;  $R_1 = 0.0307$ ,  $wR_2 = 0.0757$ ; residual electron density (max/min): 0.49/–1.46  $e/\text{\AA}^3$ ; (**3**)  $C_{40}H_{28}O_7F_{12}S_2Sb_2$ ,

*M* 1156.31; triclinic system, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.946(5), *b* = 20.130(10), *c* = 20.282(12) Å;  $\alpha$  = 76.57(3)°,  $\beta$  = 78.284(18)°,  $\gamma$  = 89.672(17)°; *V* = 4252(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2;  $\rho_{\text{cal}}$  = 1.689 g/cm<sup>3</sup>;  $2\theta$  5.762–52.138 deg; total reflections 93721; independent reflections 16665; number of specified parameters 1113; *R*<sub>int</sub> = 0.0548; *GOOF* 1.048; *R*<sub>1</sub> = 0.0426, *wR*<sub>2</sub> = 0.1088; residual electron density (max/min): 1.01/–0.60 e/Å<sup>3</sup>].

**Keywords:** structure, binuclear, aryl, compound, antimony, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V. Structural features of binuclear aryl compounds of antimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):86–94. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240407

## 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 трех биядерных арильных соединений сурьмы.

К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа установлено строение широкого ряда комплексов сурьмы общей формулы (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O (X = Hlg, NO<sub>3</sub>, OC(O)R, OR, OSO<sub>2</sub>R и другие электроотрицательные группы), атомы сурьмы в которых имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мостиковым атомом кислорода и монодентатным лигандом X в аксиальных положениях, а в экваториальной плоскости располагаются арильные заместители [73–105]. Некоторые молекулы (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O являются центросимметричными (центр симметрии – мостиковый атом кислорода), в других – два фрагмента Ar<sub>3</sub>SbX несколько отличаются друг от друга. Искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул проявляется в отклонении валентных углов от теоретических значений и выходе атомов сурьмы из экваториальной плоскости к мостиковому атому кислорода. Расстояния SbX в  $\mu$ -оксопроизводных (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O значительно меньше аналогичных связей в соединениях общей формулы Ar<sub>4</sub>SbX и немного больше, чем в соединениях Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub>. Длины связей между атомами сурьмы и мостиковым атомом кислорода Sb–O<sub>мост</sub> меньше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,07 Å [106]). Основное различие в геометрии молекул этих соединений заключается в строении фрагмента Sb–O–Sb. В большинстве случаев фрагменты имеют угловую форму и лишь иногда – линейную. Величина угла SbOSb, который изменяется от 130 до 180°, и причины, вызывающие его изменение, являются предметом дискуссии в работах последних лет. В настоящей работе проанализированы основные геометрические параметры неизвестных ранее молекул указанного типа **1–3** [(Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O (Ar = Ph, X = Cl (**1**), Ar = Ph, X = OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Cl-2)(F-4) (**2**), Ar = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**3**)).

## Экспериментальная часть

В работе использовали органические соединения производства фирмы Alfa Aesar, соединения **1–3** получали по реакции окислительного присоединения, описанной в монографии [107].

РСА кристаллов **1–3** 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 [108]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [109] и OLEX2 [110]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** 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 (№ 1913589 (**1**), № 1971835 (**2**), № 2063136 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk;

http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Формула	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> OCl <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>56</sub> F <sub>24</sub> O <sub>10</sub> Sb
<i>M</i>	793,00	1013,17	2164,28
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,158(6)	11,694(10)	10,946(5)
<i>b</i> , Å	19,911(14)	12,754(8)	20,130(10)
<i>c</i> , Å	18,426(16)	14,487(11)	20,282(12)
α, град.	90,00	90,00	76,57(3)
β, град.	98,60(3)	90,16(4)	78,284(18)
γ, град.	90,00	90,00	89,672(17)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3322(4)	2161(3)	4252(4)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,585	1,557	1,689
μ, мм <sup>-1</sup>	1,813	1,423	1,366
<i>F</i> (000)	1560,0	1004,0	2114,0
Размер кристалла, мм	0,32×0,2×0,07	0,34×0,22×0,2	0,23×0,2×0,03
Область сбора данных по 2θ, град.	6,06–52	5,62–71,84	5,762–52,138
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Измерено отражений	56802	91787	93721
Независимых отражений	6507	11155	16665
Переменных уточнения	371	514	1113
<i>GOOF</i>	1,136	1,033	1,048
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0247, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0546	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0307, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,799	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0426, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1088
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0327, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0590	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0378, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0799	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0732, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1276
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	0,49/-0,53	0,49/-1,46	1,01/-0,60

Таблица 2  
Длины связей и валентные углы в структурах **1–3**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
<b>1</b>			
Sb1–O1	1,957(2)	O1–Sb1–Cl1	173,56(7)
Sb1–C21	2,129(3)	Cl1–Sb1–C21	117,59(13)
Sb1–C1	2,115(3)	Cl1–Sb1–C11	124,62(12)
Sb1–C11	2,121(3)	C11–Sb1–C21	117,33(12)
Sb1–Cl1	2,5731(16)	O1–Sb2–Cl2	177,26(7)
Sb2–O1	1,973(2)	C51–Sb2–C31	121,48(12)
Sb2–C51	2,112(3)	C41–Sb2–C51	124,81(12)
Sb2–C41	2,108(3)	C41–Sb2–C31	113,30(12)
Sb2–C31	2,117(3)	C41–Sb2–Cl2	87,11(9)
Sb2–Cl2	2,5577(16)	Sb1–O1–Sb2	173,68(7)
<b>2</b>			
Sb1–O3	2,031(3)	O3–Sb1–O1	178,31(11)
Sb1–C21	1,883(4)	O3–Sb1–C1	104,31(13)
Sb1–O1	2,186(3)	C21–Sb1–C1	116,98(17)

Окончание табл. 2

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
Sb1–C1	2,275(4)	C21–Sb1–C11	114,43(16)
Sb1–C26	2,539(4)	C11–Sb1–C1	128,05(14)
Sb1–C11	2,270(4)	C11–Sb1–C26	125,59(14)
Sb2–O3	2,033(3)	O3–Sb2–O2	178,33(11)
Sb2–O2	2,186(3)	O3–Sb2–C51	104,53(13)
Sb2–C51	2,271(4)	C41–Sb2–C51	128,21(14)
Sb2–C41	2,267(4)	C41–Sb2–C66	125,83(14)
Sb2–C61	1,882(3)	C61–Sb2–C51	116,38(16)
Sb2–C66	2,540(4)	Sb1–O3–Sb2	141,95(17)
<b>3</b>			
Sb1–O1	1,988(3)	O1–Sb1–O2	177,75(14)
Sb1–O2	2,147(3)	C1–Sb1–C21	124,9(2)
Sb1–C1	2,116(6)	C11–Sb1–C1	113,5(2)
Sb1–C21	2,116(5)	C11–Sb1–C21	120,7(2)
Sb1–C11	2,101(5)	O1–Sb2–O4	178,35(13)
Sb2–O1	1,983(3)	C41–Sb2–C51	117,3(2)
Sb2–O4	2,196(4)	C31–Sb2–C41	127,0(2)
Sb2–C41	2,111(5)	C31–Sb2–C51	114,1(2)
Sb2–C51	2,116(5)	O6–Sb3–O7	176,66(17)
Sb2–C31	2,111(6)	C81–Sb3–C61	115,5(2)
Sb3–O6	1,978(4)	C81–Sb3–C71	129,1(2)
Sb3–O7	2,149(4)	C61–Sb3–C71	115,0(2)
Sb3–C81	2,097(4)	O6–Sb4–O9	176,78(17)
Sb3–C61	2,103(6)	C91–Sb4–C101	118,0(3)
Sb3–C71	2,117(6)	C111–Sb4–C101	122,4(2)
Sb4–O9	2,190(5)	C111–Sb4–C91	118,9(2)
Sb4–O6	1,974(4)	C7–O2–Sb1	116,3(3)
Sb4–C101	2,105(6)	C47–O4–Sb2	117,2(4)
Sb4–C91	2,104(6)	Sb1–O1–Sb2	141,06(19)
Sb4–C111	2,103(3)	Sb3–O6–Sb4	149,1(2)

### Обсуждение результатов

За время работы монокристалльного 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 более 500 статей, среди которых можно выделить наиболее важные за последние три года [1–72]. Одними из самых изученных, например, производных пятивалентной сурьмы являются их биядерные соединения  $[\text{Ar}_3\text{SbOC}(\text{O})\text{R}]_2\text{O}$  [73–105], основное различие геометрии молекул которых заключается в строении фрагмента Sb–O–Sb. В большинстве случаев фрагменты имеют угловую форму и лишь иногда линейную. Также известны кристаллы, в ячейках которых одновременно присутствуют молекулы  $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Tol}$ ;  $\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ) с угловым и линейным центральными фрагментами [111]. Факторы, влияющие на величину угла при мостиковом атоме кислорода, не выяснены, и нельзя спрогнозировать, линейную или угловую форму будет иметь фрагмент Sb–O–Sb той или другой молекулы, однако исследование структур данного типа может позволить определить какие-либо закономерности в производных указанного типа. В настоящей работе определено строение трех неизвестных ранее биядерных арильных соединений сурьмы, представляющих интерес для получения иных комплексов пятивалентной сурьмы.

По данным РСА следует, что кристаллы комплексов **1–3** состоят из биядерных молекул с угловым фрагментом Sb–O–Sb (рис. 1–3), причем в кристалле **3** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, в которых значения угла SbOSb значительно отличаются между собой ( $141,06(19)^\circ$  и  $149,1(2)^\circ$ ).

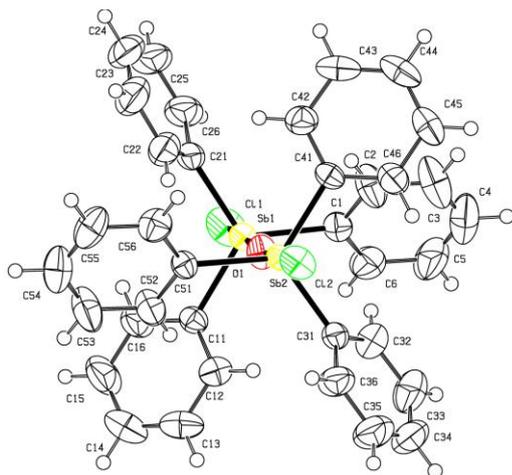


Рис. 1. Общий вид комплекса 1

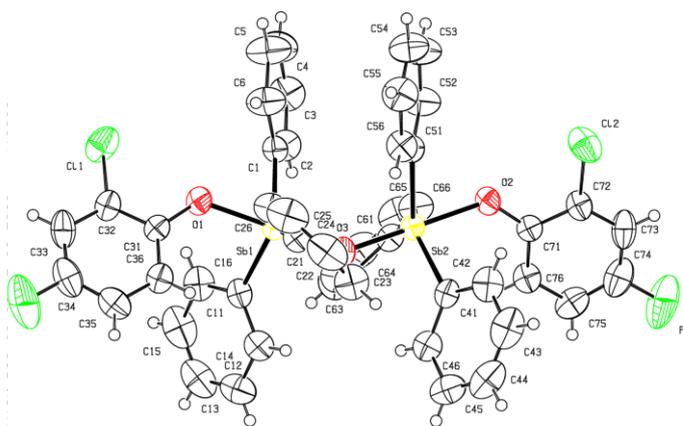


Рис. 2. Общий вид комплекса 2

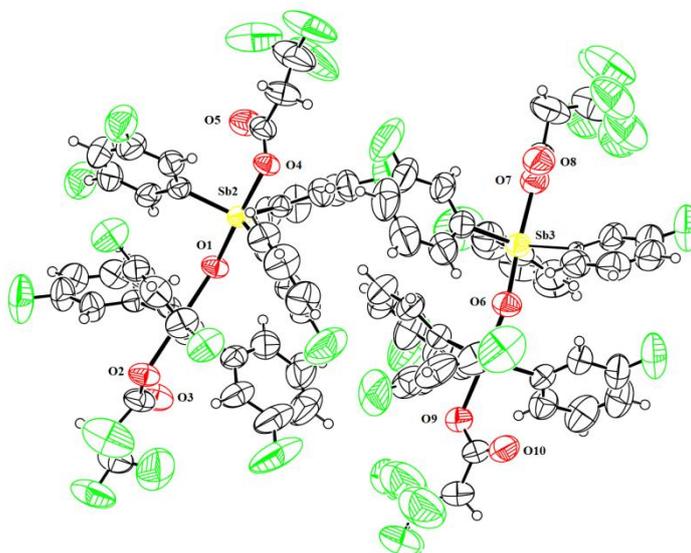


Рис. 3. Общий вид комплекса 3

Длины связей и значения валентных углов в структурах соединений 1–3 близки к наблюдаемым в аналогичных известных структурах [76].

### Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение трех биядерных арильных соединений сурьмы углового строения, в кристалле последнего из которых  $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$  присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул с разными значениями угла  $\text{SbOSb}$  ( $141,06(19)^\circ$  и  $149,1(2)^\circ$ ).

### 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., Sharutin V.V. // *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., Шарутин В.В. // *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. EDN: QOVSSF
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., Коцеева 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., Коцеева 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. EDN: LYGGTO
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. Т. 213. С. 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. Т. 234. С. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
38. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Commun. 2022. V. 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. V. 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., Сенчуриин 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., Сенчуриин 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. EDN: KTJZZJ
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., Сенчуриин 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., Сенчурин 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., Сенчурин 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. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
74. Tiekink E.R.T. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 333, No. 2. P. 199. DOI: 10.1016/0022-328X(87)85152-5
75. Ouchi A., Sato S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61, No. 5. P. 1806. DOI: 10.1246/bcsj.61.1806
76. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA
77. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 3. С. 181. EDN: IJKFJX
78. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Смирнова С.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 10. С. 1705. EDN: KWIUSL
79. Gibbons M.N., Blake A.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 543, No. 2. P. 217. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00208-8
80. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 506. EDN: ZATRQY
81. Balazs L., Breunig H.J., Gheshler I., Lork E. // J. Organometal. Chem. 2002. V. 648, No. 1. P. 33. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01467-X
82. Taylor M.J., Baker L.-J., Rickard C.E.F., Surman P.W.J. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 498, No. 1. P. C14. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05555-4
83. Bordner J., Andrews B.C., Long G.G. // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3, No. 1. P. 53.
84. Ferguson G., Ridley D.R. // Acta crystallogr. 1973. V. B29, No. 10. P. 2221. DOI: 10.1107/S0567740873006370
85. Старикова З.А., Щеголева Т.М., Трунов В.К., Покровская И.Е. // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 5. С. 969.
86. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Пушилин М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 4. С. 573. EDN: OYUUKB
87. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Смирнова С.А. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 36. EDN: OWHRWH

88. Breneman G.L. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35B. P. 731. DOI: 10.1107/S0567740879004581
89. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 555, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
90. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
91. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 174. EDN: LFSWCL
92. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 1. С. 45. EDN: WXQSKQ
93. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 2. С. 238. EDN: PBCRSL
94. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 2. С. 89. EDN: OOFNXZ
95. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346. EDN: SFWPCR
96. Preut H., Ruther R., Huber F. // Acta Crystallogr. 1986. V. C42, No. 9. P. 1154. DOI: 10.1107/S010827018609306X
97. Ruther R., Huber F., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342, No. 2. P.185. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7
98. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 9. С. 86. EDN: PWSSIN
99. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 55. EDN: PYLMFR
100. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 83. EDN: RVKCBX
101. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Шепелева О.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.36, №10. С. 52. EDN: RURAEB
102. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 135. EDN: TAMRSN
103. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 132. EDN: TOLOXX
104. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 145. EDN: TOLOXX
105. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 148. EDN: TOLOZV
106. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
107. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
108. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
109. 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.
110. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
111. Ефремов А.Н. Синтез и особенности строения производных сурьмы(V) с заместителями в арильных лигандах: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2023. 208 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 25 июня 2024 года.  
The article was submitted 25 June 2024.*

Научная статья  
УДК 546.64+546.657  
DOI: 10.14529/chem240408

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ НЕОДИМА, НА МОРФОЛОГИЮ

**В.Н. Борисов, О.В. Лысенко, Т.В. Колесова, И.Г. Толмачева,  
Р.П. Кононова, А.С. Сериков**<sup>✉</sup>

*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Россия*  
<sup>✉</sup> [bvn@vniitf.ru](mailto:bvn@vniitf.ru)

**Аннотация.** Исследована зависимость формы и размера частиц оксида иттрия, легированного ионами неодима, от способа синтеза: гомогенное и гетерогенное соосаждение. Для гомогенного соосаждения показана зависимость формы и размера частиц оксида иттрия, легированного ионами неодима, от концентрации исходных солей в растворе, от соотношения концентраций ионов иттрия к осадителю в растворе, от времени старения осадка во время синтеза, от температуры синтеза. Установлено, что для гомогенного соосаждения форма частиц не изменяется при переходе от прекурсора до синтезированного оксида иттрия – образуются частицы сферической формы. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа установлена природа прекурсора – прекурсор рентгеноаморфный, имеющий гидрокарбонатную природу. Размер частиц при переходе от прекурсора до синтезированного оксида иттрия уменьшается на 10–20 %.

Для гетерогенного соосаждения показана зависимость формы и размера частиц от природы осадителя (раствор аммиака и раствор аммония уголекислого кислого). Также было изучено влияние концентрации исходных солей и температуры синтеза на форму и размер частиц. Установлено, что для гетерогенного соосаждения вне зависимости от осадителя форма частиц не изменяется при переходе от прекурсора до синтезированного оксида иттрия – при использовании в качестве осадителя аммиака получают частицы игольчатой формы, собранные в агломераты, при использовании в качестве осадителя раствора аммония уголекислого кислого получают частицы пластинчатой формы. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа установлена природа прекурсора: при использовании в качестве осадителя раствора аммония уголекислого кислого прекурсор рентгеноаморфный, имеющий гидрокарбонатную природу, а при использовании в качестве осадителя раствора аммиака – смесь гидратов оксогидроксонитратов иттрия. Размер частиц при переходе от прекурсора до синтезированного оксида иттрия практически не изменяется для частиц полученных соосаждением раствором аммиака и уменьшается в 2 раза для частиц полученных соосаждением раствором аммония уголекислого кислого.

**Ключевые слова:** оксид иттрия, гомогенное осаждение, гетерогенное осаждение, морфология частиц

**Для цитирования:** Влияние условий синтеза порошка оксида иттрия, легированного ионами неодима, на морфологию / В.Н. Борисов, О.В. Лысенко, Т.В. Колесова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 95–105. DOI: 10.14529/chem240408

## THE EFFECT OF THE SYNTHESIS CONDITIONS OF YTTRIUM OXIDE POWDER DOPED WITH NEODYMIUM ON MORPHOLOGY

V.N. Borisov, O.V. Lysenko, T.V. Kolesova, I.G. Tolmacheva,  
R.P. Kononova, A.S. Serikov✉

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Researching Institute of Technical Physics  
named after Academ. E.I. Zababakhin, Snezhinsk, Russia

✉ [bvn@vniitf.ru](mailto:bvn@vniitf.ru)

**Abstract.** The dependence of shape and particle size of Nd-doped yttrium oxide powder on the synthesis method was investigated, covering homogeneous and heterogeneous co-precipitation. For the homogeneous co-precipitation method, the dependence of shape and particle size of Nd-doped yttrium oxide powder on the concentration of the initial salts in a solution, the ratio of concentrations of yttrium ions to the precipitator in the solution, the aging time of the precipitate during synthesis, and synthesis temperatures were investigated. It was found that for homogeneous co-precipitation the particle shape did not change during the transition from the precursor to synthesized yttrium oxide: spherical particles were formed. The nature of the precursor was established by infrared spectrometry and X-ray fluorescence analysis. The precursor was X-ray amorphous, of bicarbonate nature. The particle size decreased by 10–20% during the transition from the precursor to the synthesized yttrium oxide.

For the heterogeneous co-precipitation method, the dependence of shape and particle size on precipitator nature (ammonia solution and ammonium bicarbonate solution) were investigated. Besides, the effect of the concentration of the initial salts and the synthesis temperature on the shape and particle size) was studied. It was found that for heterogeneous co-precipitation, regardless of the precipitator nature, the particle shape did not change after conversion from the precursor to the synthesized yttrium oxide. Needle-shaped particles collected in agglomerates were obtained with ammonia as the precipitator. Plate-shaped particles were obtained with a solution of ammonium bicarbonate as the precipitator. The precursor nature was established by infrared spectrometry and X-ray phase analysis. The precursor was X-ray amorphous, of bicarbonate nature, if a solution of ammonium bicarbonate was used as the precipitator. The precursor was a mixture of hydrates of yttrium oxohydroxonitrates, if ammonia was used as the precipitator. The particle size obtained by the co-precipitation method with ammonia as precipitator did not change during the conversion from the precursor to the synthesized yttrium oxide, while the particle size obtained by the co-precipitation method with ammonium bicarbonate as precipitator decreased by 2 times.

**Keywords:** yttrium oxide, homogeneous co-precipitation, heterogeneous co-precipitation, particle morphology

**For citation:** Borisov V.N., Lysenko O.V., Kolesova T.V., Kononova R.P., Tolmacheva I.G., Serikov A.S. The effect of the synthesis conditions of yttrium oxide powder doped with neodymium on morphology. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):95–105. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240408

### Введение

В настоящее время все большее значение приобретает изготовление новых высокоплотных керамических материалов, созданных на основе чистых наноразмерных оксидов металлов, в том числе оксида иттрия. Высокий интерес к оксиду иттрия обусловлен тем, что он является исходным веществом для изготовления оптических материалов, обладающих высоким светопропусканием в видимой и ИК-области спектра, высокой термо- и химической стойкостью, и является перспективным материалом при изготовлении активных элементов твердотельных лазеров, люминофоров и сцинтилляторов. Однако существует ряд трудностей, возникающих при изготовлении монокристаллов оксида иттрия оптического качества, которые связаны, в первую очередь, с высокой температурой его плавления (2430–2450 °C) [1, 2].

Невысокая стоимость, потенциальная возможность изготовления кристаллов с хорошим оптическим качеством и большой апертуры, а также большие значения теплопроводности оксида иттрия (0,013 Вт/(м·К) для Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,0014 Вт/(м·К) для иттрий-алюминиевого граната), позволяют

керамику на его основе выдвинуть на одну из ведущих позиций в ряду известных лазерных кристаллических материалов для фемтосекундных лазеров [1, 2].

Для получения прозрачной керамики решающее значение имеет выбор сырья. Исходный порошок обязательно должен соответствовать строгим требованиям. Размер частиц, распределение их по размерам, морфология, фазовая и химическая чистота, степень агломерации порошка оказывают существенное влияние на спекание и микроструктуру керамики [3–5]. Форма и размер частиц оксида иттрия напрямую зависят от способа его получения: лазерная абляция [6, 7], золь-гель метод [8, 9], метод осаждения [10, 11], гидротермальный метод [12, 13] и т. д.

Наиболее простым и не требующим дорогостоящего оборудования методом синтеза мелкодисперсных порошков оксида иттрия является осаждение (или соосаждения в случае получения легированного оксида иттрия). Сущность метода заключается в получении нерастворимых соединений (прекурсоров) из растворов солей иттрия, последующем отделении осадка от маточного раствора и термической обработки прекурсора. В данном методе различают:

– гомогенное осаждение, при котором образование прекурсора происходит при медленном разложении осадителя в растворе [14–19];

– гетерогенное осаждение, при котором образование осадка происходит в момент добавления раствора осадителя к раствору солей (прямое осаждение), и наоборот – добавления раствора солей к раствору осадителя (обратное осаждение) [20–25].

Изменение условий осаждения приводит к изменению состава получаемого прекурсора и, как следствие, к изменению формы и размера частиц получаемого порошка оксида.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза на форму и размер частиц оксида иттрия, легированного ионами неодима ( $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ ).

Для достижения данной цели проводили исследования зависимости формы и размера частиц  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ :

- от способа осаждения: гомогенного и гетерогенного обратного;
- концентрации исходных солей;
- температуры термообработки.

Для метода гетерогенного обратного соосаждения также проводили исследования зависимости формы и размера частиц от природы осадителя (аммиак и гидрокарбонат аммония).

Для всех методов осаждения отслеживали связь между формой и размером частиц прекурсора и синтезированного оксида.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения оксида иттрия, допированного ионами неодима, использовали:

- нитрат иттрия 6-водный, «хч», ТУ 6-09-4676-83;
- нитрат неодима 6-водный (импортный) ABCR кат. № АВ 202388.

В качестве осадителя использовали:

- карбамид «чда», ГОСТ 6691-77;
- аммоний углекислый кислый, «хч» ГОСТ 3762-78;
- аммиак водный, «осч 23-5» ГОСТ 24147-80.

#### Метод гомогенного соосаждения

Нитраты иттрия и неодима растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки для получения раствора с концентрацией ионов иттрия 0,099 моль/л и ионов неодима 0,001 моль/л.

Карбамид растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки для получения раствора с концентрацией в диапазоне от 1 до 2 моль/л.

Растворы карбамида и смеси нитратов иттрия и неодима смешивали при помощи магнитной мешалки, добавляли дистиллированной воды для получения раствора с суммарной концентрацией ионов металлов в диапазоне от 0,01 до 0,02 моль/л и с концентрацией карбамида в интервале от 0,5 до 1 моль/л. Соотношение концентрации ионов металлов к концентрации карбамида в растворе составляло от 1:50 до 1:100

Раствор, состоящий из смеси водных растворов нитратов иттрия и неодима и раствора карбамида, нагревали в стеклянном стакане до температуры  $\sim 90$  °С при постоянном перемешивании и после начала выпадения осадка выдерживали в течение 1–3 часов.

*Метод гетерогенного обратного соосаждения*

Аммоний углекислый кислый растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки без нагрева, его концентрация составляла 1,5 моль/л. Водный раствор аммиака готовили разбавлением аммиака водного дистиллированной водой в соотношении 1:4.

Нитраты иттрия и неодима растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки для получения раствора с концентрацией ионов иттрия в диапазоне от 0,0099 до 0,099 моль/л и ионов неодима в диапазоне от 0,0001 до 0,001 моль/л. Соотношение концентрации ионов иттрия к концентрации ионов неодима в растворе составляло 99:1

Синтез порошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили методом гетерогенного обратного соосаждения из растворов нитратов раствором аммония углекислого кислого (далее по тексту – гетерогенное соосаждение бикарбонатом аммония) и водным раствором аммиака (далее по тексту – гетерогенным соосаждением аммиаком) при поддержании pH раствора  $7,0 \pm 0,1$ . Скорость капельного приливания раствора нитратов  $\sim 10$  см<sup>3</sup>/мин. Старение осадка проводили в течение 2 часов при перемешивании на магнитной мешалке.

Полученные осадки фильтровали при помощи вакуум-фильтра. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили на воздухе в течение не менее 6 часов. Полученные порошки прекурсора прокаливали при температурах 700 °С, 1000 °С и 1250 °С в течение 2 часов.

### Методы исследования

Для определения свойств и структуры прекурсора использовали следующие методы:

– совмещенный термический анализ (СТА), включающий термогравиметрический анализ (ТГА) и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);

– ИК-спектроскопия;

– рентгенофазовый анализ (РФА);

– сканирующая электронная микроскопия.

Фазовый состав, форму и размер частиц порошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяли с помощью:

– РФА;

– сканирующей электронной микроскопии.

РФА выполнен на рентгеновском дифрактометре на излучении CuK $\alpha$  в диапазоне углов  $2\Theta$  с 16 до 95 градусов, с шагом – 0,02 градуса, время накопления импульсов – 3 секунды. Режим съемки: U = 40 кВ, I = 40 мА.

Исследование процесса термического разложения образцов проводили в инертной среде (азот) в интервале температур от 25 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин на термоанализаторе (пределы допускаемой относительной погрешности измерений температуры  $\pm 1,5$  %, массы  $\pm 1$  %). В ходе исследования получали кривые зависимости изменения массы от времени/температуры (ТГ-кривые), а также ДТГ-кривые – производные от ТГ-кривых, позволяющие установить момент времени или температуру, при которой изменение массы происходит с максимальной скоростью.

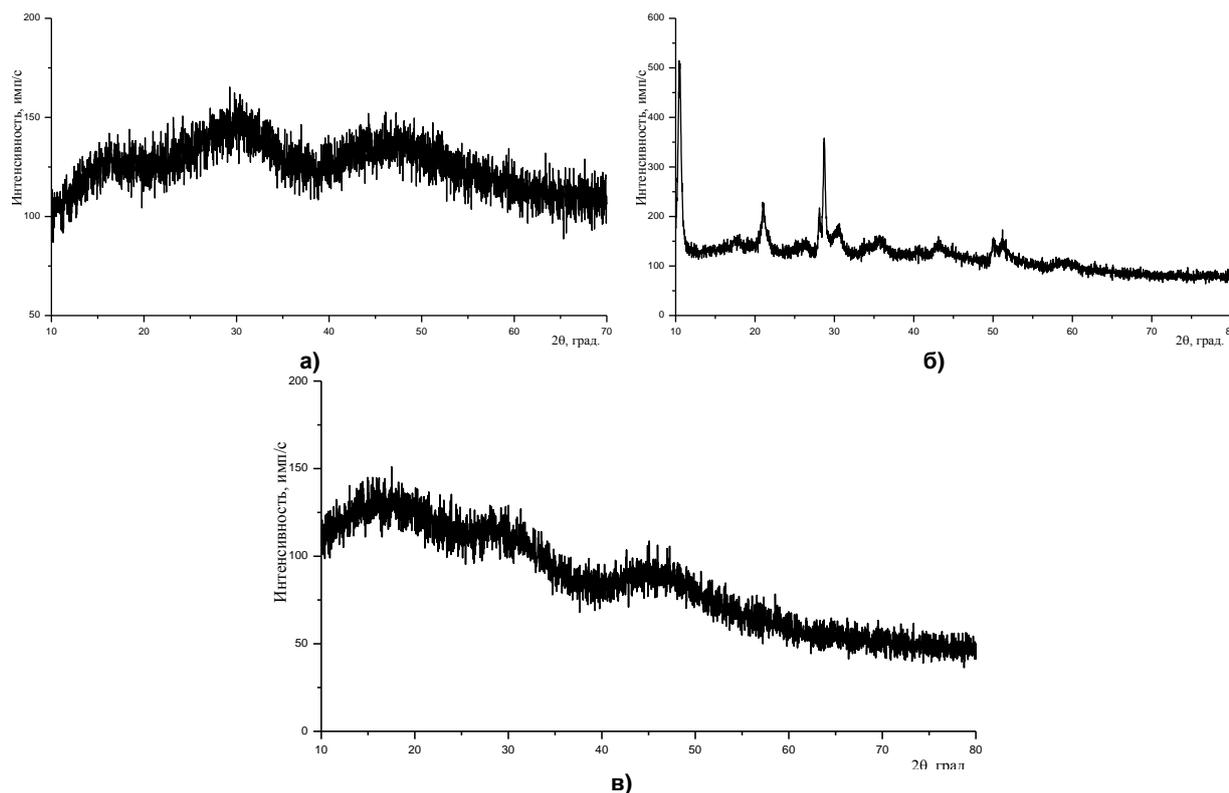
### Результаты и обсуждение

*Исследование прекурсора оксида иттрия*

Дифрактограммы порошков прекурсоров, полученных методами гомогенного соосаждения и гетерогенного соосаждения бикарбонатом аммония и аммиаком, представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, прекурсоры Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом гомогенного соосаждения и гетерогенного соосаждения бикарбонатом аммония аморфным, а также прекурсор, полученный гетерогенным соосаждением аммиаком имеют кристаллическую структуру. Установлено, что прекурсор, полученный гетерогенным соосаждением аммиаком представляет собой смесь гидратов оксогидроксонитратов иттрия.

По результатам ТГА (рис. 2–4) термическое разложение исследованных порошков прекурсоров происходит в несколько стадий.



**Рис. 1. Дифрактограмма порошка прекурсора  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного методом:**  
**а –** гомогенного соосаждения; **б –** методом гетерогенного соосаждения аммиаком;  
**в –** гетерогенного соосаждения бикарбонатом аммония

На начальных участках ДТГ-кривых всех исследованных образцов наблюдается эндотермический эффект, соответствующий удалению химически связанной воды. Затем начинается процесс деструкции прекурсоров.

Для образца, полученного методом гомогенного соосаждения (см. рис. 2), этот процесс идёт практически с постоянной скоростью до температуры  $\approx 600^\circ\text{C}$ . Далее отмечается резкое возрастание скорости процесса: как видно по ДТГ-кривым, максимальная скорость наблюдается при температуре  $633^\circ\text{C}$ , завершающая температура ступени разложения –  $660^\circ\text{C}$ . Общая потеря массы указанного порошка при температуре  $750^\circ\text{C}$  достигает 43 % и, далее, до  $1000^\circ\text{C}$  изменения массы практически не происходит.

Окончание процесса разложения прекурсора, полученного гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония (см. рис. 4), происходит при температуре  $713^\circ\text{C}$ . Для образца, полученного гетерогенным соосаждением аммиаком (см. рис. 3), процесс заканчивается значительно раньше – при температуре  $518^\circ\text{C}$ .

Также на ДТГ-кривых образцов, полученных гетерогенным соосаждением аммиаком и бикарбонатом аммония, в интервале температур от  $300^\circ\text{C}$  до завершающих температур процесса разложения наблюдается эндотермический эффект (температура пика  $280^\circ\text{C}$  и  $380^\circ\text{C}$  соответственно), обусловленный разложением прекурсора.

В результате проведенного термического анализа определена температура синтеза  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  из прекурсоров –  $700^\circ\text{C}$ .

По данным ИК-спектроскопии (рис. 5) спектр образцов прекурсоров, полученных гомогенным соосаждением и гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония, имеет набор полос поглощения, характерных для колебаний связей «C-O» в группе  $\text{HCO}_3^-$ , «N-O» и «N-H», что может свидетельствовать о гидрокарбонатной природе прекурсоров. Спектр образца прекурсора, полученного гетерогенным соосаждением аммиаком, имеет набор полос поглощения, характерных для колебаний связей «O-H» в группе OH, «N-H» «N-O», что согласуется с данными РФА – смесь гидратов оксогидроксонитратов иттрия.

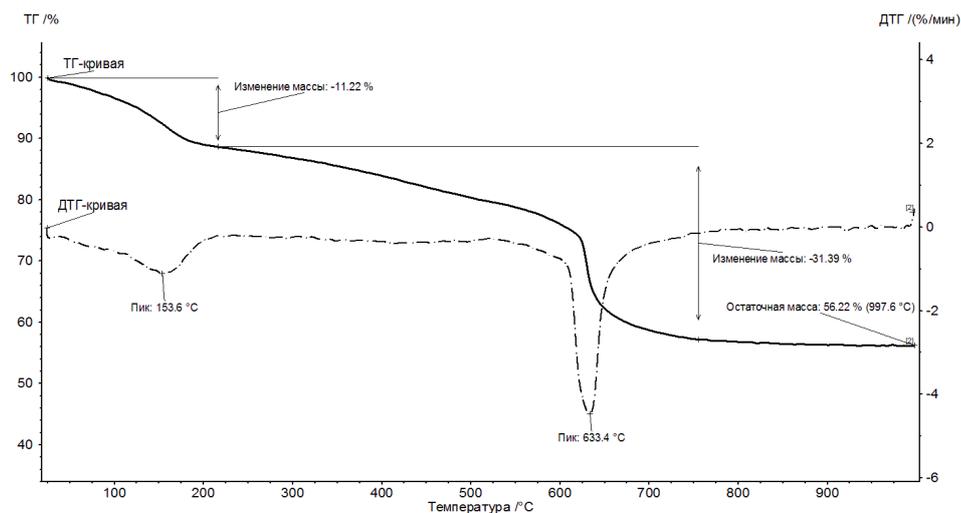


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые порошка прекурсора  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного методом гомогенного соосаждения

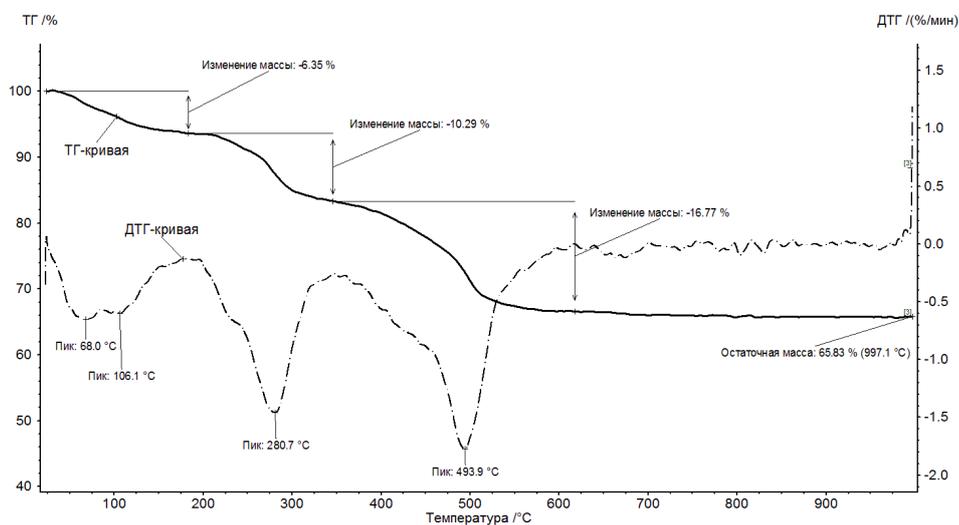


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые порошка прекурсора  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного гетерогенным соосаждением аммиаком

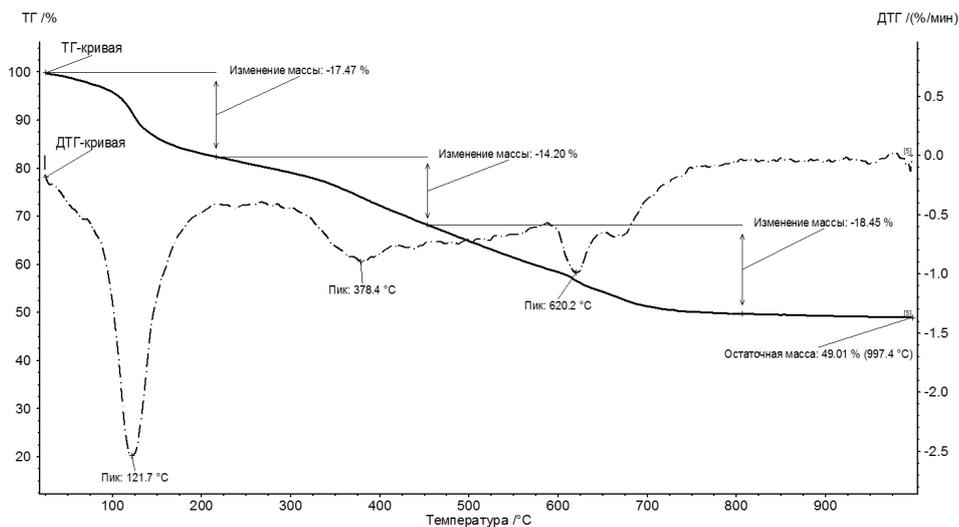


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые порошка прекурсора  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония

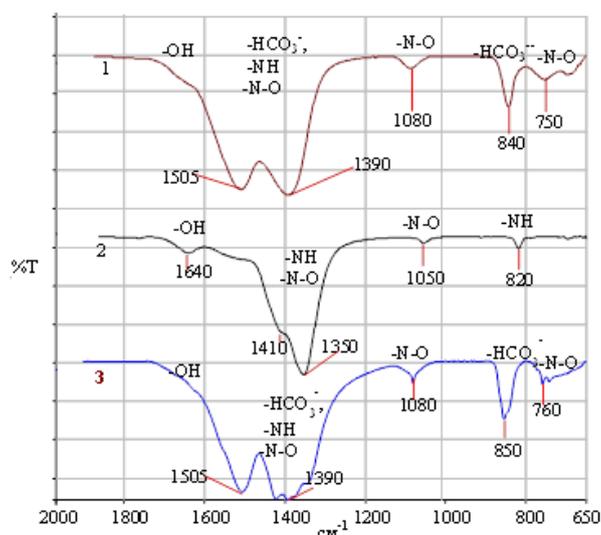


Рис. 5. Спектры НПВО прекурсоров:  
1 – гомогенное соосаждение, 2 – гетерогенное соосаждение аммиаком;  
3 – гетерогенное соосаждение бикарбонатом аммония

На рис. 6 представлены снимки с электронного микроскопа частиц прекурсоров, полученных методами гомогенного соосаждения и гетерогенного соосаждения бикарбонатом аммония и аммиаком, которые имеют разную морфологию.

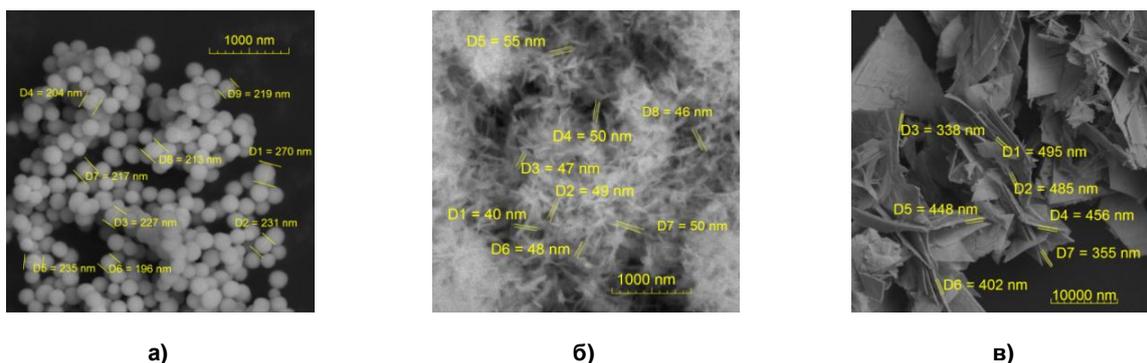


Рис. 6. Электронные снимки частиц порошка прекурсора  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ :  
а – гомогенное соосаждение; б – гетерогенное соосаждение аммиаком;  
в – гетерогенное соосаждение бикарбонатом аммония

Исследование синтезированного порошка оксида иттрия, легированного ионами неодима  
Дифрактограмма порошка оксида иттрия, полученного методом гомогенного соосаждения, представлена на рис. 7.

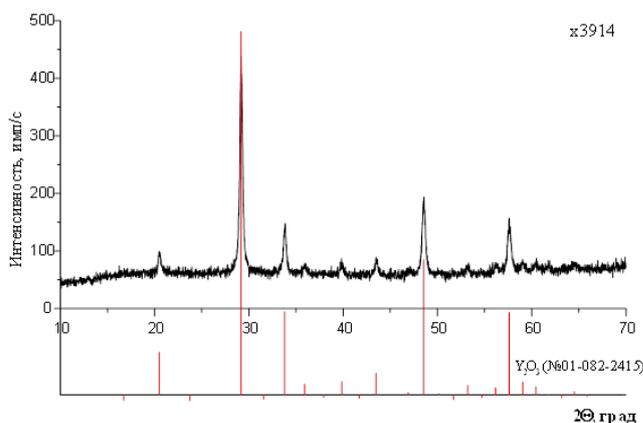


Рис. 7. Дифрактограмма порошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$

Как видно из рис. 7, дифрактограмма представлена только линиями, принадлежащими соединению  $Y_2O_3$ , карточка № 01-082-2415, с кубической решеткой.

Дифрактограммы образцов, полученных из прекурсоров гетерогенного соосаждения бикарбонатом аммония и аммиаком, идентичны представленной.

#### Гомогенное соосаждение

*Исследование зависимости формы и размера частиц оксида иттрия от концентрации ионов иттрия в исходном растворе и от времени старения*

На рис. 8 представлены снимки с электронного микроскопа частиц оксида иттрия, полученных гомогенным соосаждением при различных концентрациях иттрия в растворе. Соотношение концентраций  $[Y^{3+}]/[(NH_2)_2CO]$  составляло 1:50.

При анализе данных видно, что с увеличением суммарной концентрации ионов иттрия и неодима частицы оксида иттрия становятся менее сферическими, более крупными и сильнее срастаются в агломераты.

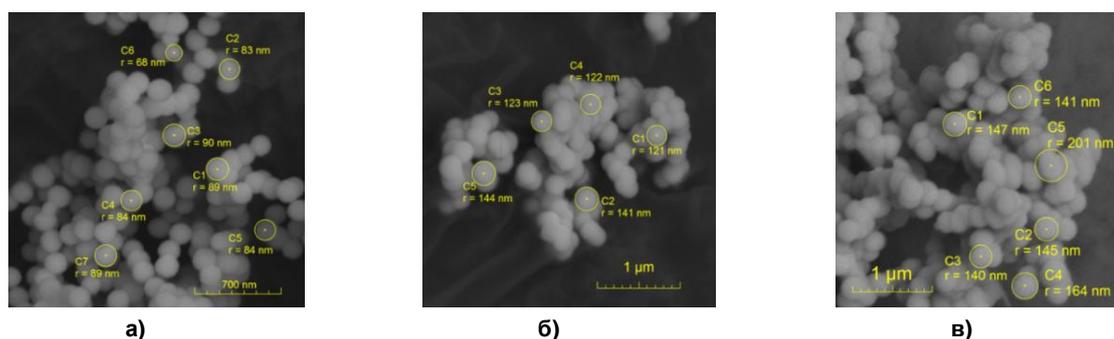


Рис. 8. Электронные снимки частиц порошков  $Nd:Y_2O_3$ :  
а –  $C(Y^{3+} + Nd^{3+}) = 0,01$  моль/л; б –  $C(Y^{3+} + Nd^{3+}) = 0,015$  моль/л; в –  $C(Y^{3+} + Nd^{3+}) = 0,02$  моль/л

Как видно из рис. 6 и 8, как для прекурсора, так и для синтезированного оксида прослеживается сферическая форма частиц. Стоит отметить, что размер сферических частиц оксида иттрия уменьшается на 10–20 % в сравнении с размером частиц прекурсора, что делает возможным проведение оценки формы и размера частиц на стадии прекурсора.

Увеличение времени выдержки осадка от 1 до 3 часов и увеличение температуры изотермической выдержки с 90 до 100 °C не оказывают влияние на форму и размер частиц.

#### Зависимость формы и размера частиц от температуры синтеза

Форма частиц  $Nd:Y_2O_3$  при температурах 700 °C и 1000 °C не меняется, при увеличении температуры до 1200 °C происходит увеличение размеров и слипание частиц (рис. 9).

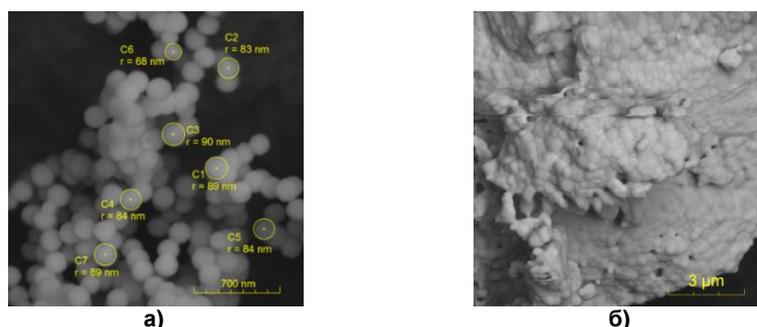


Рис. 9. Электронные снимки частиц порошка  $Nd:Y_2O_3$ :  
а – синтез при 700 °C в течение 2 часов; б – синтез при 1250 °C в течение 2 часов

#### Гетерогенное обратное соосаждение

##### Зависимость формы и размера частиц от природы осадителя и условий осаждения

На рис. 10 представлены снимки со сканирующего электронного микроскопа частиц оксида иттрия, полученных гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония (б) и аммиаком (а).

Как видно из рис. 10, частицы порошка  $Nd:Y_2O_3$ , полученные гетерогенным соосаждением раствором аммония углекислого кислого, представлены в виде пластинок толщиной (110–

250) нм. Частицы порошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученные гетерогенным соосаждением раствором аммиака, представлены иголками толщиной 20–40 нм, собранными в агломераты. При этом частицы прекурсора (см. рис. 6) и синтезированного оксида иттрия имеют одинаковое строение. Размер частиц игольчатой формы прекурсора и  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  практически не изменяется, в то время как размер частиц пластинчатой формы уменьшается практически в 2 раза.

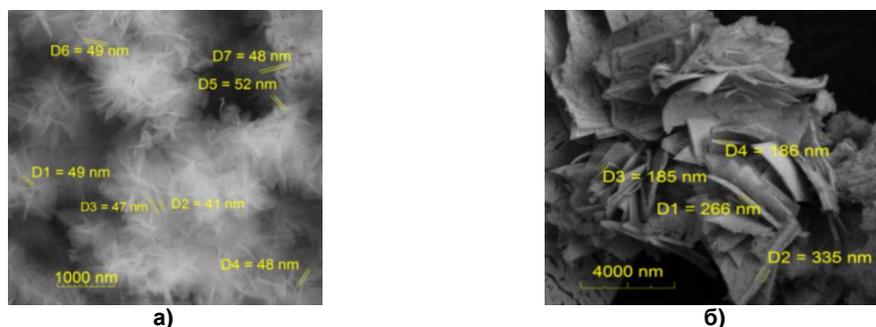


Рис. 10. Электронные снимки частиц порошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$   
а – соосаждение аммиаком; б – соосаждение бикарбонатом аммония

Изменение суммарной концентрации ионов иттрия и неодима в растворе в диапазоне от 0,01 моль/л до 0,1 моль/л не приводит к изменению размера и формы частиц.

*Зависимость формы и размера частиц от температуры синтеза*

На рис. 11–12 представлены снимки частиц  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученных гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония и аммиаком при различных температурах синтеза: 700 °С, 1000 °С и 1250 °С. При увеличении температуры синтеза от 700 до 1000 °С частицы, полученные гетерогенным соосаждением бикарбонатом аммония, сохраняют свою форму. При увеличении температуры до 1250 °С в пластинках наблюдается образование сферических частиц и пустот. Для частиц, полученных гетерогенным соосаждением аммиаком при температурах синтеза 700 °С и 1000 °С, форма частиц не изменяется, а размер частиц увеличивается примерно в 2 раза. При увеличении температуры синтеза до 1250 °С форма и размер частиц меняется: образуются частицы овальной формы с размером от 240 до 280 нм, жестко связанные в агломераты.

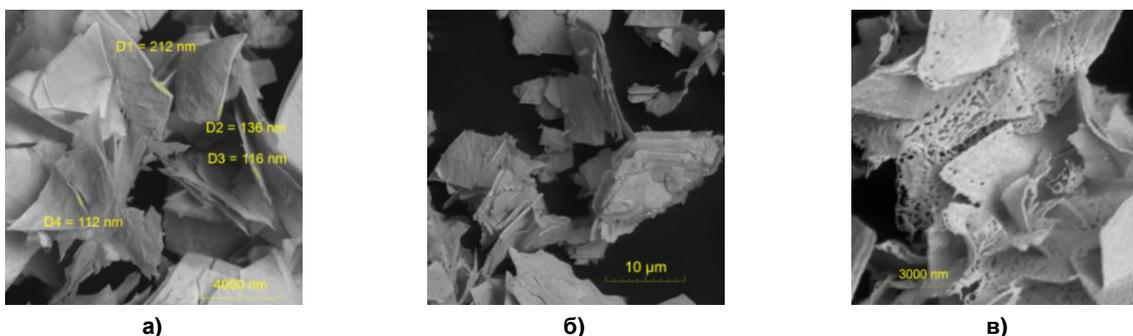


Рис. 11. Электронные снимки частиц порошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного соосаждением бикарбонатом аммония: а – 700 °С; б – 1000 °С; в – 1250 °С

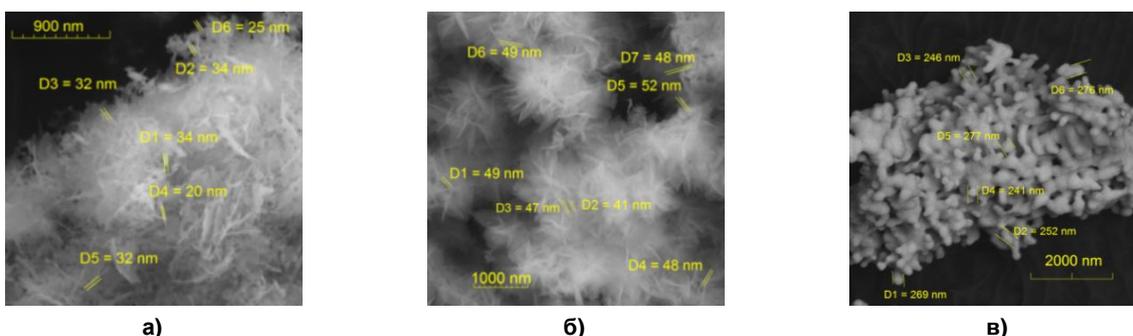


Рис. 12. Электронные снимки частиц порошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ , полученного соосаждением аммиаком: а – 700 °С; б – 1000 °С; в – 1250 °С

### Заключение

Таким образом, методами РФА, ИК-спектрометрии, электронной микроскопии и ТГ- и ДСК-анализом исследованы зависимости формы и размера частиц оксида иттрия, легированного ионами неодима, от вида осадителя, концентрации исходных компонентов и температуры синтеза. Показано, что при изменении осадителя изменяется форма и размер частиц синтезируемого оксида: сферическая форма при использовании карбамида в качестве осадителя, пластинчатая форма при использовании раствора бикарбоната аммония в качестве осадителя и игольчатая форма при использовании раствора аммиака в качестве осадителя. Установлено, что форма частиц прекурсора и синтезированного оксида иттрия не изменяется в процессе термической обработки. Также установлено, что увеличение концентрации ионов иттрия в исходном растворе до 0,015 моль/л в случае гомогенного соосаждения приводит к началу образования жестких агломератов. Для гетерогенного обратного осаждения изменение концентрации ионов иттрия в растворе до 0,1 моль/л не приводит к существенным изменениям формы и размера частиц.

**Авторы выражают благодарность всем, кто принимал участие в проведении работ по исследованию.**

### Список литературы

1. Коновалов А.А. Оптически прозрачная керамика на основе  $\text{Yb(Nd):Y}_2\text{O}_3$ , полученная из синтезированных карбонатов дис. канд. хим. наук. М.: Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2010. 148 с.
2. Huang XY, Zhang X, Hu ZW, et al. // Opt Mater. 2019. V. 92. P. 359. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.04.047
3. Garanin, S.G., Dmitriuk, A.V., Zhlin, A.A., et al // J. Opt. Technol. 2010. V. 77, No. 6. P. 52. DOI: 10.1364/JOT.77.000565
4. Yavetskiy R.P., Kosyanov D.Yu, Baumer V.N. et al. // J. Rare Earths. 2014. V. 32, No. 4. P. 320. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60074-0
5. Zhang, J., Zhang, Z., Tang, Z., et al. // J. Mater. Process. Technol. 2002. V. 121, No. 2–3. P. 265. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)01263-8
6. Kaygorodov A.S., Ivanov V.V., Khrustov V.R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 1165. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.027
7. Zheng C., Yang G., Zhang K. et al. // J. Alloys Compd.. 2015. V. 648. P. 838. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.258
8. Wang N., He J. // J. Lumin. 2023. V. 257. P. 119718. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119718
9. Boukerika A., Guerbous L. // J. Lumin. 2014 V. 145. P. 148. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.07.037
10. Liu Y, Qin X, Xin H, et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2625. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.029
11. Li J., Liu W., Jiang B. et. Al. // J. Alloys. Compd. 2012. V. 515. P. 49. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.083
12. Tomaszewski H., Weglarz H., De Gryse R. // J. Eur. Ceramic. Soc. V. 17, Iss. 2. P.403. DOI: 10.1016/s0955-2219(96)00192-6
13. Devaraju M. K., Yin S., Sato T. // Nanotechnology. 2009. V. 20 (305302). P. 1. DOI: 10.1088/0957-4484/20/30/305302
14. Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50, № 9. С. 1028. DOI: 10.7868/S0002337X14090048
15. Багаев С.Н., Каминский А.А., Копылов Ю.Л. и др. // Квантовая электроника. 2013. Т. 43, № 3. С. 271. DOI: 10.1070/QE2013v043n03ABEH015138
16. Liu W. // Mater. Lett. 2013. V. 96. P. 42. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.104
17. Huang Y., Jiang D., Zhang J., et al. // Ceram. Int.. 2011. V. 37. P. 3523. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.008
18. Sordelet D., Akinc M. // J. Colloid. Interface. Sci. 1988. V. 122, Iss. 1. P. 47. DOI: 10.1016/0021-9797(88)90286-X
19. Sohn S., Kwon Y., Kim Y. et al. // Powder. Technol. 2004. V. 142, Iss. 2–3. P. 136. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.03.013

20. Kabir M., Ghahari M., Afarani M.S. //Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 10877. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.081
21. Kumar D., Sharma M., Pandey O.P // Opt. Mater. 2014. V. 36 P. 1131. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.02.014
22. Mouzon J., Nordell P., Thomas A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 1991. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.103
23. Jadhav A., Pawar A.C., Kim W. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 16652. DOI: 10.1021/jp903067j
24. Gowd G. S., Patra M. K., Songara S. et al. // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2023. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.004
25. Wang N., Zhang X., Bai Z. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 10877. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.06.006

**Борисов Виктор Николаевич** – доктор технических наук, начальник подразделения, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: bvn@vniitf.ru

**Лысенко Ольга Витальевна** – начальник отдела, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: olgalov.1@yandex.ru.

**Колесова Татьяна Владимировна** – младший научный сотрудник, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: kolesova\_t.v@mail.ru.

**Толмачёва Ирина Гавриловна** – старший научный сотрудник, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: tolmik25@yandex.ru.

**Кононова Руфина Павловна** – младший научный сотрудник, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: rufa.92@mail.ru

**Сериков Александр Сергеевич** – кандидат химических наук, начальник группы, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: 7243201@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 29 мая 2024 г.*

*The article was submitted 29 May 2024.*

## СТРОЕНИЕ ДИОКСИМАТОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ И ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ АТОМА МЕТАЛЛА

**А.Н. Ефремов<sup>✉</sup>, О.К. Шарутина, В.В. Шарутин**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup>efremovan@susu.ru

**Аннотация.** На основании данных рентгеноструктурного анализа (РСА) ряда диоксиматов триарилсурьмы  $Ar_3Sb(ON=CHR)_2$  проведено сравнительное описание их молекулярных структур и установление особенностей строения. В молекулах диоксиматов триарилсурьмы наблюдаются внутримолекулярные контакты  $Sb \cdots N$  (2,728(4)–2,900(6) Å), которые иногда меньше примерно на 1 Å суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,61 Å). Сокращенное расстояние  $Sb \cdots N$  не сопровождается ожидаемым удлинением связей N–O в иминокси-группе и не зависит от длин связей Sb–O. Однако укорочение расстояний  $Sb \cdots N$  коррелирует с уменьшением валентного угла NOSb. В структурах, содержащих метоксигруппы в арильных лигандах при атоме сурьмы, наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия типа  $Sb \cdots OMe$ . В диоксиматах триарилсурьмы, содержащих разные арильные лиганды при атоме сурьмы, но одинаковые оксиматные зависимости геометрических параметров координационного узла  $[SbO_2C_3]$  от природы арильных лигандов не наблюдается, но в некоторых структурах имеет место закономерное удлинение внутримолекулярных расстояний  $Sb \cdots N$ . Впервые в программе *Solid-G* для диоксиматов триарилсурьмы проведена количественная оценка степени заполнения координационного пространства атома сурьмы в модели телесных углов лигандов (G-параметр) с учетом геометрии молекул в кристаллическом состоянии по результатам РСА, который составил 80,19–85,70 %. Максимальное насыщение координационной сферы (90,93) имеет место в структуре, где наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия  $Sb \cdots OMe$ . В бис( $\mu_3$ -2-оксibenзальдоксимато-О,О',N)-(μ<sub>2</sub>-оксо)-тетраарил)дисурьме, где 2-гидроксибензальдоксиматный лиганд является тридентатным мостиковым, а атомы сурьмы гексакоординированы, степень заполнения координационного пространства превышает 90 %.

**Ключевые слова:** диоксиматы триарилсурьмы, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ, стерический фактор, координационная сфера, G-параметр

**Для цитирования:** Ефремов А.Н., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Строение диоксиматов триарилсурьмы и оценка степени заполнения координационной сферы атома металла // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 106–113. DOI: 10.14529/chem240409

Original article  
DOI: 10.14529/chem240409

## STRUCTURE OF TRIARYLANTIMONY DIOXIMATES AND ASSESSMENT OF THE METAL ATOM COORDINATION SPHERE OCCUPATION DEGREE

**A.N. Efremov<sup>✉</sup>, O.K. Sharutina, V.V. Sharutin**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup>efremovan@susu.ru

**Abstract.** On the basis of the X-ray diffraction analysis data for a number of triarylantimony dioximates  $Ar_3Sb(ON=CHR)_2$ , comparative description of their molecular structures and evaluation of structural features have been carried out. In the triarylantimony dioximate molecules, the  $Sb \cdots N$  intramolecular contacts are observed (2.728(4)–2.900(6) Å), which are sometimes smaller by approximately 1 Å than the sum of the van der Waals radii of the partner atoms (3.61 Å). The shortened  $Sb \cdots N$  distance is not accompanied

by the expected lengthening of the N–O bonds in the iminoxy group and does not depend on the Sb–O bond lengths. However, the shortening of the Sb···N distances correlates with a decrease in the NOSb bond angle. In structures, containing methoxy groups in aryl ligands at the antimony atom, the intramolecular interactions of the Sb···OMe type are observed. In triarylantimony dioximates, containing different aryl ligands at the antimony atom, but identical oximate ligands, no dependences of the [SbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>] coordination unit geometric parameters on the nature of aryl ligands are observed, but in some structures there is a regular elongation of the Sb···N intramolecular distances. For the first time in the *Solid-G* program for triarylantimony dioximates, the quantitative assessment of the antimony atom coordination sphere occupation degree in the model of ligand solid angles (G-parameter) has been carried out, taking into account the molecular geometry in the crystalline state according to the X-ray diffraction analysis results, which amounts to 80.19–85.70%. The maximum coordination sphere occupation (90.93%) occurs in the structure where the Sb···OMe intramolecular interactions are observed. In *bis*( $\mu_3$ -2-oxo-*o*-benzaloximate-O,O',N)-(μ<sub>2</sub>-oxo)-tetraaryl)disantimony, where the 2-hydroxybenzaloximate ligand is tridentate, it is a bridging one, while the antimony atoms are hexacoordinated, the coordination sphere occupation degree exceeds 90%.

**Keywords:** triarylantimony dioximates, molecular structure, X-ray diffraction analysis, G-factor, steric factor, coordination sphere

**For citation:** Efremov A.N., Sharutina O.K., Sharutin V.V. Structure of triarylantimony dioximates and assessment of the metal atom coordination sphere occupation degree. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):106–113. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240409

## Введение

Органические соединения сурьмы(V) представляют интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку для них характерны разнообразные структуры, в которых проявляются внутри- и межмолекулярные взаимодействия. К таким соединениям относятся диоксиматы триарилсурьмы, в молекулах которых наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия атома металла с атомами азота оксиматных лигандов. Однако диоксиматы триарилсурьмы в литературе представлены относительно небольшим рядом соединений [1–17], при этом большинство из них являются производными трифенил-, три(*орто*-толил)- и три(*мета*-толил)сурьмы. Диоксиматы три(*пара*-толил)- и *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы представлены единичными примерами, диоксиматы *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы ранее не были известны.

Установлено, что объем лигандов, окружающих центральный атом в элементоорганических соединениях, влияет на их реакционную способность. Одним из методов оценки заполнения координационного пространства центрального атома лигандами в металлоорганических комплексах является расчет G-параметра, который характеризует стерические размеры лигандов и может быть использован как для уже синтезированных комплексов, так и для предсказания возможности получения неизвестных соединений [18]. Расчет G-параметра для диоксиматов триарилсурьмы ранее не проводился.

## Экспериментальная часть

Расчет степени заполнения координационной сферы атома металла всеми лигандами (G-параметр, %), доля координационного пространства, занимаемого каждым лигандом на расстоянии в 2,28 Å от атома металла (параметр G<sub>2,28</sub>, %), а также перекрывания телесных углов лигандов (G<sub>v</sub>, %) проводили в программе *Solid-G* [18]. Погрешность рассчитанных параметров составила ±0,02 %.

Файл с расширением .xyz, необходимый для расчетов в программе *Solid-G*, формировали с помощью программ *OLEX2* [19] и *SHELXL/PC* [20].

Расчет искомых параметров проводили очередностью команд, отображаемых в интерфейсе программы *Solid-G*:

1. *Select Atom* – выбор центрального атома, относительно которого будут проводиться расчёты всех параметров.
2. *Identify Ligands* – определение лигандов, связанных с центральным атомом.
3. *Calculate Angles* – запуск расчетов телесных углов и G-параметров.
4. *Start Viewer* – визуализация рассчитанных G-параметров лигандов.

Методики синтеза соединений **1–13** и рентгеновские эксперименты кристаллов осуществлены ранее и опубликованы в работах [21–24].

Расчет G-параметров проведен с учетом геометрии молекул в кристаллическом состоянии по результатам PCA.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) кристаллов соединений 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 [25]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [20] и OLEX2 [19]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$ ). В некоторых структурах отдельные фрагменты молекул, сольватные молекулы растворителя были разупорядочены при условиях ограничений на их геометрию и параметры колебаний эллипсоидов смещений. Заселенности разупорядоченных атомов были вычислены автоматически. В кристалле соединения **11** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (**а** и **б**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№№ 1465384 (**1**), 1062231 (**2**), 1059962 (**3**), 1060054 (**4**), 2178726 (**5**), 1471842 (**6**), 1465109 (**7**), 1471948 (**8**), 1060387 (**9**), 2064391 (**10**), 1820147 (**11**), 1834110 (**12**), 1835929 (**13**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные длины связей и валентные углы соединений **1–10** приведены в табл. 1, соединений **11–13** – в табл. 2.

Таблица 1

Основные геометрические параметры молекул диоксиматов триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>Sb(ON=CHAr')<sub>2</sub>

№	Ar, Ar'	Интервал изменения $\varphi(\text{CSbC})$ , град.	$\varphi(\text{NOSb})$ , град.	Ср. знач. $d(\text{Sb–C})$ , Å	$d(\text{Sb–O})$ , Å	$d(\text{N–O})$ , Å	$d(\text{Sb} \cdots \text{N})$ , Å
1	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	116,1(2)–122,3(2)	109,1(2), 109,3(2)	2,107(4)	2,072(3), 2,075(3)	1,372(5), 1,386(5)	2,841(3), 2,844(4)
2	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2	118,3(1)–121,0(1)	107,9(2), 108,2(2)	2,103(4)	2,081(2), 2,086(2)	1,387(3), 1,402(3)	2,839(4), 2,850(3)
3	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	116,3(2)–123,4(2)	102,7(2), 109,2(2)	2,104(4)	2,069(3), 2,071(3)	1,381(5), 1,390(4)	2,728(4), 2,849(3)
4	<i>p</i> -Tol, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	116,2(2)–123,8(3)	108,6(5), 109,6(4)	2,114(6)	2,075(5), 2,076(5)	1,372(8), 1,374(10)	2,831(7), 2,847(6)
5	<i>p</i> -Tol, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O-NO <sub>2</sub> -5	117,4(5)–121,5(4)	108,5(3), 115,3(7)	2,121(8)	2,083(4), 2,109(2)	1,381(7), 1,369(2)	2,840(5), 2,900(6)
6	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	117,5(2)–122,6(2)	110,3(2), 112,1(2)	2,111(4)	2,062(3), 2,068(3)	1,385(5), 1,391(4)	2,865(4), 2,883(4)
7	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2	119,6(2)–120,2(1)	111,4(2), 111,4(2)	2,106(5)	2,081(3), 2,081(3)	1,397(4), 1,397(4)	2,900(1), 2,900(1)
8	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	117,5(2)–122,7(2)	112,1(3), 110,0(3)	2,113(5)	2,108(6), 2,112(5)	1,384(6), 1,385(6)	2,884(6), 2,860(5)
9	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	116,2(1)–122,9(1)	104,0(2), 110,5(2)	2,113(3)	2,065(2), 2,085(2)	1,382(4), 1,391(3)	2,765(3), 2,866(3)
10	2-MeO-5-BrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	115,2(2)–125,2(2)	112,3(3), 112,9(3)	2,122(6)	2,069(3), 2,072(3)	1,372(6), 1,374(5)	2,887(4), 2,895(4)

Таблица 2

Основные геометрические параметры молекул бис( $\mu_3$ -2-оксибензальдоксимато-О,О',N)-( $\mu_2$ -оксо)-тетракис(арил)дисурьмы **11–13**

№	Ar	$\varphi(\text{CNO})$ , град.	Интервал изменения $d(\text{Sb–C})$ , Å	$d(\text{Sb–O}_{\text{мост}})$ , Å	$d(\text{Sb–O}_{\text{оксимат}})$ , Å	$d(\text{Sb–O}_{\text{окси}})$ , Å	$d(\text{Sb} \cdots \text{N})$ , Å
11а	<i>p</i> -Tol	115,7(2)	2,108(7)–2,128(6)	1,943(3)	2,101(4)	2,016(4)	2,257(3)
12	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115,7(2), 115,0(2)	2,117(3)–2,136(3)	1,948(2), 1,954(2)	2,076(2), 2,097(2)	2,002(2), 2,010(2)	2,257(3), 2,230(3)
13	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115,7(2), 115,0(2)	2,130(6)–2,139(7)	1,954(4), 1,958(4)	2,094(5), 2,082(4)	2,015(5), 2,019(4)	2,257(3), 2,230(3)

### Обсуждение результатов

В молекулах диоксиматов триарилсурьмы **1–10** атом сурьмы имеет координацию тригональной бипирамиды с атомами кислорода оксиматных лигандов в аксиальных положениях [21–23] (рис. 1). Молекулы соединения **7** симметричны и содержат винтовую ось четвертого порядка, проходящую через атомы Sb(1), C(11), C(14).

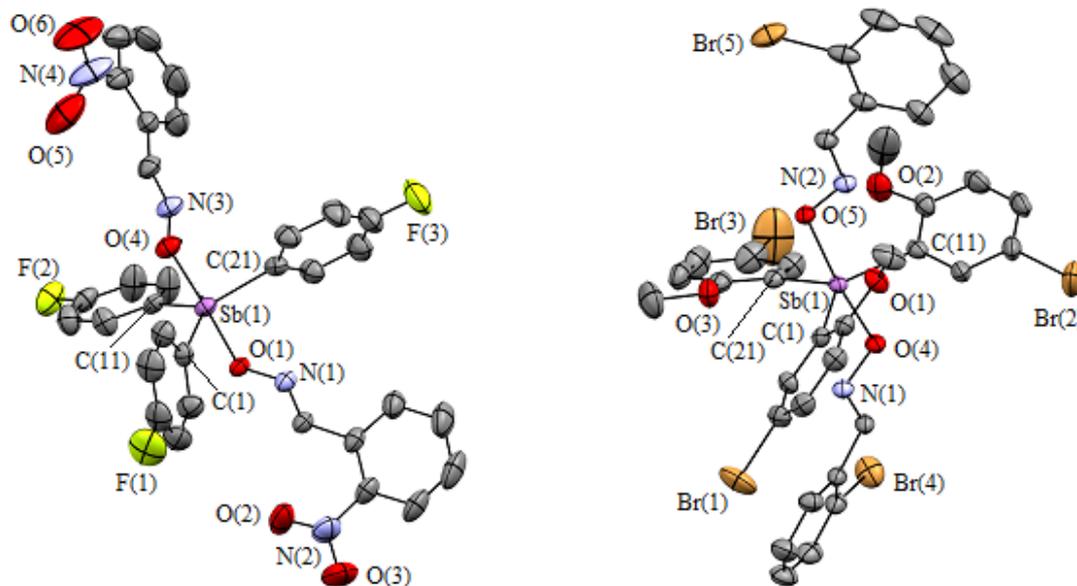


Рис. 1. Молекулярные структуры **9** (слева) и **10** (справа) (атомы водорода не приведены)

В **1–10** суммы экваториальных углов CSbC равны  $360^\circ$  (в пределах погрешности эксперимента), значения индивидуальных углов отклоняются от теоретического не более, чем на  $5^\circ$ . Аксиальные углы OSbO близки к идеальному ( $180^\circ$ ) (уменьшение не более, чем на  $10^\circ$ ).

Фрагменты  $SbC_3$  в структурах диоксиматов триарилсурьмы практически плоские. Наибольшие расстояния  $Sb \cdots [C_3]$  наблюдаются в структурах **5** и **10** и составляют 0,068 и 0,073 Å соответственно. В молекуле **7** атом Sb располагается в плоскости  $[C_3]$ .

В интервале 2,103(4)–2,122(6) Å находятся средние значения длин связей Sb–C. При этом наибольшие значения наблюдаются в молекулах **5** (среднее значение 2,121(8) Å) и **10** (2,122(6) Å). Расстояния Sb–O изменяются в нешироком диапазоне (2,062(3)–2,112(5) Å) и незначительно (не более чем на 0,062 Å) превышают сумму ковалентных радиусов Sb и O (2,05 Å [26]). Длины связей Sb–C во всех структурах превышают расстояния Sb–O, т. е. экваториальные лиганды при атоме сурьмы расположены дальше, чем аксиальные, что является особенностью строения диоксиматов триарилсурьмы.

В молекулах **1–10** наблюдаются внутримолекулярные контакты  $Sb \cdots N$  (2,728(4)–2,900(6) Å), которые иногда меньше примерно на 1 Å суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,61 Å [27]). Сокращенное расстояние  $Sb \cdots N$  не сопровождается ожидаемым удлинением связей N–O и не зависит от длин связей Sb–O. Однако укорочение расстояний  $Sb \cdots N$  приводит к уменьшению валентного угла NOSb.

Расстояния  $Sb \cdots OMe$  в структуре **10** составляют 3,035(4), 3,074(6) и 3,165(5) Å, что не превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металла и кислорода (3,58 Å) [27]. Данные значения немного больше аналогичных в *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьме (2,985(1), 3,051(1), 3,052(1) Å) [28].

Анализ данных геометрических параметров диоксиматов триарилсурьмы, содержащих разные арильные лиганды при атоме сурьмы, но одинаковые оксиматные, позволяет сделать вывод о том, что зависимости геометрических параметров координационного узла  $[SbO_2C_3]$  от природы арильных лигандов не наблюдается. В структурах с одинаковыми оксиматными лигандами имеет место некоторое удлинение внутримолекулярных расстояний  $Sb \cdots N$  в ряду молекул **1**, **8**, **6**, **10**. В соединении **10**, содержащем метоксигруппу во 2-м положении и бром в 5-м положении, обсуждаемые расстояния самые длинные в ряду *бис*(4-бром-бензальдоксиматов) триарилсурьмы.

Ранее было показано, что 2-гидроксибензальдоксим в присутствии пероксида водорода реагирует с трифенилсурьмой с образованием диоксимата трифенилсурьмы [2], а с *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмой реакция идет по другой схеме, давая *бис*( $\mu_3$ -2-оксибензальдоксимато-O,O',N)-( $\mu_2$ -оксо)-*тетра*кис(5-бром-2-метоксифенил)дисурьму [29]. Мы установили, что взаимодействие *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(4-метилфенил)сурьмы с этим же оксимом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию соединений **7** и **2** соответственно. При проведении реакций с 30%-ным водным раствором пероксида водорода 2-гидроксибензальдоксим проявляет бифункциональные свойства. С повышением степени окисления атома сурьмы наблюдается расщепление одной связи Sb–C, при этом продуктом реакции является биядерный сурьмаорганический комплекс, в котором атомы металла шестикоординированы [24].

Предполагаемый нами механизм реакции можно представить схемой:

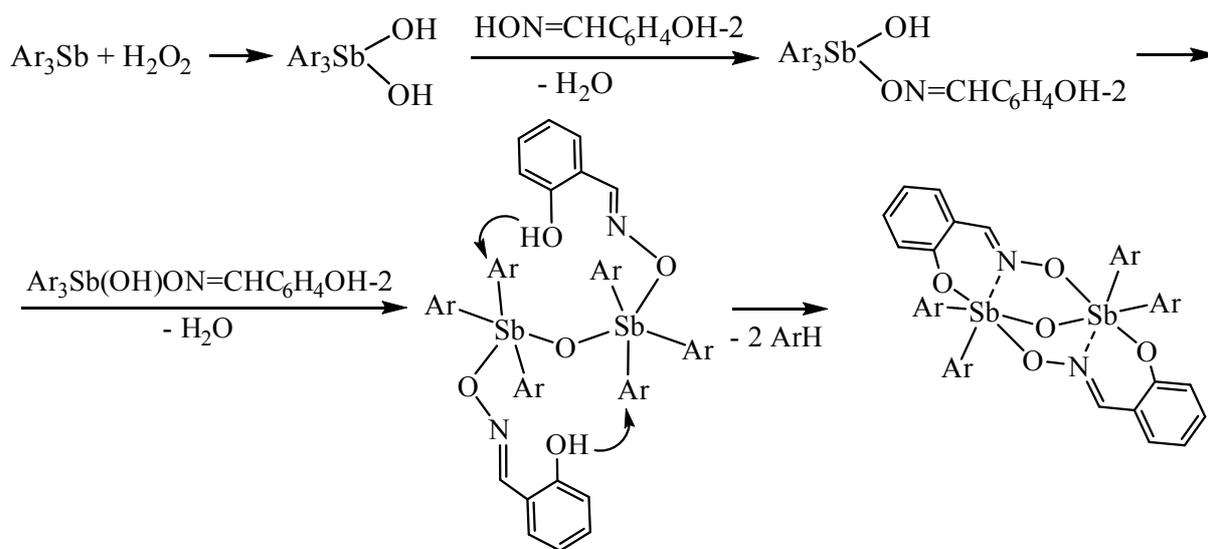


Схема 1

Характер 2-оксибензальдоксиматных лигандов в молекулах **11–13** определяется как триденатный, за счет связывания с одним из атомов Sb через атом кислорода иминоксиогруппы, а с другим – через атом кислорода гидроксильной группы и координационной связи  $Sb \cdots N$  (рис. 2–4).

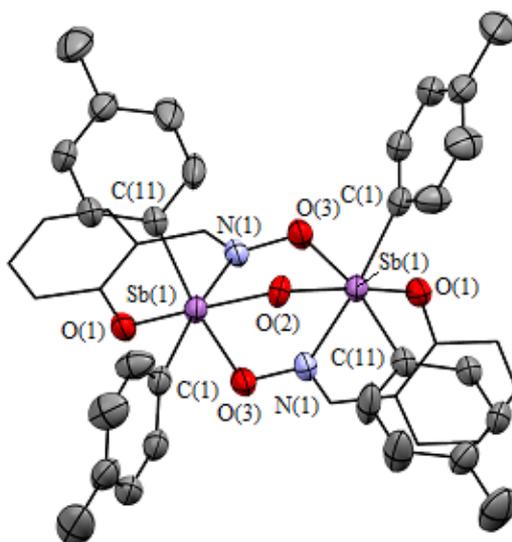


Рис. 2. Молекулярная структура **11а**  
(атомы водорода и сольватная молекула толуола не приведены)

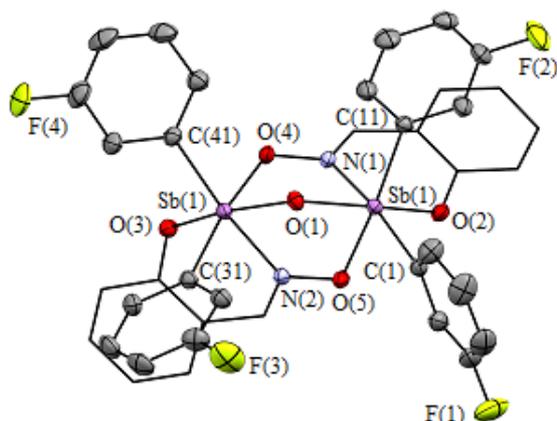


Рис. 3. Молекулярная структура 12 (атомы водорода не приведены)

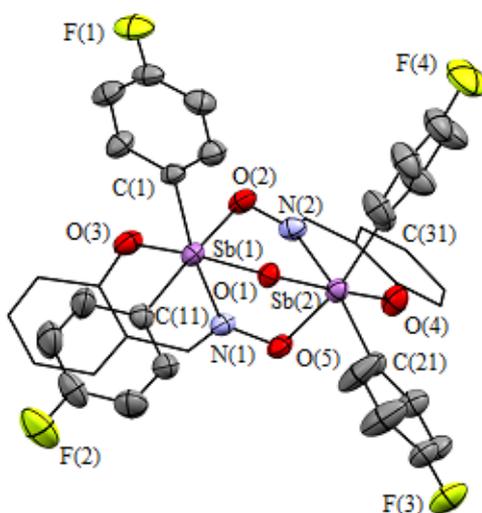


Рис. 4. Молекулярная структура 13 (атомы водорода не приведены)

Координация атомов металла в **11–13** искаженная октаэдрическая: *транс*-углы составляют  $162,0(2)^\circ$ – $172,2(2)^\circ$ . Длины связей Sb–C варьируют в интервале  $2,108(7)$ – $2,139(7)$  Å. Три типа расстояний Sb–O несколько различаются: Sb–O(N=C) –  $2,076(2)$ – $2,097(4)$  Å; Sb–O<sub>мост</sub> –  $1,943(3)$ – $1,958(4)$  Å; Sb–O(C<sub>Ar</sub>) –  $2,002(2)$ – $2,020(4)$  Å. Достаточно короткие расстояния Sb···N ( $2,230(3)$ – $2,267(5)$  Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и N  $3,61$  Å [27]) являются доказательством сильного невалентного взаимодействия, которое вызывает уменьшение углов CNO (до  $115,0(2)^\circ$ – $116,2(5)^\circ$ ) по сравнению с  $120^\circ$ .

Электронные эффекты заместителей в арильных радикалах при атоме металла не являются фактором, влияющим на искажение валентных углов и длину связей Sb–O в **11–13**. Наиболее короткие расстояния Sb–C наблюдаются в молекуле **11**, содержащей *пара*-толильные лиганды.

Расстояние между атомами сурьмы жесткого [2.2.1]гептанового фрагмента составляет  $3,361(2)$ – $3,378(1)$  Å, что значительно меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса Sb ( $4,12$  Å [27]).

На основании данных РСА впервые была проведена количественная оценка стерического фактора в молекулах диоксиматов триарилсурьмы по степени заполнения координационной сферы атома сурьмы в модели телесных углов лигандов и выявлена взаимосвязь с наличием внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к искажению геометрических характеристик молекул.

Параметр G (%) характеризует процент заполнения координационной сферы атома металла всеми лигандами с учетом областей перекрытия ( $G_y$ , %) телесных углов двух и более лигандов. Параметр  $G_{2,28}$  (%) оценивает степень заполнения координационного пространства лигандом на расстоянии в  $2,28$  Å от атома металла, что позволяет сравнить между собой вклад разных лигандов в заполнение координационной сферы центрального атома.

Согласно расчетам степень заполнения координационного пространства центрального атома (G-параметр) в диоксиматах триарилсурьмы **1–9** составляет 80,19–85,70 % (табл. 3). Параметр  $G_{2,28}(\text{Ar})$  практически одинаков во всех структурах и не зависит от наличия заместителей в арильных группах, поэтому заполнение координационной сферы в **1–9** определяется оксиматными лигандами и расстояниями  $\text{Sb}\cdots\text{N}$ . Так, в группах или парах соединений с одинаковыми оксиматными лигандами (**1, 6, 8; 2, 7** и **3, 9**) наибольшие значения параметра  $G_{2,28}$  для оксиматных лигандов имеют место в **1, 2** и **3**, где расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{N}$  наименьшие (2,841(3), 2,844(4) Å в **1**; 2,839(4), 2,850(3) в Å **2**; 2,728(4), 2,849(3) в Å **3**). В структуре **10** более полное насыщение координационной сферы (90,93 %) обеспечивается, напротив, арильными лигандами, которые формируют внутримолекулярные взаимодействия  $\text{Sb}\cdots\text{OMe}$ .

В структурах **11–13**, в которых оксиматный лиганд является тридентатным мостиковым, а атомы сурьмы гексакоординированы, степень заполнения координационного пространства превышает 90 % ( $G_{\text{cp}}$  93,89 % **11**, 92,30 % **12**, 91,81 % **13**).

Таблица 3

Значения параметров G и  $G_{2,28}$  для молекул диоксиматов триарилсурьмы  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ON}=\text{CHAr}')_2$

№	Ar, Ar'	G, %	$G_{2,28}(\text{Ar}), \%$	$G_{2,28}(\text{ON}=\text{CHAr}'), \%$
<b>1</b>	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	83,55	15,25, 15,33, 15,27	14,02, 14,00
<b>2</b>	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2	85,70	15,28, 15,33, 15,33	15,24, 15,10
<b>3</b>	<i>p</i> -Tol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	84,60	15,28, 15,24, 15,27	14,09, 14,94
<b>4</b>	<i>p</i> -Tol, C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	83,56	15,51, 15,36, 15,32	13,58, 13,66
<b>5</b>	<i>p</i> -Tol, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O-NO <sub>2</sub> -5	80,19	15,30, 15,41, 15,33	13,68, 13,62
<b>6</b>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	82,51	15,31, 15,23, 15,35	13,69, 13,83
<b>7</b>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2	82,95	15,36, 15,57, 15,35	14,66, 14,66
<b>8</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	82,32	15,17, 15,32, 15,37	13,66, 13,85
<b>9</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	83,58	15,30, 15,35, 15,36	13,93, 14,74
<b>10</b>	2-MeO-5-BrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-2	90,93	18,08, 17,97, 17,67	13,65, 13,74

### Выводы

С учетом геометрии молекул в кристаллическом состоянии (по данным PCA) впервые проведен количественный расчет степени заполнения координационной сферы атома сурьмы лигандами (G-параметр, %) в диоксиматах триарилсурьмы, что позволяет оценить стерический фактор. G-параметр в молекулах **1–9** варьирует в пределах 80,19–85,70 %. Установлено, что арильные группы, не имеющие координирующих центров, способных образовывать невалентные взаимодействия с атомом сурьмы, вносят примерно одинаковый вклад в насыщение координационной сферы центрального атома, и поэтому G-параметр определяется, главным образом, вкладом оксиматных лигандов. Насыщение координационного пространства центрального атома в соединении **10** (G 90,93 %) обусловлено арильными лигандами, которые образуют внутримолекулярные невалентные взаимодействия  $\text{Sb}\cdots\text{OMe}$ . Заполняемость координационной сферы металла в соединениях **11–13**, в которых атомы сурьмы гексакоординированы, превышает 90 %.

### Список источников

1. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V. 74, No. 10. P. 1485. DOI: 10.1007/s11176-005-0041-4.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57, No. 6. P. 832. DOI: 10.1134/S0036023612010226.
3. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R. et al. // Polyhedron. 2002. V. 21. P. 2387. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01155-5.
4. Yin H., Quan L., Li L. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 1121. DOI: 10.1016/j.inoche.2008.06.017.
5. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Gor'kaev D.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1051. DOI: 10.1023/A:1019634307064.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28, No. 7. P. 464. DOI: 10.1023/A:1016293009968.

7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71, No. 8. P. 1243. DOI: 10.1023/A:1013220911661.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2014. V. 6, No. 2. P. 5. EDN: SAUKZV
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, No. 2. P. 170. DOI: 10.1134/S0036023615020138.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gabitova D.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 1. P. 55. DOI: 10.1134/S003602361701017X.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 12. P. 2671. DOI: 10.1134/S1070363216120161.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 2. P. 17. EDN: TQIWUT
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2016. V. 8, No. 2. P. 61. DOI: 10.14529/chem160207.
14. Artem'eva E.V., Makerova M.S., Sharutin V.V. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2017. V. 9, No. 2. P. 50. DOI: 10.14529/chem170207.
15. Молокова О.В. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук. Благовещенск, 2001. 118 с.
16. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 663. DOI: 10.1134/s1070328420100012.
17. Cambridge Crystallographic Database. Release 2023. UK: University of Cambridge.
18. Guzei I.A., Wendt M. // Dalton Trans. 2006. V. 33. P. 3991. DOI: 10.1039/b605102b.
19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. С. 145. EDN: XHTWFD
22. Sharutin V.V., O.K. Sharutina, A.N. Efremov // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 526. DOI: 10.1134/S1070328417080073.
23. Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. С. 34. DOI: 10.14529/chem220403.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 597. DOI: 10.1134/S0036023619050188.
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. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
28. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 2102. DOI: 10.1134/S1070363211100100.
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1263. DOI: 10.1134/S0036023614110229.

**Ефремов Андрей Николаевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.ru

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.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 15 июня 2024 г.  
The article was submitted 15 June 2024.*

# Органическая химия Organic chemistry

Научная статья  
УДК 247.9  
DOI: 10.14529/chem240410

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМОЛЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФЕНОПЛАСТА

**И.Н. Вихарева<sup>✉</sup>, Д.В. Еникеева, П.А. Кручинина**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> vikharevain@susu.ru

**Аннотация.** Фенольные смолы были впервые получены более 100 лет назад. Однако интерес к данному продукту органической химии не угасает, что отражено в большом количестве исследовательских работ. Причиной популярности продуктов на основе фенольных смол являются их отличные эксплуатационные характеристики и низкая себестоимость. Однако наиболее проблемным вопросом остается выделение во время эксплуатации непрореагировавших полностью исходных компонентов, которые являются токсичными веществами. По этой причине для разработки фенольных смол рассматривают новые сырьевые источники с привлечением продуктов растительного происхождения, что несомненно ведет к улучшению эксплуатационных характеристик получаемых материалов, а также способствует расширению их областей применения. В работе описан синтез фенолформальдегидной смолы резольного типа в присутствии щелочного катализатора. Определены основные характеристики процесса с целью получения продукта высокого качества, соответствующего нормативным стандартам. Исследованы свойства полученного продукта. Изучена кинетика отверждения полученной фенолформальдегидной смолы. На основании экспериментальных данных определен тип и оптимальное количество отвердителя. С целью выбора вспенивающего агента был проведен анализ кратности вспенивания и сопоставление его с кинетикой отверждения. На последнем этапе разработана рецептура вспененного материала на основе фенольной смолы.

**Ключевые слова:** вспениватель, отвердитель, полимер, синтез, термореактивная смола, фенолформальдегидная смола

**Для цитирования:** Вихарева И.Н., Еникеева Д.В., Кручинина П.А. Влияние физико-химических параметров смолы на формирование фенопласта // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 114–120. DOI: 10.14529/chem240410

Original article  
DOI: 10.14529/chem240410

## THE INFLUENCE OF THE PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF THE RESIN ON THE FORMATION OF PHENOPLAST

**I.N. Vikhareva<sup>✉</sup>, D.V. Enikeeva, P.A. Kruchinina**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> vikharevain@susu.ru

**Abstract.** Phenolic resins were first obtained more than 100 years ago. However, interest in this product of organic chemistry does not fade, which is reflected in a large number of research papers. The reason for the popularity of products based on phenolic resins is their excellent operational characteristics and low cost. However, the most problematic issue remains in releasing incompletely reacted initial components (which are toxic substances), during operation. For this reason, new raw materials are being considered for development of phenolic resins, such as involvement of plant products, which undoubtedly

© Вихарева И.Н., Еникеева Д.В., Кручинина П.А., 2024.

improve the operational characteristics of the materials obtained, as well as contribute to the expansion of their fields of application. The paper describes the synthesis of phenol-formaldehyde resin of the resol type in the presence of an alkaline catalyst. The main characteristics of the process have been determined in order to obtain a high-quality product that meets regulatory standards. The properties of the resulting product have been investigated. The curing technique of the obtained phenol-formaldehyde resin has been studied. Based on experimental data, the type and optimal amount of a hardener have been determined. In order to select a foaming agent, the analysis of foaming multiplicity and its comparison with the kinetics of curing has been carried out. Finally, a formula of the foamed material based on phenolic resin has been developed.

**Keywords:** foamer, hardener, polymer, synthesis, thermosetting resin, phenol-formaldehyde resin

**For citation:** Vikhareva I.N., Enikeeva D.V., Kruchinina P.A. The influence of the physico-chemical parameters of the resin on the formation of phenoplast. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):114–120. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240410

## Введение

Фенольные смолы представляют собой синтетические полимеры, получаемые в результате реакции между фенолом и формальдегидом [1–3]. Синтез смолы был впервые описан в начале 1900-х годов Л. Бакеландом [4].

Фенольные смолы получают с использованием кислотных или щелочных катализаторов [5, 6]. Реакция отверждения термореактивной фенольной смолы очень сложна и механизм реакции отверждения все еще изучается [7–8]. Фенольные новолаки представляют собой продукты, полученные в присутствии кислотных катализаторов и избытка фенола. Молекулярная масса новолачной смолы обычно составляет 500–5000, температура стеклования  $T_g = 45\text{--}70$  °С. Новолаки, как правило, отверждают гексаметиленetetрамином.

Фенольные смолы резольного типа получают при молярном соотношении формальдегида к фенолу от 1,2:1 до 3,0:1 и в присутствии щелочных катализаторов, например, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub>. Типичная резольная смола имеет молекулярную массу от 150 до 1500.

Резольные и новолачные смолы рассматриваются как реакционноспособные промежуточные продукты, которые подвергаются различным химическим превращениям.

Фенольная смола является первой синтетической смолой в мире, произведенной промышленным способом. В настоящее время фенольные смолы – крупнотоннажный полимер, мировой объем производства которого превышает 12 миллионов тонн в год. Фенольные смолы (ФФС) являются важным связующим веществом для различных применений, включая соединение металлов, стекла, дерева, бумаги, резины с другими материалами в качестве подложки. Выгодные экономико-эксплуатационные характеристики ФФС превосходят большинство других полимерных смол и перспективы в отношении них остаются оптимистично благоприятными. Благодаря отличной водостойкости, термостойкости и адгезионной прочности смолы охватывают широкие области применения: от товарных строительных материалов до высокотехнологичных применений в электронике и аэрокосмической промышленности [9–15].

В настоящее время исследования по модификации фенольной смолы обширны, механизм синтеза отработан, а синтетическое сырье не ограничивается фенолом и формальдегидом. Ведутся исследования по получению ФФС из сырья растительного происхождения, например, лигнина и масла ореха кешью. Полученные смолы значительно расширят области применения синтетических материалов на их основе [16–20].

К тому же в последние годы композиционные материалы на основе фенольных смол получили дальнейшее развитие за счет улучшения процесса синтеза и механических свойств фенольной смолы путем снижения хрупкости [21–25]. Исследователи сообщали о значительном улучшении свойств продуктов на основе ФФС и возможности снижения выделения формальдегида [26–28]. Одним из перспективных направлений применения фенольных смол являются пенопласты. Пеноматериалы находят все более широкое распространение. Пенопласты обычно обладают низкой теплопроводностью и служат прекрасным изоляционным материалом [29, 30]. Процесс их получения связан скорее с физико-механическими, чем с химическими явлениями во вспененной массе. При наличии соответствующей техники можно вспенивать сжатым воздухом или каким-либо вспенивателем любые синтетические материалы, причем в зависимости от свойств исходного

материала можно получить пенопласты с различными механическими свойствами. Получаемые материалы могут быть хрупкими, легко режущимися и вязкими, резиноподобными. Самые дешевые пенопласты могут быть получены из отверждающихся продуктов для фенольных смол и аминосмол.

Таким образом, необходимы дальнейшие исследования по оптимизации фенольной смолы с целью обеспечения лучших характеристик продуктов на основе ФФС и снижения недостатков, таких как высокая хрупкость, низкая прочность на отслаивание, сильный запах во время отверждения и высокая усадка при отверждении, а также необходимости модификации ее для улучшения характеристик комплексного использования.

### Экспериментальная часть

**Синтез фенолформальдегидной смолы (1).** В 2 л круглодонную колбу, снабженную термометром и мешалкой, загружают 470 г фенола, 811 г 37 % раствора формалина (соотношение компонентов варьируют в зависимости от требований к получаемой смоле). Затем поэтапно вводят 27 г гидроксида натрия, введение щелочи рекомендуется производить постепенно по мере протекания реакции, как правило в 2–3 этапа, не допуская резкого повышения температуры. Давление в системе создают, равным 0,1–0,3 атм. Реакционную смесь при перемешивании постепенно в течение 1 часа нагревают до 40–50 °С, при этом ведут непрерывную отгонку летучих и воды. Затем температуру реакционной массы поднимают до 70–80 °С, продолжая непрерывную отгонку воды. Синтез проводят до выделения определенного количества воды (600–650 мл). Затем реакционную смесь охлаждают. Полученная феноло-формальдегидная смола (ФФС) представляет собой низко- или средневязкую жидкость от желтого до желто-красного цвета.

### Методы анализа

Анализ физико-химических показателей фенолформальдегидной смолы был проведен согласно ГОСТ 20907-2016 для марок СФЖ-305 и СФЖ-3012, рекомендуемых в производстве теплозвукоизоляционных изделий.

*Определение вязкости.* Динамическую вязкость смолы допускается определять по ГОСТ 25276 на ротационном вискозиметре, оборудованном измерительной системой «пластина-конус».

Для проведения измерения выбирают минимальную скорость сдвига кратную 5 или 10 с<sup>-1</sup> так, чтобы показания на шкале прибора находились в пределах (50 ± 30) % диапазона шкалы, температура термостатирования (20,0 ± 0,1) °С, время термостатирования – до установления температуры прибора 20,0 °С, но не менее 30 с, показания отсчитывают после установления постоянного значения на шкале прибора, но не более чем через 180 с, объем пробы от 0,2 до 0,5 см<sup>3</sup>.

*Определение массовой доли нелетучих веществ (сухого остатка).* Открытый стаканчик для взвешивания с крышкой помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры (135 ± 2) °С, после выдержки в течение 30 мин стаканчик и крышку извлекают из сушильного шкафа, помещают в эксикатор, охлаждают до температуры окружающей среды, извлекают из эксикатора и взвешивают. В стаканчик помещают (1,000 ± 0,100) г анализируемой смолы, затем тонким слоем распределяют содержимое стаканчика по его дну при помощи стеклянной палочки, закрывают стаканчик крышкой и взвешивают.

Стаканчик с испытуемой пробой помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры сушки анализируемой смолы, затем крышку стаканчика снимают и располагают рядом со стаканчиком. Температура сушки для марки СФЖ-305 составляет 135 ± 3 °С, время сушки – 140 мин; для марки СФЖ-3012 – 135 ± 3 °С, время сушки – 140 мин.

По окончании выдержки стаканчик с пробой закрывают крышкой, извлекают из сушильного шкафа и охлаждают в эксикаторе с прокаленным хлористым кальцием до температуры окружающей среды, затем стаканчик, закрытый крышкой, взвешивают.

Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Массовую долю нелетучих веществ (сухого остатка), X<sub>с</sub>, %, вычисляют по формуле

$$X_c = (m_2 - m_1) \cdot 100 / m, \quad (1)$$

где  $m_2$  – масса стаканчика с пробой смолы после проведения сушки, г;  $m_1$  – масса пустого стаканчика, г;  $m$  – масса пробы смолы, г.

**Определение массовой доли щелочи.** Смолу растворяют в 20 см<sup>3</sup> этилового спирта, а затем добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Этиловый спирт и дистиллированную воду перед использованием нейтрализуют до pH = 7.

Массовую долю щелочи Xщ, %, вычисляют по формуле (2):

$$X_{щ} = (V \cdot 0.004) \cdot 100 / m_3, \quad (2)$$

где  $V$  – объем раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>; 0,004 – масса щелочи, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, г;  $m_3$  – масса пробы смолы, г.

### Результаты и обсуждение

Проведен синтез фенолформальдегидной смолы при соотношении исходных компонентов фенол:формальдегид = 1:2. Результаты анализа образца полученной ФФС представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализа фенолформальдегидной смолы

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ГОСТ 20907–2016 для марки		Образец ФФС
		СФЖ-305	СФЖ-3012	
1	Динамическая вязкость, при температуре (20,0 ± 0,1)°С, мПа·с	80–150	не более 40	(3840)
2	Массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), %, не менее	40	60	77,1
3	Массовая доля щелочи, %	не определяют	не более 1,0	0,5

Затем с целью выбора количества отвердителя была проведена серия экспериментов по определению кинетики отверждения. На основании литературных данных в качестве отвердителя ФФС была выбрана смесь, состоящая из *n*-ТСК и фосфорной кислоты. Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Количество ФФС для всех случаев постоянно и составляет 3 г.

Таблица 2

Кинетика отверждения ФФС

№ п/п	<i>n</i> -Толуолсульфокислота, масс. %	Фосфорная кислота, масс. %	Время гелеобразования, мин
1	10	5	43
2	10	10	90
3	20	10	6,5
4	30	10	3
5	30	20	2,5

На основании полученных результатов была выбрана рецептура, обеспечивающая максимальную скорость отверждения при меньшем количестве отвердителя, и принята за базовую. Состав (масс. ч.): ФФС – 100, *n*-ТСК – 20, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 10.

На следующем этапе работы было определено количество пенообразователя для рецептуры фенопласта. Обзор литературных данных позволил выявить наиболее часто используемый вспенивающий агент для получения пенопластов на основе ФФС без нагрева: порошок алюминия с кислотами.

Была проведена серия экспериментов по вспениванию ФФС с различным количеством порошка алюминия (табл. 3) с использованием базовой рецептуры (г): ФФС – 3, *n*-ТСК – 0,6, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0,3.

При увеличении содержания алюминия в составе композиции наблюдается заметное улучшение внешнего вида образцов и заметное увеличение объема образуемой пены. С течением времени (через сутки и позднее) оседание пены не происходит.

Таблица 3

Определение оптимального количества порошка алюминия

№ п/п	Композиции		
	6	7	8
Количество алюминия, г	0,1	0,2	0,3
Результат			

Параллельно проведен экспериментальный выбор ПАВ для формирования пены. В качестве ПАВ опробованы ТВИН-60 и ТВИН-80 (табл. 4). Количество стабилизатора пены ТВИН-80 постоянно и составляет 0,3 г на 3 г ФФС. Количество порошка алюминия составляет 0,3 г.

Таблица 4

Выбор ПАВ для формирования пены

№ п/п	Композиция	
	9	10
Наименование стабилизатора	ТВИН-60	ТВИН-80
Результат		

Использование стабилизатора пены ТВИН-80 обеспечивает значительно большее и более равномерное вспенивание составов и улучшает внешний вид полученной пены.

Далее были получены результаты по вспениванию ФФС с использованием стабилизатора пены ТВИН-80 с целью определения оптимального количества порошка алюминия (табл. 5). Количество стабилизатора пены ТВИН-80 постоянно и составляет 0,3 г на 3 г ФФС.

Таблица 5

Определение оптимального количества порошка алюминия

№ п/п	Композиция		
	11	12	13
Количество алюминия, г	0,1	0,2	0,3
Результат			

На фотографиях видно, что образцы 12 и 13, отличающиеся по содержанию порошка алюминия, не имеют значительной разницы в объеме образовавшейся пены. Напротив, увеличение данной добавки в составе композиции приводит к появлению нижнего более темного слоя пены, содержащего избыток непрореагировавшего алюминия, который в разрабатываемой композиции будет существенно ухудшать эксплуатационные характеристики пены, а именно повышать ее теплопроводность, что не соответствует назначению разрабатываемой теплоизоляционной композиции. По этой причине было определено оптимальное количество порошка алюминия на 3 г ФФС, равное 0,25 г.

По результатам проведенных исследований в качестве базовой рецептуры для получения пенопластов на основе ФФС был выбран следующий состав (масс. ч.): ФФС – 100, ТВИН-80 – 2–10, порошок алюминия – 8–10, *n*-ТСК – 20–30,  $H_3PO_4$  – 10.

### Заключение

По результатам проведенных исследований была разработана рецептура для получения пенопластов на основе фенолформальдегидной смолы. В качестве вспенивающей системы выбрана смесь «порошкообразный алюминий – фосфорная кислота». Данная система обеспечивает стабильное образование пены с исключением процессов, ингибирующих реакцию отверждения, и процессов постокисления (химической деструкции) и минимальную усадку.

### Список источников

1. Leite J.L., Pires A.T.N., Souza S. et al. // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2004. V. 21. P. 253. DOI: 10.1590/S0104-66322004000200015
2. Pilato L. Phenolic resins: a century of progress. New York: Springer, 2010. 562 p. DOI: 10.1007/978-3-642-04714-5
3. Kopf P.W. Phenolic resins. New York: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000. 1063 p. DOI: 10.1002/0471440264.pst236
4. Knop A., Pilato L.A. Phenolic resins: chemistry, applications and performance. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013. 307 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02429-4
5. Cardona F., Kin-Tak A.L., Fedrigo J. // Journal of applied polymer science. 2012. V. 123, No. 4. P. 2131. DOI: 10.1002/app.34719
6. Chaussoy N., Brandt D., Gerard J.F. // ACS Applied Polymer Materials. 2022. V. 4, No. 6. P. 4454. DOI: 10.1021/acsapm.2c00148
7. Ji Xiaodi et al. // Materials. 2020. V. 13, No. 24. P. 5697. DOI: 10.3390/ma13245697.
8. Zhang Xiaoqing et al. The chemistry of novolac resins: 3.  $^{13}C$  and  $^{15}N$  n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine // Polymer. 1997. V. 38, No. 23. P. 5835-5848. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00141-9
9. Economy J., Pashar Z. Historical Perspectives of Phenolic Resins // In: Seth C. and Rasmussen E. and Strom T. (Eds.) 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond, OUP USA, San Francisco, 2011. P. 83. DOI: 10.1021/bk-2011-1080.ch006
10. Hirano K., Asami M. // Reactive and functional polymers. 2013. V. 73, No. 2. P. 256. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.003
11. Nair C.P.R. // Progress in polymer science. 2004. V. 29, No. 5. P. 401. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.01.004
12. Asim M., Saba N., Jawaid M. et al. // Current Analytical Chemistry. 2018. V. 14, No. 3. P. 185. DOI: 10.2174/1573411013666171003154410
13. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. New York: Springer Science & Business Media, 2013. 240 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02429-4
14. Tennison S.R. // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 173, No. 2. P. 289. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00186-0
15. Wang J., Jianga H. and Jiang N. // Thermochimica Acta. 2009. V. 496. P. 136. DOI: 10.1016/j.tca.2009.07.012
16. Khan P.R., Hegazy S.S., Iqbal M. // Braz. J. Bot. 2020. V. 43. P. 601. DOI: 10.1007/s40415-020-00612-9
17. Sarika P.R., Nancarrow P., Khansaheb A. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2237. DOI: 10.3390/polym12102237
18. Cheng X., Chen Q., Li Y. et al. // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. P. 4410. DOI: 10.1021/acs.est.0c07988
19. Kim K.H., Jahan S.A., Lee J.T. // J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 2011. V. 29. P. 277. DOI: 10.1080/10590501.2011.629972
20. Al Bsoul A., Hailat M., Abdelhay A.M. et al. // Sci. Total Environ. 2021. V. 761. P. 143229. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143229

21. *Chambon C.L., Fitriyanti V., Verdía P. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 3751. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06939
22. *Khan M.U., Ahring B.K.* // Biomass Bioenergy. 2019. V. 128. P. 105325. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105325
23. *Perna V., Meyer A.S., Holck J. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 8. P. 831. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04912
24. *Kulas D.G., Thies M.C., Shonnard D.R.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 5388. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00267
25. *Pang B., Sun Z., Wang L. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 419. P. 129565. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129565
26. *Sternberg J., Sequerth O., Pilla S.* // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 113. Article 101344. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101344
27. *Yang W., Jiao L., Wang X. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 166. P. 1312. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.012
28. *Schlee P., Hosseinaei O., Baker D. et al.* // Carbon N. Y. 2019. V. 145. P. 470. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.035
29. *Regasa M.B., Fanta G.M.* Polymeric Foams: Applications of Polymeric Foams (Volume 2). New York: American Chemical Society, 2023, pp. 167–185. DOI: 10.1021/bk-2023-1440.ch008
30. *Soney C.G., Resmi B.P.* Multifunctional Polymeric Foams: Advancements and Innovative Approaches. CRC Press. 220 p. DOI: 10.1201/9781003218692

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

**Еникеева Дарья Вячеславовна** – магистрант, кафедра экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: enikeeva\_d@list.ru

**Кручинина Полина Александровна** – магистрант, кафедра экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kruchininap01@gmail.com

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

## УСТОЙЧИВОСТЬ К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Е.М. Готлиб<sup>1</sup>, М.П. Козубов<sup>2</sup>, Е.В. Хохлов<sup>2</sup>,  
К.Р. Габдулхаев<sup>1✉</sup>, Ю.Н. Хакимуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, Россия

<sup>2</sup> ООО «МАК-1», г. Владимир, Россия

✉ 19gkraikido99@mail.ru

**Аннотация.** Диоксид кремния, является известным армирующим наполнителем резин, в которых часто используется его разновидность – белая сажа. Этот наполнитель является дорогостоящим и практический интерес представляет замена его на существенно более дешевый аморфный диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи. Однако работы, касающиеся использования продуктов карбонизации рисовой шелухи в вулканизатах изопреновых каучуков (СКИ), практически отсутствуют. Ввиду относительно низкой бензостойкости резино-технических изделий на основе СКИ, было интересно исследовать влияние аморфного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи, на набухание наполненных им вулканизатов в стандартных агрессивных средах. Проведенные исследования показали, что замена белой сажи на диоксид кремния позволяет значительно снизить (практически в 1,5–2 раза) степень набухания резин на основе изопренового каучука. Это имеет место во всех исследованных жидкостях, причем наименьшее набухание происходит в воде, а наибольшее – в толуоле. Термостарение образцов увеличивает степень набухания во всех исследованных средах, независимо от типа применяемого наполнителя. В то же время после термостарения сохраняется большая устойчивость образцов к агрессивным воздействиям при применении диоксида кремния из рисовой шелухи. Рост устойчивости к агрессивным средам мы связываем с некоторым увеличением густоты пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния. Это можно связать с тем, что вулканизация ускоряется в щелочной среде, а исследуемый наполнитель на основе рисовой шелухи имеет рН водной вытяжки 9,97, поэтому он способен влиять на формирование поперечных связей резин.

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, аморфный промышленный диоксид кремния, изопреновый каучук, резины, набухание, термостарение

**Для цитирования:** Устойчивость к агрессивным средам резин на основе изопренового каучука, наполненных диоксидом кремния из рисовой шелухи / Е.М. Готлиб, М.П. Козубов, Е.В. Хохлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 121–126. DOI: 10.14529/chem240411

## RESISTANCE TO AGGRESSIVE ENVIRONMENT OF RUBBERS BASED ON ISOPRENE RUBBER, FILLED WITH SILICON DIOXIDE FROM RICE HUSKS

E.M. Gotlib<sup>1</sup>, M.P. Kozubov<sup>2</sup>, E.V. Khokhlov<sup>2</sup>,  
K.R. Gabdulkaev<sup>1✉</sup>, Y.N. Khakimullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup> LLC "MAK-1", Vladimir region, Vladimir, Russia

✉ 19gkraikido99@mail.ru

**Abstract.** Silicon dioxide is a well-known reinforcing filler for rubbers, and its modification, called 'white soot', is often used. This filler is expensive, therefore it is of practical interest to replace it with significantly cheaper amorphous silicon dioxide obtained from rice husk. However, there is practically no scientific research concerning the use of rice husk carbonation products in isoprene rubber vulcanizates (IRV). Due to relatively low gasoline resistance of the rubber products based on IRV, it was interesting to study the effect of amorphous silicon dioxide obtained from rice husks on the swelling of vulcanizates filled with it in standard aggressive liquids. Our experiments have shown that replacing 'white soot' with silicon dioxide can significantly reduce (by almost 1.5–2 times) the degree of swelling of vulcanizates based on isoprene rubber. This occurs in all investigated liquids, with the least degree of swelling occurring in water and the greatest degree in toluene. Thermal aging of the samples increases the degree of swelling in all studied media, regardless of the type of filler used. At the same time, after thermal aging, the samples remain more resistant to aggressive influences when using silicon dioxide from rice husk. We associate the increase in resistance to aggressive media with a slight increase in the density of the network of vulcanizates when 'white soot' is replaced by amorphous silicon dioxide. This can be attributed to the fact that vulcanization is accelerated in alkaline environment, and the studied filler based on rice husk has the pH value in an aqueous extract of 9.97; therefore, it is able to influence the formation of rubber cross-links.

**Keywords:** rice husk, amorphous industrial silicon dioxide, isoprene rubber, rubber, swelling, thermal aging

**For citation:** Gotlib E.M., Kozubov M.P., Khokhlov E.V., Gabdulkaev K.R., Khakimullin Y.N. Resistance to aggressive environment of rubbers based on isoprene rubber, filled with silicon dioxide from rice husks. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):121–126. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240411

### Введение

Диоксид кремния, является признанным армирующим наполнителем резин [1, 2]. В резинотехнических изделиях на основе изопренового каучука часто используется его разновидность – белая сажа [3]. Этот наполнитель является дорогостоящим и практический интерес представляет замена его на существенно более дешевый аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи. Последний широко изучен как наполнитель эпоксидных полимеров, ПВХ, полиуретанов, полиэтилена и полипропилена [4–11].

Однако работы, касающиеся использования продуктов карбонизации рисовой шелухи в вулканизатах изопреновых каучуков (СКИ) практически отсутствуют. Известны [12, 13] отдельные исследования зарубежных ученых по наполнению золой рисовой шелухи натурального каучука, показывающие рост твердости резин на его основе, при сохранении модуля Юнга и степени истираемости. Отдельные исследования посвящены модификации полибутадиеновых каучуков продуктами переработки отходов рисового производства [14].

Авторами [15] обоснована целесообразность замены полуактивного технического углерода в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука на более дешевый углерод-кремнистый наполнитель, получаемый переработкой рисовой шелухи. Это обеспечивает снижение вязкости по Муни резиновых смесей и получение вулканизатов с удовлетворительным комплексом физико-механических свойств.

Ввиду относительно низкой бензостойкости резинотехнических изделий на основе СКИ, было интересно исследовать влияние аморфного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи [16], на набухание наполненных им вулканизатов в стандартных агрессивных средах.

### Экспериментальная часть

**Резиновая смесь** изготавливалась на пластикордере Vrabender на основе изопренового каучука СКИ-3 (ГОСТ 14925–79 с изм. 1–8) при температуре 60 °С в течение 6 минут, при скорости вращения роторов 60 об/мин. Вулканизацию образцов проводили на гидравлическом прессе при температуре 150 °С 20 минут [17].

В качестве **наполнителей** использовались белая сажа БС-120 (ГОСТ 18307–78) и аморфный диоксид кремния (АДК) производства МАК-1 (ТУ 38.21.40-002-91011908-2023).

**Испытания на степень набухания** проводились по ГОСТ Р ИСО 1817–2009 в воде, бензине и толуоле при температуре  $23 \pm 2$  °С.

**Термостарение резин** проводили в термощкафу при 150 °С в течение 24 часов (ГОСТ ISO 188–2013).

**Густоту вулканизационной сетки** оценивали по данным набухания в толуоле, в соответствии ГОСТ 26135-84.

**Плотность химически связанных цепей сетки и среднюю молекулярную массу межузлового участка** определяли, используя уравнение Флори – Ренера [18].

В табл. 1 представлена рецептура резиновых смесей, используемых в нашем исследовании.

Рецептура резиновой смеси

Таблица 1

Ингредиент (техническая документация)	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	Смесь 1	Смесь 2
СКИ-3 (ГОСТ 14925-79 с изм. 1-8)	100	100
Сера (ГОСТ 127.1–93)	1	1
Альтакс (ГОСТ 3087–75)	0,6	0,6
ДФГ (ГОСТ 40–80)	3	3
Стеариновая кислота (ГОСТ 9419–78)	2	2
Оксид цинка (ГОСТ 10262–73)	5	5
БС-120 (ГОСТ 18307–78)	50	–
АДК (ТУ 38.21.40-002-91011908-2023)	–	50

### Обсуждение результатов

Замена белой сажи на промышленный аморфный диоксид кремния в рецептуре резин на основе СКИ позволяет снизить себестоимость готовых изделий, наряду с рациональным решением экологических проблем [19, 20].

Перспективность этого похода основана на сравнении химического и фазового состава АДК и БС [21]. Введение АДК проводили непосредственно при изготовлении резиновой смеси, и его применение не осложняет процесс смешения компонентов.

В табл. 2 представлены характеристики исследованного нами силикатного наполнителя [21].

Состав аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи

Таблица 2

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
Углерод (С)	4,64
Сера (S)	0,26
Окись железа (FeO)	0,20
Диоксид кремния	94,9

То есть, в отличие от БС-120, АДК содержит заметное количество углерода (см. табл. 2), что может оказать влияние [15] на свойства и химическое сопротивление резин. Кроме того, в его составе имеется сера, которая может дополнительно влиять на скорость вулканизации, эксплуатационные характеристики и густоту пространственной сетки резин [22].

Анализ устойчивости в стандартных агрессивных средах (рис. 1–3) показывает, что замена белой сажи на диоксид кремния позволяет значительно снизить (практически в 1,5–2 раза) степень набухания резин на основе каучука СКИ-3. Вероятно, имеет место рост межфазных взаимодействий каучука с наполнителем, возможно, из-за наличия силанольных групп на поверхности АДК [23]. Свой вклад вносит и размер частиц силикатных наполнителей, а также их пористость.

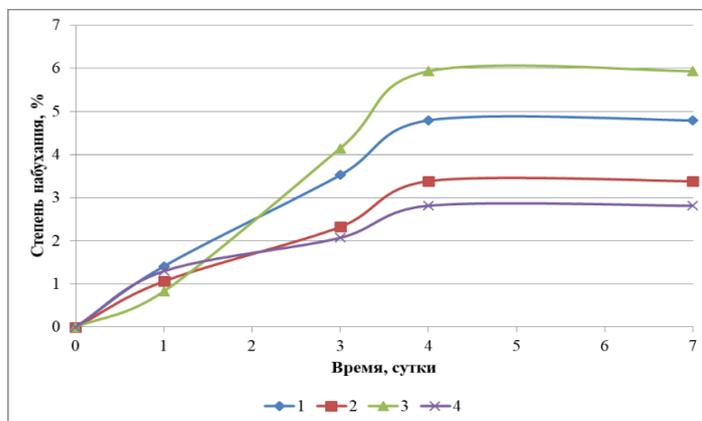


Рис. 1. Степень набухания резин в воде до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1,3 – с БС-120; 2,4 – с АДК)

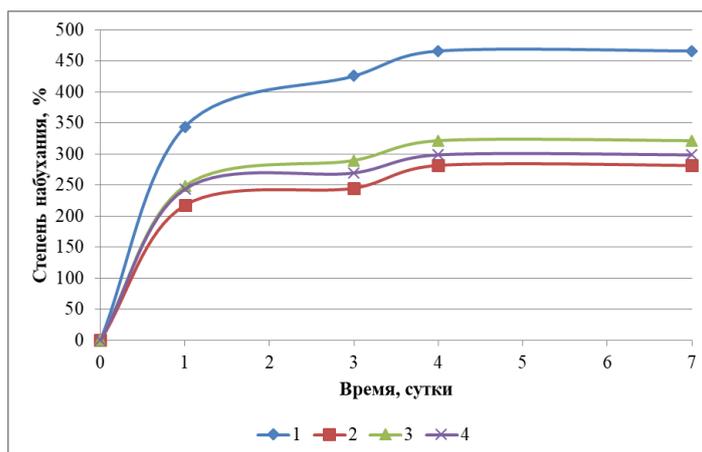


Рис. 2. Степень набухания резин в толуоле до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1, 3 – с БС-120; 2, 4 – с АДК)

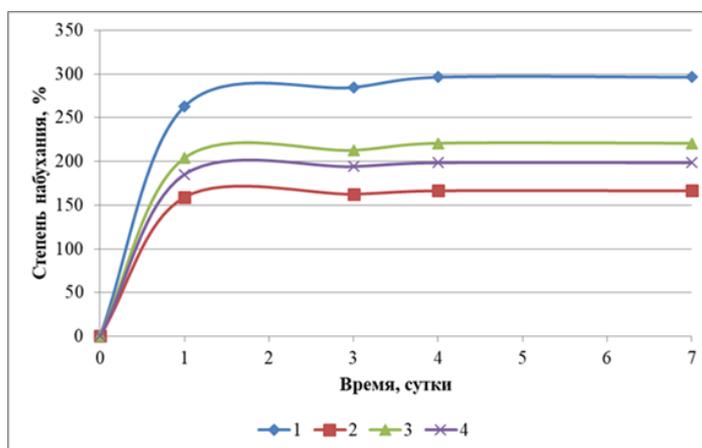


Рис. 3. Степень набухания резин в бензине до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1, 3 – с БС-120; 2, 4 – с АДК)

Этот имеет место во всех исследованных жидкостях, причем наименьшее набухание происходит в воде, а наибольшее в толуоле.

Наиболее важным является уменьшение этого показателя в бензине, так как резины на основе СКИ имеют относительно низкую бензостойкость [24].

Термостарение образцов увеличивает степень набухания во всех исследованных средах, не зависимо от типа применяемого наполнителя (рис. 1–3).

В то же время и после термостарения образцов сохраняется большая устойчивость резин к агрессивным воздействиям при применении АДК из рисовой шелухи, по сравнению с белой сажей.

При этом интересно отметить, что в бензине и толуоле различия в степени набухания резин с БС-120 и АДК уменьшаются после процесса теплового старения, а в воде, напротив, увеличиваются (см. рис. 1–3). Возможно, это связано с разным размером молекул этих агрессивных жидкостей [25].

Рост устойчивости к агрессивным средам мы связываем с некоторым увеличением плотности пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния (с  $1,20 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> до  $1,31 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, соответственно).

Известно, что вулканизация ускоряется в щелочной среде, а АДК имеет рН водной вытяжки 9,97 [25], поэтому, наполнитель на основе рисовой шелухи может влиять на формирование поперечных связей резин. Кроме того, роль активаторов серной вулканизации [26] могут играть оксиды некоторых металлов, а АДК содержит окись железа (табл. 2).

На рис. 1–3 показаны значения степени набухания в воде, бензине и толуоле до и после термостарения образцов, содержащих белую сажу (БС-120) и аморфный диоксид кремния (АДК) в качестве наполнителей.

### Заключение

Замена белой сажи на аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи позволяет существенно повысить устойчивость резин на основе изопренового каучука к набуханию в стандартных средах, особенно в бензине. Большая стойкость СКИ к агрессивным воздействиям при применении диоксида кремния из рисовой шелухи сохраняется также после термостарения. Этот эффект может быть обусловлен некоторым увеличением плотности пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния, за счет ускорения процесса вулканизации в щелочной среде, а также ростом межфазных взаимодействием. Таким образом наполнитель, полученный на основе шелухи риса, может успешно использоваться в резино-технических изделиях, для которых важными показателями являются водо- и бензостойкость.

### Список литературы

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 500 с.
2. Сугоняко Д.В., Зенитова Л.А. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 94. EDN: TOUAXX
3. Chaudhary D., Jollands M., Cser F. // Silicon Chemistry. 2002. No. 1. P. 281. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80
4. Cardona-Uribe N., Arenas-Echeverri C. et al. // Materials Science and Engineering. 2018. V. 17, No. 1. P. 127. DOI: 10.18273/revuin.v17n1-2018012
5. Kumar S., Kant K., Mer S. et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2019. V. 8. P. 2070. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.021
6. Sawsan D., Shubbar A. // Journal of University of Babylon, Engineering Sciences. 2018. V. 26, No. 4. P. 307.
7. Готлиб Е.М., Зенитова Л.А., Валеева А.Р. и др. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 66, № 6. С. 43. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-6-43
8. Sveshnikova E.S. // International Polymer Science and Technology. 2009. V. 36, No. 5. P. 15. DOI: 10.1177/0307174X0903600505
9. Crespo E. // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2008. V. 27, No. 3. P. 229. DOI: 10.1177/0731684407079479

10. Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 2. С. 114. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6692
11. Rozman H.D., Yeo Y.S., Tay G.S. et al. // Polym. Test. 2003. V. 22. P. 617. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00165
12. Arjmandi R. // International Journal of Polymer Science. 2015. V. 5. P. 1. DOI: 10.1155/2015/501471
13. Majeed K., Hassan A., Bakar A.A. // Journal of Plastic Film and Sheeting. 2014. V. 30, No 2. P. 120. DOI: 10.1177/8756087913494083
14. Эластомерный композит, армированный диоксидом кремния, и продукты, содержащие эластомерный композит: пат. RU 2690260 С1; опубл. 31.05.2019.
15. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А. и др. // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 156. DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164
16. Arayaprane W., Na N. // Journal of Applied Polymer Science. 2005. No. 98 (1). P. 34. DOI: 10.1002/app.21004
17. Мохнаткина Е.Г., Вольфсон С.И., Портной Ц.Б. и др. // Каучук и резина. 2004. № 2. С. 16.
18. Юловская В.Д., Шершнев В.А. Сетчатые эластомеры. М.: МГУ, 201916.
19. Нгуен М.Х. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение: дис. ... канд. ист. наук: 05.17.08: защищена 29.05.18: Томск, 2018. 190 с.
20. Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 2. С. 114. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6692
21. Козубов М.П., Хохлов Е.В., Исламова Г.Г., Готлиб Е.М., Габдулхаев К.Р. // Материалы V Всероссийской науч.-практ. конф.. 2023. С. 86. EDN: QOHQJ
22. Вольфсон С.И., Казаков Ю.М., Сабиров Р.К. и др. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 22. EDN: TABWEX
23. Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M. et al. // Polym. Compos. 2016. V. 39. P. 274. DOI: 10.1002/pc.23927
24. Rahmaniar L.A, Tri Susanto L.B // 13th Joint Conference on Chemistry (13th JCC) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. P. 509. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/
25. Селяев В.П., Низина Т.А. // Защитные Композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: материалы I междунар. науч.-практ. конф. 2001. С. 39.
26. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Панасенко А.Е. и др. // Химия растительного сырья. 2021. № 1. С. 327. DOI: 10.14258/jcprgm.2021017521

**Готлиб Елена Михайловна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: egotlib@yandex.ru.

**Козубов Максим Петрович** – учредитель, ООО «МАК-1», Владимир, Россия. E-mail: keemaks@gmail.com.

**Хохлов Евгений Владимирович** – управляющий, ООО «МАК-1», Владимир, Россия. E-mail: evgeniyx@gmail.com.

**Габдулхаев Камиль Радикович** – аспирант первого года обучения кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: 19gkraikido99@mail.ru.

**Хакимуллин Юрий Нуриевич** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химии и технологии переработки эластомеров» и кафедры «Медицинской инженерии», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: hakim123@rambler.ru.

*Статья поступила в редакцию 17 мая 2024 г.  
The article was submitted 17 May 2024.*

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3-ГИДРОКСИ-6-ФТОРПИРАЗИН-2-КАРБОКСАМИДА (ФАВИПИРАВИРА) С АРИНАМИ

**В.В. Завьялова<sup>1</sup>, Н.В. Словеснова<sup>1,2</sup>, В.Е. Петрова<sup>2</sup>, А.Ю. Петров<sup>1,2</sup>, С.Е. Ватолина<sup>2</sup>, А.П. Криночкин<sup>2,3</sup>, И.С. Ковалев<sup>2</sup>, О.В. Шабунина<sup>4</sup>, Д.С. Копчук<sup>2,3</sup>, Г.В. Зырянов<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория «Сириус», Россия

✉ g.v.zyrianov@urfu.ru

**Аннотация.** 3-Гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (фавипиравир) был одним из препаратов, рекомендованных для терапии COVID-19. Как и для других лекарственных препаратов, для фавипиравира актуальным является вопрос утилизации лекарственных субстанций с истекшим сроком годности. В рамках данной статьи нами исследован способ возможной химической утилизации фавипиравира путем его взаимодействия с аринами (1,2-дегидробензолами) с образованием практически ценных изохинолинов.

**Ключевые слова:** COVID-19, 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид, фавипиравир, утилизация, арины, 3-фторизохинолин-1-карбоксамид.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках Мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.)

**Для цитирования:** О взаимодействии 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (фавипиравира) с аринами / В.В. Завьялова, Н.В. Словеснова, В.Е. Петрова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 127–132. DOI: 10.14529/chem240412

Original article  
DOI: 10.14529/chem240412

## ON THE INTERACTION OF 6-FLUORO-3-HYDROXYPYRAZINE-2-CARBOXAMIDE (FAVIPIRAVIR) WITH ARYNES

**V.V. Zavyalova<sup>1</sup>, N.V. Slovesnova<sup>1,2</sup>, V.E. Petrova<sup>2</sup>, A.Yu. Petrov<sup>1,2</sup>, S.E. Vatolina<sup>2</sup>, A.P. Krinochkin<sup>2,3</sup>, I.S. Kovalev<sup>2</sup>, O.V. Shabunina<sup>4</sup>, D.S. Kopychuk<sup>2,3</sup>, G.V. Zyryanov<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>4</sup> Sirius University of Science and Technology, Sirius Federal Territory, Russia

✉ g.v.zyrianov@urfu.ru

**Abstract.** 6-Fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide (favipiravir) was one of the drugs recommended for the treatment of COVID-19. As with other drugs, the issue of disposal of expired medicinal substances is relevant for favipiravir. In the present study we investigated a method for possible chemical utilization of favipiravir by its reaction with arynes (1,2-dehydrobenzenes) to form isoquinolines, usable in practice.

© Завьялова В.В., Словеснова Н.В., Петрова В.Е., Петров А.Ю., Ватолина С.Е., Криночкин А.П., Ковалев И.С., Шабунина О.В., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., 2024.

**Keywords:** COVID-19, 6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide, favipiravir, utilization, arynes, 3-fluoroisoquinoline-1-carboxamide

**Acknowledgments.** The work was carried out within the framework of the Megagrant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2022-1118 dated June 29, 2022).

**For citation:** Zavyalova V.V., Slovesnova N.V., Petrova V.E., Petrov A.Yu., Vatolina S.E., Krinochkin A.P., Kovalev I.S., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. On the interaction of 6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide (favipiravir) with arynes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):127–132. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240412

## Введение

Развитие фармацевтической промышленности приводит к появлению новых лекарственных препаратов на рынке. Вместе с тем чрезвычайно остро встает вопрос эффективной утилизации неиспользованных препаратов, например, путем их возврата в оборот [1, 2] или уничтожения/захоронения препаратов с истекшим сроком годности [3]. Последнее осложнено как этическими аспектами, так и местными или национальными законодательными актами. Например, большинство респондентов выбрасывают неиспользуемые лекарственные препараты [4], а в РФ лишь с 2023 года действует единый оператор, ответственный за сбор и уничтожение лекарственных препаратов [5]. Наиболее рациональным способом утилизации лекарственных препаратов можно рассматривать их возможное использование в качестве синтонов для получения биоактивных веществ. В рамках настоящей работы нами проведено исследование одного из таких подходов на примере 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (препарат фавипиравир), рекомендованного для терапии COVID-19 на начальном этапе пандемии [6–10]. Известно, что пиразины способны вступать во внутримолекулярные реакции Дильса – Альдера с ацетиленовыми фрагментами в боковой цепи с образованием аннелированных пиридинов [11–13]. В ряде случаев взаимодействие с диенофилами приводит к достройке дополнительных гетероциклов к пиразиновому циклу, не вызывая его трансформации. Например, испанскими авторами описано межмолекулярное взаимодействие бис(дибромметил)пиразина с енаминами и алкинами в присутствии иодида натрия в условиях микроволнового облучения с образованием замещенных хиноксалинов с приемлемыми выходами. Взаимодействие протекает через *in situ* образование высокорекреационного *o*-хинидометана [14]. 5-(Алкил/ариламино)-6-хлорпиразин-2,3-дикарбонитрилы взаимодействовали с фенилацетиленом с образованием пирроло[2,3-*b*]пиразинов – продуктов синтеза индолы по Лароку [15]. Бис-*O*-триметилсилиловый эфир 2-фенил-2*H*-пирроло[3,4-*b*]пиразина в реакции с метилакрилатом давал хиноксалин с выходом до 38 % [16]. Описано несколько случаев реакций циклоприсоединения с участием хиноксалинов. Так, имеются примеры процессов межмолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения хиноксалинов с нитриллиминами [17] или кетеном [18], а также один случай внутримолекулярного циклоприсоединения в 1-(4-хлорфенил)-2-[3-(4-хлорфенил)хиноксалин-2(1*H*)-илиден]этаноне под действием оксалилхлорида с образованием пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2-диона [19]. Описаны два примера взаимодействия пиразинов с аринами. В одном случае метил 3-(аминотриметилсилил)пиразин-2-карбоксилат образовывал пиразино[2,3-*b*]хинолин-10(5*H*)-он при взаимодействии с 1,2-дегидробензолом [20]. Во втором случае китайскими авторами опубликовано Cu-катализируемое взаимодействие аринов с иодозамещенными пиразинами и хиноксалинами, а также с другими азаетероциклами, с образованием соответствующих 2-иодгетеробиариллов [21].

В рамках настоящей работы нами в рамках поиска возможных путей химической утилизации 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (фавипиравира) было исследовано его взаимодействие с двумя аринами, генерированными *in situ* из антраниловой и 2-амино-4,5-дифторбензойной кислот.

## Экспериментальная часть

Субстанция исходного 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (**3**) получена путем экстракции из таблеток Ареплививир®, серия 121121, годен до 01.2024, производитель «Промомед». Наибольший выход действующего вещества (74,75 %) был найден для способов с использованием этилацетата или этанола (50 мл) в качестве экстрагентов.

**Взаимодействие 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (3) с аринами.** В 40 мл сухого толуола было суспендировано 75 мг (0,48 ммоль) соединения **1**, к суспензии было добавлено 0,24 мл (1,44 ммоль) изоамилнитрита. Полученную смесь перемешивали при кипячении в атмосфере аргона и по каплям в течение 30 мин добавляли раствор соответствующей антралиловой кислоты (1,44 ммоль) в 15 мл сухого 1,4-диоксана. После этого смесь кипятили в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, промывали 3 М водным раствором NaOH (3 × 50 мл), органический слой был высушен над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отфильтрован, растворители были отогнаны при пониженном давлении.

**3-Фторизохинолин-1-карбоксамид (4б).** Продукт был выделен колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – CHCl<sub>3</sub>, затем смесь этилацетат/CHCl<sub>3</sub> (9:1) Аналитический образец продукта был получен перекристаллизацией из MeCN. R<sub>f</sub> 0,6. 22 мг (24 %). T<sub>пл</sub> = 165–167 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>, м. д., J/Гц): 5,78 (уш. с, 1H, NH<sub>2</sub>); 7,44–7,46 и 7,83–7,86 (оба м, 1H, H-5 и H-8 (изохинолин)); 7,61–7,65 и 7,71–7,74 (оба м, 1H, H-6 и H-7 (изохинолин)); 7,77–7,86 (уш. с, 1H, NH<sub>2</sub>), 9,54–9,57 (м, 1H, H-4 (изохинолин)). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (564 МГц, CDCl<sub>3</sub>, м. д.): –78,69 (с, 1F). MS ESI: m/z (I, %): 191,06 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 192,07 (10,8) [M+H+1]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 63,29; H 3,58; N 14,90. Вычислено, %: C 63,16; H 3,71; N 14,73.

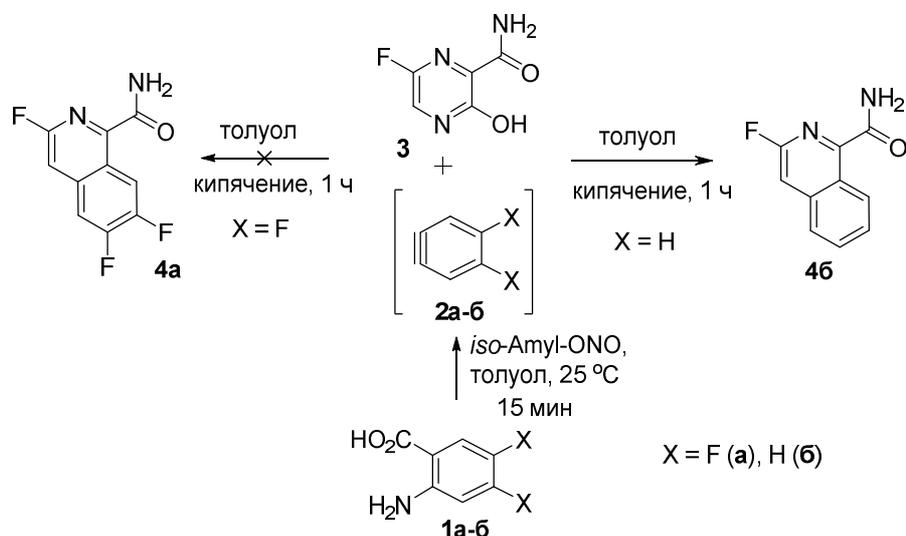
**Спектры ЯМР** регистрировали при комнатной температуре на Bruker Avance-600, 298 К, разрешение ±0,01 м. д., внутренний стандарт TMS.

### Обсуждение результатов

Таким образом, примеров взаимодействия пиразинов с аринами, приводящих к образованию продуктов трансформации пиразинового цикла, до настоящего времени в литературе описано не было. С другой стороны, аннелирование фрагментов карбо- и гетероциклов к пиразинам в результате реакций с другими диенофилами приводит к образованию перспективных структур, что, по нашему мнению, может быть успешно применено для модификации 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид **3**.

Исходный субстрат был получен путем экстракции из таблеток Фавипиравир®. Наибольший выход действующего вещества (74,75 %) был найден для способов с использованием этилацетата или этанола (50 мл) в качестве экстрагентов.

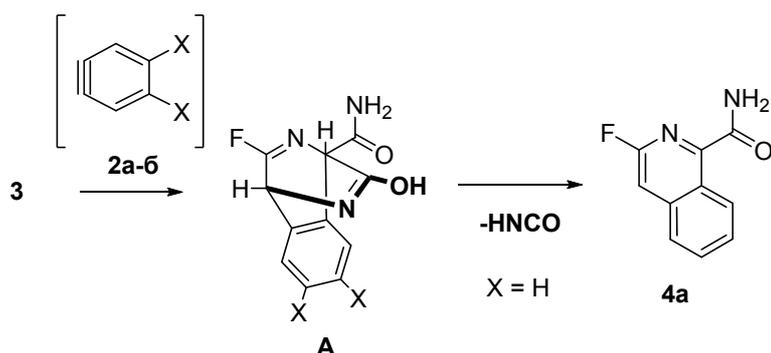
Далее было изучено взаимодействие соединения **3** с аринами, генерированными *in situ* из 2-амино-4,5-дифторбензойной и антралиловой кислот по ранее описанным методам [23–25], а именно путем добавления раствора соответствующей кислоты к суспензии исходного пиразина толуоле в присутствии *изо*-амилнитрита при нагревании. При использовании *о*-дифторарина **2а**, генерированного из 2-амино-4,5-дифторбензойной кислоты, наблюдалось интенсивное осмоление реакционной массы и ожидаемый изохинолин **4а** выделен не был, что в принципе согласуется с имеющимися у нас данными по изучению трансформаций 1,2,4-триазинов с аринами, когда для галогенаринов взаимодействие осложнялось протеканием «неариновых» трансформаций [22–24].



При взаимодействии соединения **1** с 1,2-дегидробензолом **26** с выходом 40 % был получен продукт **4a**, строение которого как 3-фторизохинолин-1-карбоксамида было доказано на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , масс-спектрометрии, а также данных элементного анализа.

Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы протонов вновь образованной хинолиновой системы в виде мультиплетов в области 7,44–7,86 м. д., сигнал протона вновь образованного пиридинового фрагмента в виде мультиплета в области 9,54–9,57, а также сигналы протонов амидной группы в виде двух уширенных синглетов. В масс-спектре фиксируется пик молекулярного иона.

Образование изохинолина **4a** можно объяснить, исходя из ранее полученных нами результатов. Так, на первом этапе имеет место циклоприсоединение арина к пиразину с образованием интермедиата **A**, который, в случае  $\text{X} = \text{H}$ , стабилизируется путем отщепления изоциановой кислоты и образует целевой изохинолин **4a**.



Можно отметить высокую хемоселективность процесса в данном случае в отличие от реакции с *o*-дифторарином. Так, несмотря на наличие фрагмента первичного амида в исходном пиразине **3** и конечном изохинолине **4a**, нами не фиксировалось образования продуктов нитрозирования, например, по атому азота фрагмента амида действием  $\text{NO}^+$ , образующегося из амилнитрита *in situ*. Следует упомянуть, что ранее нами в 1,2,4-триазилах наблюдались, наряду с ариновыми трансформациями, некоторые побочные процессы с участием функциональных групп азинового каркаса. Например, в случае взаимодействия 3-(2-пиридил)-замещенных 5-фенацил-1,2,4-триазинов с 1,2-дегидробензолом нами фиксировалось образование 1-(2-пиридил)изохинолин-3-карбонитрилов как продуктов *C*-нитрозирования фрагмента фенацила и реакции по типу Богера между 1,2,4-триазином и данным диенофилом [25].

Синтезированный в рамках данной статьи изохинолин **4a** является перспективным синтоном, например, он может быть использован для получения недавно описанного лекарственного кандидата для терапии гепатита С [26].

### Заключение

Таким образом, в рамках настоящей статьи нами был предложен один из способов химической утилизации 3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамида (фавипиравира) **3** посредством его взаимодействия с 1,2-дегидробензолом, генерированным *in situ* из антралиновой кислоты. Реакция протекает в течение короткого времени и с выходом 40 % приводит к образованию 3-фторизохинолин-1-карбоксамида **3**, который является ценным прекурсором, в частности, он может быть использован для синтеза препаратов для лечения гепатита С. Структура полученного продукта была однозначно доказана с использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , а также данных элементного анализа и масс-спектрометрии. В результате взаимодействия **3** с *o*-дифторарином, генерированным из 2-амино-4,5-дифторбензойной кислоты, образования целевого изохинолина не фиксировалось, возможно, из-за интенсивного осмоления реакционной массы вследствие протекания побочных трансформаций. Изучение применимости других антралиновых кислот продолжается.

Список источников

1. *Pomerantz J.M.* // *Med. Gen. Med.* 2004. V. 6, Iss. 2. P. 4. PMID: 15266231
2. *Connelly D.* // *The Pharmaceutical Journal.* 2018. V. 301, Iss. 7915. P. 20. DOI: 10.1211/PJ.2018.20205091.
3. *Faez A.* // *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 2020. V. 17, Iss. 3. Article № 787. DOI: 10.3390/ijerph17030787
4. *Sonowal S., Desai C., Kapadia J.D. et al.* // *J. Basic. Clin. Pharm.* 2017. V. 8, Iss. 1. P. 4. DOI: 10.4103/0976-0105.195079
5. Письмо Минздрава РФ (Минздрав РФ) № 25–4/9317 от 20.09.2023.
6. *Матвеев А.В., Киселёв Ю.Ю., Сычёв Д.А.* // *Качественная клиническая практика.* 2020. № S4. С. 106.
7. *Hassaniyazad M., Bazram A., Hassanipour S. et al.* // *Trials.* 2020. V. 21, Iss. 1. P. 886. DOI: 10.1186/s13063-020-04747-8.
8. *Hashemian S.M., Khoundabi B., Velayati A.A. et al.* // *Int. Immunopharmacol.* 2022. V. 102. P. 107693. DOI: 10.1016/j.intimp.2021.107693
9. *Mutair A.A., Shamou J., Alhumaid S. et al.* // *Journal of Infection and Public Health.* 2022. V. 15, Iss. 4. P. 389. DOI: 10.1016/j.jiph.2022.01.013
10. *Bosaeed M., Alharbi A., Mahmoud E. et al.* // *Clin. Microbiol. Infect.* 2022. V. 28, Iss. 4. P. 602. DOI: 10.1016/j.cmi.2021.12.026
11. *Haidar N., van der Plas H.C.* // *Tetrahedron.* 1990. V. 46, Iss. 10. P. 3641. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)81533-7
12. *Brach N., Popek L., Truong M. et al.* // *Organic Letters.* 2024. DOI: 10.1021/acs.orglett.3c03052ff.fhal-04262921f
13. *Geurtsen B., de Bie D.A., van der Plas H.C.* // *Tetrahedron.* 1989. V. 45, Iss. 20. P. 6519. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)89528-4
14. *Díaz-Ortiz A., de la Hoz A., Moreno A. et al.* // *Synlett.* 2002. V. 12. P. 2037. DOI: 10.1055/s-2002-35593.
15. *Keivanloo A., Bakherad M., Nasr-Isfahani H. et al.* // *Tetrahedron Letters.* 2012. V. 53. P. 3126. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.04.016
16. *Troll T., Schmid K.* // *Journal of Heterocyclic Chemistry.* 1986. P. 1641. DOI: 10.1002/jhet.5570230607
17. *Lauria A., Guarcello A., Macaluso G.* // *Tetrahedron Letters.* 2009. V. 50, Iss. 52. P. 7333. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.10.062.
18. *Nakahara K., Yamaguchi K., Yoshitake Y.* // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin.* 2009. V. 57. Is. 8. P. 846. DOI: 10.1248/cpb.57.846
19. *Silaichev P.S., Kryuchkova M.A., Maslivets A.N.* // *Russian Journal of Organic Chemistry.* 2009. V.45, Iss. 11. P. 1730. DOI: 10.1134/S1070428009110293.
20. *Khanapure S.P., Bhawal B.M., Biehl E.R.* // *Heterocycles.* 1991. V. 32. P. 1773
21. *Cao W.-X., Zhu L., He Y. et al.* // *Angewandte Chemie International Edition.* 2023. V. 62, Iss. 39. Article № e202305146. DOI: 10.1002/anie.202305146.
22. *Nikonov I.L., Kopchuk D.S., Kovalev I.S. et al.* // *Tetrahedron Letters.* 2013. V. 54. P. 6427. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.09.042
23. *Kopchuk D.S., Nikonov I.L., Khasanov A.F. et al.* // *Organic and Biomolecular Chemistry.* 2018. V. 16. P. 5119. DOI: 10.1039/C8OB00847G
24. *Moseev T.D., Varaksin M.V., Lavrinchenko I.A. et al.* // *Tetrahedron.* 2020. V. 76, Iss. 18. Article № 131147. DOI: 10.1016/j.tet.2020.131147
25. *Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Khasanov A.F. et al.* // *Synlett.* 2018. V. 29. P. 483. DOI: 10.1055/s-0036-1590961
26. *Laurent D.R.S., Serrano-Wu M.H., Belema M. et al.* // *J. Med. Chem.* 2014. V. 57. P. 1976. DOI: 10.1021/jm301796k

**Завьялова Валерия Вадимовна** – студент 4 курса фармацевтического факультета, фармацевт, Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: lera.zevyalova.199@gmail.com

**Словеснова Наталья Валерьевна** – ассистент кафедры фармации, Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: saarge@mail.ru

**Петрова Виктория Евгеньевна** – лаборант-исследователь Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: viktorija.petrova@urfu.ru

**Петров Александр Юрьевич** – доктор фармацевтических наук, профессор кафедры фармации, Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ, Екатеринбург, Россия; химик-аналитик Циклотронного центра ядерной медицины ФТИ УрФУ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: uniitmp@yandex.ru

**Ватолina Светлана Евгеньевна** – лаборант-исследователь Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: svetlana.vatolina@urfu.me

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

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

**Шабунина Ольга Владимировна** – кандидат химических наук, доцент Научного центра трансляционной медицины, Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория «Сириус», Россия. E-mail: shabunina.ov@talantiuspeh.ru

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

**Зырянов Григорий Васильевич** – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург Россия; профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 15 мая 2024 г.  
The article was submitted 15 May 2024.*

## СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО РАНЕЕ S-АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА 11H-ИНДЕНО[1,2-*b*]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА

**А.В. Рыбакова<sup>✉</sup>, А.В. Ейник**

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

**Аннотация.** Известно, что некоторые производные инденохиноксалина проявляют себя как биологически активные соединения. О синтезе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она известно примерно с 1910 г, и с тех пор имеется немало сведений об одном наиболее практически значимом его производном – тиосемикарбазоне индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Последний был исследован нами в реакции с бромистым аллилом в среде ДМФА-КОН-Н<sub>2</sub>O при комнатной температуре, что вызывает большой интерес с точки зрения возможности получения S-производных тиосемикарбазона индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она, сведения о которых в литературе отсутствуют. Этот факт объясняется тем, что тиосемикарбазон инденохиноксалина ранее изучен в основном в реакциях с бифункциональными соединениями, которые сопровождаются процессом молекулярной циклизации и, минуя S-замещенные продукты, сразу приводят к синтезу (индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин)тиазольных систем. Так, впервые полученный нами S-аллилтиосемикарбазон 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он в результате дальнейшей электрофильной гетероциклизации под действием галогенов был превращен в галогениды 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден-гидразин-4-(иодметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H галогенидов индено[1,2-*b*]хиноксалиниден-гидразин-4-(галогенметил)-1,3-тиазолия наблюдаются сигналы протонов SCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>X групп (X=I, Br) в области 3,60–4,24 м. д., сигналы протонов –NH- и =N<sup>+</sup>H- групп при 9,69–10,47 м. д. и мультиплеты ароматических протонов гетероциклического фрагмента – при 7,73–7,76; 7,83–7,84; 7,89–7,91; 7,97–7,99; 8,18–8,20; 8,20–8,22; 8,30–8,32 м. д. Однопротонный сигнал =CHN<sup>+</sup>- группы в случае трииодида образует сигнал при 5,83 м. д., тогда как в случае трибромида аналогичный сигнал протона проявляется при 6,05 м. д.

**Ключевые слова:** 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он, тиосемикарбазон индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она, бромистый аллил, гетероциклизация

**Для цитирования:** Рыбакова А.В., Ейник А.В. Синтез и гетероциклизация неизвестного ранее S-аллилтиосемикарбазона 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 133–143. DOI: 10.14529/chem240413

Original article  
DOI: 10.14529/chem240413

## SYNTHESIS AND HETEROCYCLIZATION OF A PREVIOUSLY UNKNOWN S-ALLYLTHIOSEMICARBAZONE OF 11H-INDENO[1,2-*b*]QUINOXALINE-11-ONE

**A. V. Rybakova<sup>✉</sup>, A. V. Eynik**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> rybakovaav@susu.ru

**Abstract.** It is known that some derivatives of indenoquinoxaline prove to be biologically active compounds. Synthesis of 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one has been known since about 1910, and since then considerable information has been accumulated about one of its most practically significant derivatives: thiosemicarbazone of indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one. We studied the latter in the reaction with allyl bromide in a DMF-KOH-H<sub>2</sub>O medium at room temperature, which is of great interest from the point of

view of obtaining S-derivatives of thiosemicarbazone of indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one, information about which is not available in the literature. This is explained by the fact that thiosemicarbazone of indenoquinoxaline has been previously studied mainly in reactions with bifunctional compounds, which are accompanied by molecular cyclization and, bypassing the S-substituted products, immediately lead to synthesis of (indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-ylidene)hydrazine(thiazole) systems. Thus, the S-allylthiosemicarbazone of 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one obtained by us for the first time as a result of further electrophilic heterocyclization under the action of halogens has been converted into halides of 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-ylidene-hydrazine-4-(iodomethyl)-4,5-dihydro-1,3-thiazolium. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of indeno[1,2-*b*]quinoxalinylidenehydrazine-4-(halomethyl)-1,3-thiazolium halides, the signals of the protons of the SCH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>X groups (X=I, Br) are observed in the region of 3.60–4.24 ppm, the signals of the protons of the –NH– and =N<sup>+</sup>H– groups are at 9.69–10.47 ppm and multiplets of the aromatic protons of the heterocyclic fragment are observed at 7.73–7.76; 7.83–7.84; 7.89–7.91; 7.97–7.99; 8.18–8.20; 8.20–8.22; 8.30–8.32 ppm. The single-proton signal of the =CHN<sup>+</sup>– group in the case of triiodide forms a signal at 5.83 ppm, whereas in the case of tribromide a similar proton signal appears at 6.05 ppm.

**Keywords:** 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxaline-11-one, thiosemicarbazone of indeno[1,2-*b*]quinoxaline-11-one, allyl bromide, heterocyclization

**For citation:** Rybakova A.V., Eynik A.V. Synthesis and heterocyclization of a previously unknown S-allylthiosemicarbazone of 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxaline-11-one. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):133–143. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240413

## Введение

Производные хиноксалина имеют довольно широкий спектр полезных свойств, таких как: антибактериальные (производные хиноксалин-1,4-диоксида применяются в медицине и ветеринарии в качестве антибактериальных агентов для лечения тяжелых форм инфекционных заболеваний [1]), противораковые (производные 2-(1-алкилбензимидазол-2-ил)хиноксалинов были использованы в разработке многоцелевых подходов к ингибированию клеток рака шейки матки *in vitro* для создания новых терапевтических целевых агентов [2]) и противогрибковые (проявляют активность в отношении фитопатогенных грибов [1]).

Кроме того, различные антибиотики, такие как эхиномицин, левомицин и актинолеутин, содержат хиноксалиновые циклы в структуре активного соединения, и используются для подавления грамположительных бактерий [3]. Механизм действия хиноксалинов принципиально отличается от других антимикробных лекарственных средств. Хиноксалины характеризуются высокой реакционной активностью и способностью активировать в организме в анаэробных условиях свободнорадикальные процессы. Бактерицидное действие хиноксалинов обусловлено повреждением ДНК микробной клетки, нарушением процесса ее деления и развитием необратимых структурных изменений в ядре и цитоплазме [4]. Некоторые производные инденохиноксалина проявляют себя как ингибиторы N-концевой киназы [5].

Первые упоминания о реакции *o*-фенилендиамина (**1**) с нингидрином (**2**), приводящей к синтезу 11*H*-индено-[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она (**3**) встречаются в работе [6]. При этом соединение **3** было получено в разбавленной уксусной кислоте при 120°C с выходом 77 %. Аналогичным способом, но в этаноле, был получен 2,3,8-тризамещенный 11*H*-индено-[1,2-*b*]-хиноксалин-11-он с выходом в 83 % [6] и 3,4,5-тризамещенные 11*H*-индено-[1,2-*b*]-хиноксалин-11-оны с выходами 35–90 % [7].

При проведении реакции конденсации нингидрина с *o*-фенилендиамином и его нитропроизводным в смеси этанола и ледяной уксусной кислоты при кипячении в течение 3 ч выход соединения **3** и 4-нитро-11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она составил 87 и 82 % соответственно [8]. Кроме того, соединение **3** можно получить при взаимодействии соединений **1** и **2**, но при комнатной температуре в дистиллированной воде [9] или в этаноле в присутствии ацетата натрия (при этом выход продукта незначительно снижается 79 %) [10], а также при кипячении в течение 1 ч в ТГФ в присутствии HCl [9]. Более подробно влияние растворителя, присутствия катализатора и температуры на реакцию конденсации соединений **1** и **2** описано в современной работе [11].

Кроме того, реакцией *o*-фенилендиамин с 1,2-индандионом в метаноле может быть сначала получен 11H-индено-[1,2-*b*]-хиноксалин, дальнейшее окисление которого бихроматом калия приводит к синтезу соединения **3** [12].

Интересно, что с выходом 55 % можно получить инденохиноксалин-11-он **3** при окислительном дегидрировании 2-инданона и *орто*-фенилендиамин с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя и триэтиламина в качестве катализатора. Однако в ходе реакции наравне с соединением **3** образуется индено[1,2-*b*]хиноксалин с выходом 40 %. При этом увеличение времени реакции не влияет на соотношение продуктов реакции [13].

В литературе также описан метод получения соединения **3** из этилового эфира 3-фенилхиноксалин-2-карбоновой кислоты в две стадии. На первой стадии происходит гидролиз исходного соединения в этаноле в присутствии КОН с образованием 3-фенилхиноксалин-2-карбоновой кислоты с выходом 97 %. На второй стадии по реакции внутримолекулярной циклизации образуется инденохиноксалин **3** с выходом 46 % [14].

Более специфичным способом получения инденохиноксалиновых систем является превращение бензо[ $\alpha$ ]феназин-5,6-дион-7-оксидов при их обработке метанольным гидроксидом калия при 20–25 °С. При этом реакция сопровождается выделением CO<sub>2</sub>, сжатием *орто*-хиноидного кольца, восстановлением *N*-оксидного фрагмента и приводит к синтезу 3,5-дизамещенных индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-онов с выходом 58–83 % [15].

Химические свойства соединения **3** представлены в литературе различными превращениями, в ходе которых тетрациклическая конденсированная система остается устойчивой даже в случае нарушения ароматичности отдельных циклов [6]. Однако, наиболее характеристичными для соединения **3** являются реакции функционализации по карбонильной группе [16]. Например, его конденсация с тиокарбогидразидом [17], метил *N*-(4-ацетилфенил)карбаматом [18], гидроксиламином [19, 20], бензогидразонамдами [21] и др. [11]. Кроме того, описываются реакции синтеза спиро соединений на основе 11H-индено-[1,2-*b*]-хиноксалин-11-она [22].

Аналогично по карбонильной группе протекает реакция конденсации инденохиноксалин-11-она **3** с тиосемикарбазидом (**4**) в смеси этанола и хлороформа при кипячении в течении 8 ч в присутствии безводного сульфата магния. Выход конечного продукта реакции – тиосемикарбазона индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**5**) – составляет 74 % [23].

Данная реакция может так же протекать в этаноле при кипячении в присутствии каталитического количества ледяной уксусной кислоты [24], либо в метаноле в присутствии концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [25].

Для тиосемикарбазона **5** характерными являются реакции комплексообразования с ионами металлов [23, 26, 27]. Однако, наиболее часто встречаются в литературе реакции тиосемикарбазона **5** с бифункциональными соединениями, сопровождающиеся, по-видимому, образованием промежуточных *S*-производных соединения **5**, претерпевающих молекулярную циклизацию [28]. Например, в статье [29] описывается взаимодействие тиосемикарбазона **5** с этилхлорацетатом в кипящем диоксане в присутствии триметиламина, приводящее к образованию 2-(2-(11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин)тиазол-4(5H)-она с выходом 78 %. Так же к аннелированию тиазольного цикла приводит взаимодействие тиосемикарбазона **5** с диметилацетиленидикарбоксилатом в абсолютном метаноле. В этой реакции атом серы атакует тройные связи и образуется тиолактам, последующий аммонолиз сложноэфирной группы приводит к образованию метил-2-(2-(2-(11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразинил)-4-оксотиазол-5(4H)-илиден) ацетата с выходом 86 %. Еще одним примером получения тиазольного кольца является взаимодействие соединения **5** с 3-хлорпентан-2,4-дионом. При этом выделяется 1-(2-(2-(11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразинил)-4-метилтиазол-5-ил)этан-1-он с выходом 79 % [29].

Практически значимым является возможность использования тиосемикарбазона **5** в качестве хемосенсора для быстрого и точного определения содержания ионов F<sup>-</sup> в среде ацетонитрила (предел обнаружения 6 мкм) [30].

### Экспериментальная часть

**Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C** записывали на спектрометрах Bruker DRX-400 (рабочая частота 400 (<sup>1</sup>H) МГц) и AVANCE-500 (рабочая частота 500 (<sup>1</sup>H) и 126 (<sup>13</sup>C) МГц) в DMSO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС (для ядер <sup>1</sup>H) и сигнал растворителя (для ядер <sup>13</sup>C, 39,5 м. д.).

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

**ИК-спектры** соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблечках КВг в области  $4000\text{--}400$   $\text{см}^{-1}$ .

**Масс-спектр** сняты на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra, режим электронной ионизации ЭИ (70 эВ).

**Синтез 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (3).** Раствор 0,899 г (5 ммоль) нингидрина в 50 мл этилового спирта смешивают с 2 мл AcOH и 0,541 г (5 ммоль) *орто*-фенилендиамина. Реакционную смесь нагревают в течение 3 ч. Через 24 ч образовавшийся осадок жёлто-оранжевого цвета отфильтровывают и сушат. Выход 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она составляет 1,077 г (92 %),  $T_{\text{пл}} 218\text{--}220$  °С (Лит.  $214\text{--}216$  °С [11]). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 422, 462, 484, 526, 542, 552, 571, 609, 633, 648, 702, 731, 756, 766, 868, 887, 939, 957, 1005, 1044, 1109, 1123, 1165, 1184, 1199, 1236, 1248, 1308, 1337, 1368, 1396, 1464, 1508, 1549, 1568, 1605, 1616, 1653, 1681, 1709, 1722, 1809, 1844, 1911, 1942, 1977, 3023, 3048, 3069, 3424.

**Синтез тиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (5).** Раствор 0,054 г (0,6 ммоль) тиосемикарбазида в 50 мл метилового спирта смешивают с 0,132 г (0,6 ммоль) 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Реакционную смесь нагревают в течение 5 ч. Через 24 ч образовавшийся осадок жёлтого цвета отфильтровывают и сушат. Выход тиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она составляет 0,148 г (82 %),  $T_{\text{пл}} 265$  °С (Лит.  $263\text{--}265$  °С [29]).

**Синтез S-аллилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (6a).** К раствору 0,408 г (1,3 ммоль) тиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в 10 мл ДМФА добавляют раствор 0,073 г (1,3 ммоль) KOH в 1 мкл воды и 0,11 мл аллилбромида (1,3 ммоль) и перемешивают при комнатной температуре. Через 24 ч реакционную смесь отфильтровывают, к фильтрату добавляют раствор 15 мг хлорида кальция в 100 мл воды. Образовавшийся осадок оранжево-коричневого цвета отфильтровывают и сушат. Выход осадка составляет 0,116 г (25 %),  $T_{\text{с разл}} 190$  °С.

**Синтез S-металлилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (6b).** К раствору 0,408 г (1,3 ммоль) тиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в 30 мл ДМСО добавляют раствор 0,07 г (1,3 ммоль) KOH в 1 мкл воды и 0,13 мл (1,3 ммоль) хлористого металла. Через 24 ч реакционную смесь отфильтровывают, к фильтрату добавляют 70 мл воды. Образующийся осадок оранжевого цвета отфильтровывают и сушат. Выход осадка составляет 0,144 г (30 %),  $T_{\text{пл}} 197$  °С.

**Синтез трииодида 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин-2-амино-4-(иодметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (10a).** К раствору 0,020 г (0,058 ммоль) S-аллилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в 30 мл  $\text{CH}_3\text{Cl}$  приливают раствор 0,030 г  $\text{I}_2$  (0,12 ммоль) в 15 мл  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Через 48 ч растворитель испаряют. Механическим путём коричневый осадок отделяют от красно-коричневого масла. Выход осадка составляет 0,342 г (70 %).  $T_{\text{пл}} 140$  °С.

**Синтез моноиодида 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин-2-амино-4-(иодметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (13a).** 0,300 г (0,36 ммоль) Полученного осадка **7a** растворяют в ацетоне и добавляют 15 мг (0,08 ммоль)  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся осадок красного цвета отфильтровывают и сушат. Выход осадка составляет 0,063 г (30 %).  $T_{\text{пл}} 150$  °С.

**Синтез трибромида 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин-2-амино-4-(бромметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (10b).** К раствору 0,020 г (0,058 ммоль) S-аллилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в 30 мл  $\text{CH}_3\text{Cl}$  добавляют по каплям раствор 0,01 мл  $\text{Br}_2$  (0,12 ммоль) в 10 мл  $\text{CH}_3\text{Cl}$  при внешнем охлаждении льдом. Реакционную смесь оставляют стоять в течение 24 ч при 7 °С. Через 24 ч осадок бурого цвета отфильтровывают и сушат. Выход осадка составляет 0,020 г (53 %).  $T_{\text{с разл}} 135$  °С.

**Синтез монобромида 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин-2-амино-4-(бромметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (13b).** 0,018 г (0,02 ммоль) Трибромида **7b** растворяют в 15 мл ацетона, образующийся осадок серо-коричневого цвета отфильтровывают и сушат. Выход осадка составляет 4 мг (29 %).  $T_{\text{пл}} 160$  °С.



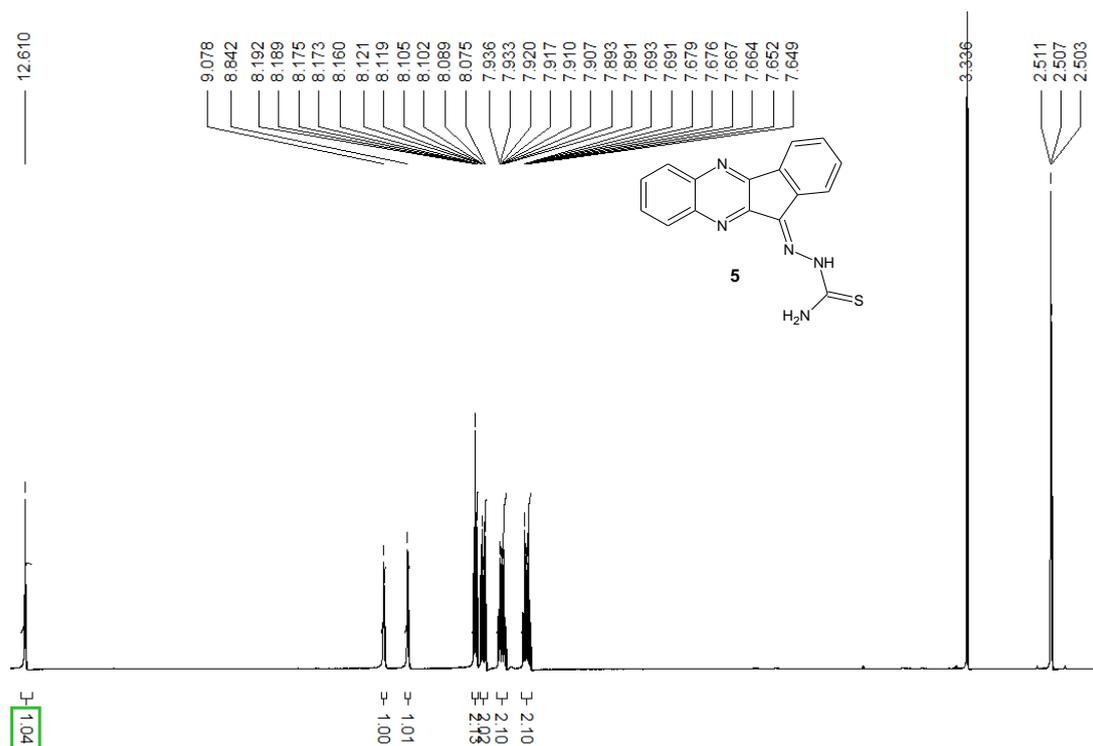
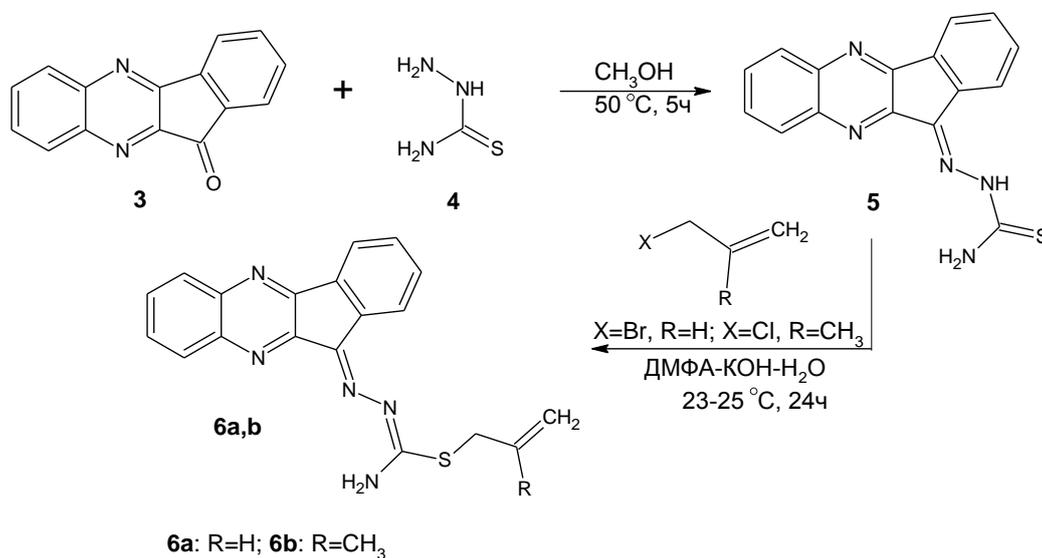


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  тиосемикарбазона 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**5**)

Тиосемикарбазон **5** был исследован в реакции *S*-алкилирования под действием эквимольного количества бромистого аллила и хлористого метилла в системе ДМФА-КОН- $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре. При этом из реакционной смеси были выделены *S*-аллилтиосемикарбазоны 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**6a,b**) с выходом 25 %:



Стоит отметить, что небольшой выход аллилтиосемикарбазонов **6a,b** может быть связан с трудностью выделения продукта реакции из реакционной смеси.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения **6a** наблюдаются сигнал протонов  $\text{SCH}_2$  группы при 3,97 м. д., однопротонные сигналы  $=\text{CH}_2$  группы – при 5,21 и 5,43 м. д. и мультиплет протона  $-\text{CH}=\text{S}$  при 6,03–6,05 м. д. Ароматические протоны гетероциклического фрагмента образуют мультиплеты в характерной для них области слабого поля: 7,64–7,68; 7,82–7,91 и 8,15–8,19 м. д. При 8,90 и 9,06 м. д. проявляются уширенные сигналы, которые, вероятнее всего, можно отнести к протонам амино-группы.

Идентификацию соединения **6b** осуществляли методом масс-спектрометрии (прямой ввод пробы). В масс-спектре (рис. 3) наблюдается сигнал молекулярного иона с  $m/z$  359 с небольшой интенсивностью (38 %).

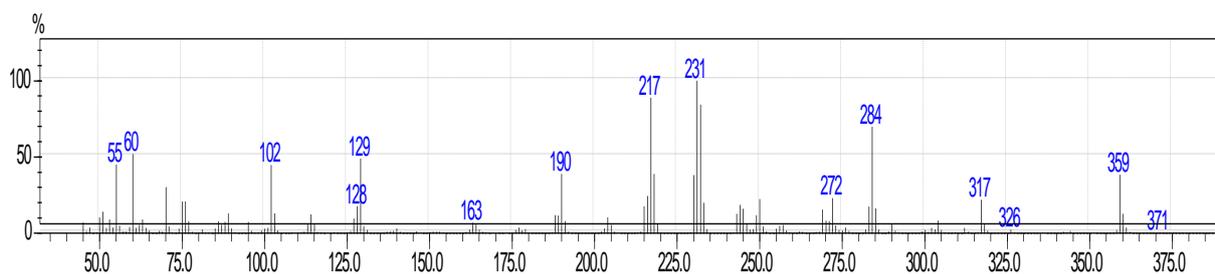
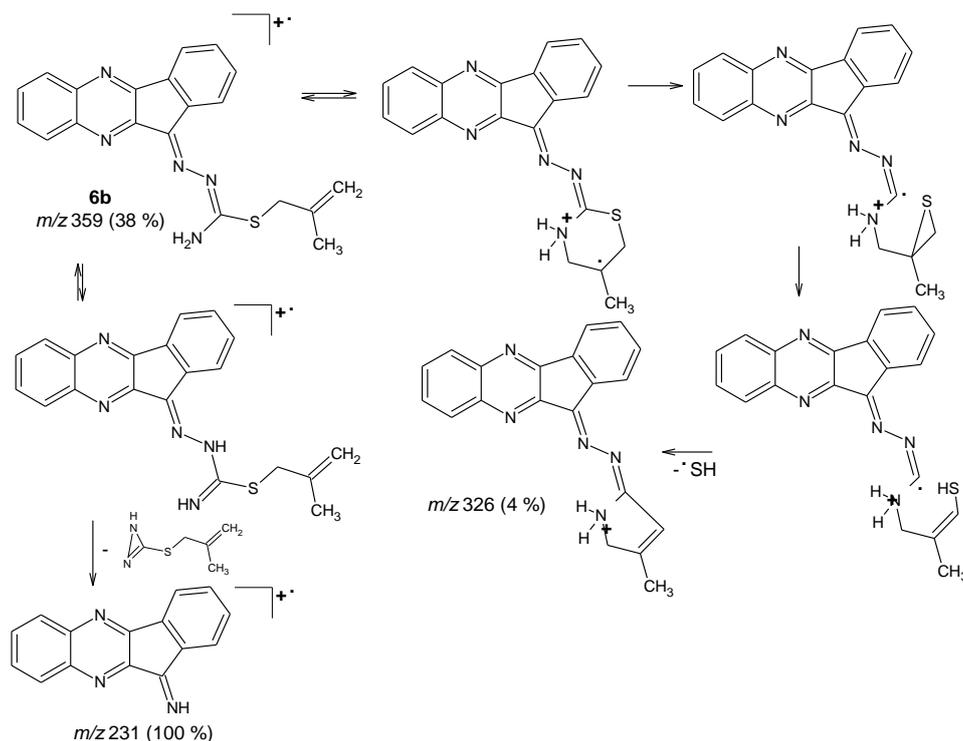
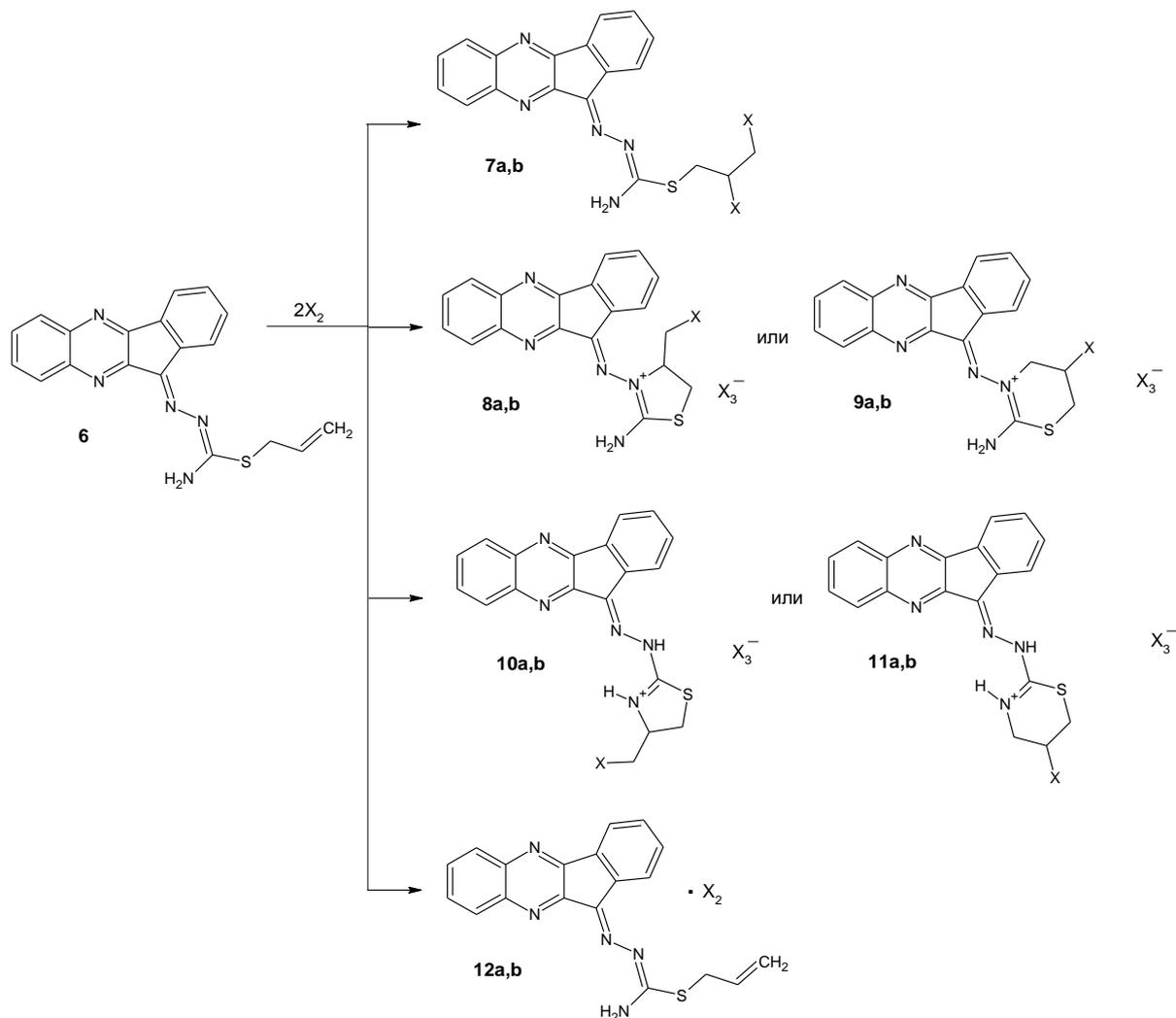


Рис. 3. Масс-спектр (прямой ввод пробы) S-металлилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (**6b**)

Фрагментация соединения **6b** заключается в характерном для аллилсульфидов гетероциклического ряда элиминировании радикала  $\cdot\text{SH}$  [31], что подтверждается наличием в масс-спектре соединения **6b** соответствующего малоинтенсивного пика с  $m/z$  326  $[\text{M}-\cdot\text{SH}]^+$ . Максимально интенсивный пик в масс-спектре можно отнести к катион-радикалу индено[1,2-b]хиноксалин-11-имина с  $m/z$  231. Имин образуется при отщеплении от молекулярного иона 3-[2-метилпропенилсульфанил]-1H-диазирена, причем процесс отщепления сопровождается миграцией атома Н:



Химические свойства S-аллилтиосемикарбазона 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она **6a** были изучены нами в реакциях с двукратным избытком галогенов, которые были осуществлены в хлороформе при комнатной температуре в случае йода и при охлаждении льдом в случае брома. Теоретически данное взаимодействие может протекать с образованием продуктов присоединения галогенов по кратной связи (**7a,b**), продуктов аннелирования тиазольного цикла (**8a,b-11a,b**) или молекулярных комплексов соединения **6a** с галогенами (**12a,b**):



Аналогично известным в литературе данным о синтезе 2-(2-(11*H*-индено[1,2-*b*])хиноксалин-11-илиден)гидразин)тиазол-4(5*H*)-ониевых систем [29] и на основании согласующихся с ними данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для сигнала протона  $=\text{N}-\text{NH}-$  группы (в области 9,43–9,97 м. д.) нами показано, что при взаимодействии *S*-аллилтиосемикарбазона **6a** с галогенами происходит образование продуктов циклизации с участием атома азота  $-\text{NH}_2$  группы. При этом аннелирование тиазольного цикла приводит к синтезу тригалогенидов 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиденгидразин-4-(галогенметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (**10a,b**) с выходом 70 и 53 % соответственно для соединений **10a,b**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **10a** (рис. 4) наблюдается наложение сигнала протонов  $\text{SCH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{I}$  групп и образование трёхпротонного мультиплета при 3,60–3,62 м. д., при этом ещё один сигнал при 4,19 м. д. может быть отнесен к одному из протонов  $\text{SCH}_2$  группы. В то же время в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **10b** подобного наложения сигналов не наблюдается и протоны группы  $\text{SCH}_2$  образуют два мультиплета при 3,67–3,70 м. д. и 4,19–4,24 м. д., а протоны группы  $\text{CH}_2\text{Br}$  – два мультиплета при 3,85–3,88 м. д. и при 3,94–3,99 м. д. (рис. 5). Различное расположение данных сигналов связано, прежде всего, с различным влиянием (экранированием), создаваемым электронами разных атомов галогена. Однопротонный сигнал  $=\text{CHN}^+$  группы в случае трииодида **10a** образует сигнал при 5,83 м. д., тогда как в случае трибромиды **10b** аналогичный сигнал протона проявляется при 6,05 м. д. Протоны  $-\text{NH}-$  и  $=\text{N}^+\text{H}-$  групп резонируют при 9,69 и 10,41 м. д. соответственно для соединения **10a** и при 9,74 и 10,47 м. д. – для соединения **10b**. Ароматические протоны гетероциклического фрагмента образуют сложные мультиплеты в области 7,74–7,76; 7,83–7,84; 7,89–7,91; 7,97–7,99; 8,18–8,20; 8,20–8,22; 8,30–8,32 м. д. в спектре соединения

**10a** и в области 7,73–7,75; 7,83–7,84; 7,89–7,91; 7,97–7,99; 8,17–8,19; 8,20–8,22; 8,29–8,30 в спектре соединения **10b**.

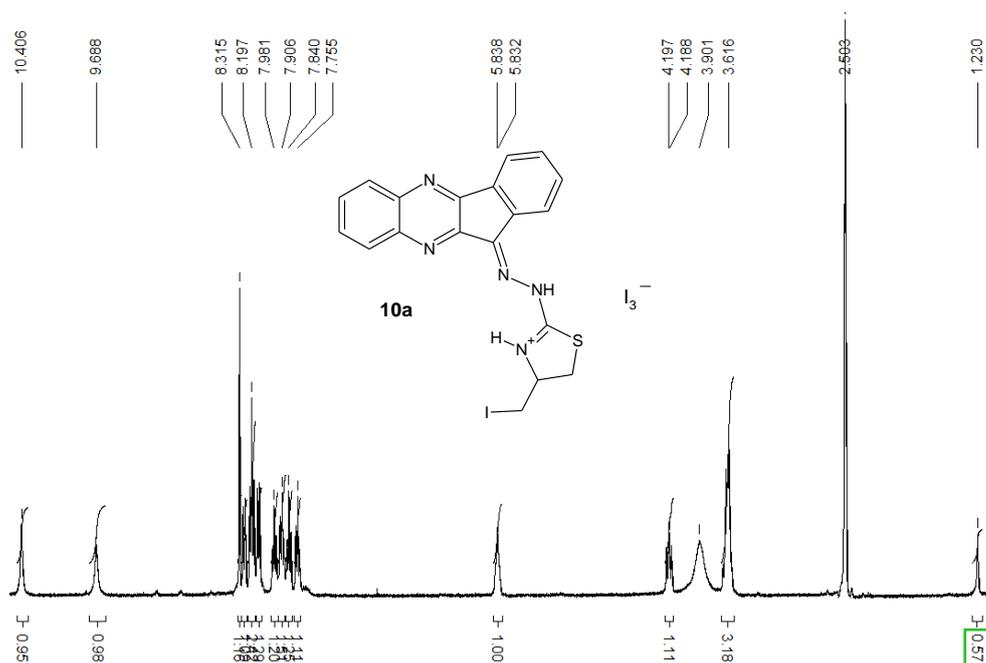


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  трииодида 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден-гидразин-4-(иодметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (**10a**)

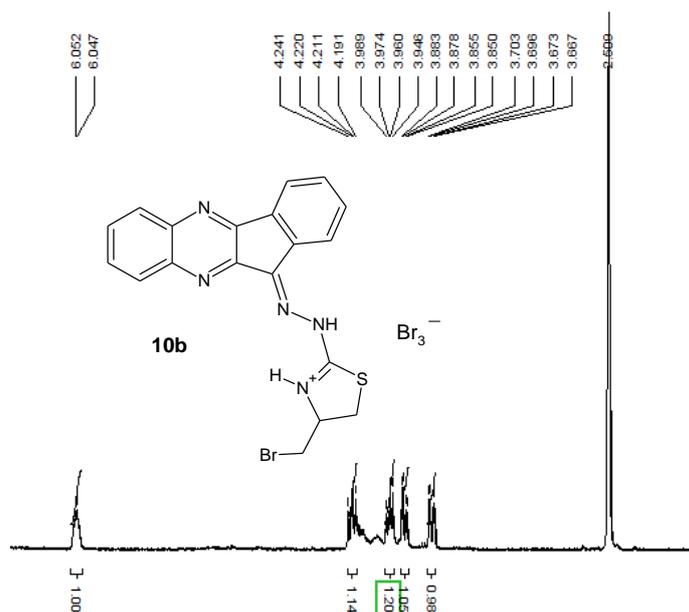
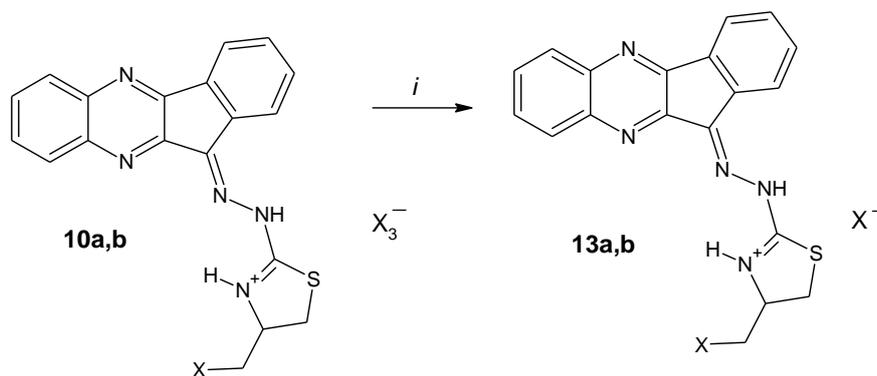


Рис. 5. Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  трибромиды 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден-гидразин-4-(бромметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (**10b**) (область сигналов протонов  $\text{SCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CHN}^+\text{H}$ - групп)

Следует отметить, что ввиду отсутствия монокристаллов, подходящих для проведения РСА, образование соединений **10a,b** в виде тригалогенидов предложено нами на основе существующих литературных данных аналогичных реакций гетероциклизации при действии двукратного избытка галогенов на различные аллилсульфиды гетероциклического ряда [31, 32]. Однако, в данной работе нами также обнаружено, что трийодид **10a** при дальнейшем действии на него  $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне переходит в соответствующий монойодид 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиден)гидразин-2-амино-4-(галогенметил)-4,5-дигидро-1,3-тиазолия (**13a**), а трибромид **10b**

превращается в соответствующий монобромид (**13b**) при действии на него ацетона, что также является характерным для подобных полигалогенидов [32–34]:



**10a, 13a:**  $X=I$ ; **10b,13b:**  $X=Br$ . **10a:**  $i = Me_2CO, NaI \cdot 2 H_2O$ ;  
**10b:**  $i = Me_2CO$

### Заключение

Таким образом, в ходе настоящего исследования нами при взаимодействии тиосемикарбазона 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она **5** с эквимолярным количеством бромистого аллила и хлористого металлила в системе ДМФА-КОН-Н<sub>2</sub>O при комнатной температуре впервые были получены *S*-аллил(металлил)тиосемикарбазоны 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она **6a,b**. Также установлено, что дальнейшая гетероциклизация соединения **6a** под действием двукратного избытка йода или брома приводит к аннелированию тиазольного цикла и образованию неизвестных ранее внутримолекулярных солей **10a,b**, строение которых было установлено методом ЯМР <sup>1</sup>H.

### Список источников

1. Javidi J., Esmailpour M. // Materials Research Bulletin. 2016. V. 73. P. 409. DOI:10.1016/j.materresbull.2015.10.002
2. Pashirova T.N., Zhukova N.A., Lukashenko S.S. et al. // Colloids. Surf., B. 2019. V. 178. P. 317. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.03.021
3. Varma R.R., Pandya J.G., Vaidya F.U. et al. // Journal of Molecular Structure. 2021. V. 1240. № 130529. DOI:10.1016/j.molstruc.2021.130529
4. Desai V., Desai S., Gaonkar S.N. et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letter. 2017. V. 27. P. 2174. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.03.059
5. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Khlebnikov A.I. et al. // Mol. Pharmacol. 2012. V. 81, No. 6. P. 832. DOI: 10.1124/mol.111.077446
6. Ruhemann S. // J. Chem. Soc. Trans. 1910. V. 97. P. 1438. DOI:10.1039/CT9109701438
7. Liakhov S.A., Schepetkin I.A., Karpenko O.S. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 5688. DOI: 10.3390/molecules26185688
8. Tantawy E.S., Amer A.M., Mohamed E.K. et al. // Journal of Molecular Structure. 2020. V. 1210. №128013. DOI:10.1016/j.molstruc.2020.128013
9. Ghalib R.M., Hashim R., Sulaiman O. et al. // Acta Cryst. 2010. E66. o1494. DOI: 10.1107/S1600536810019252
10. Alizadeh A., Mohammadi R., Bayat F. et al. // Tetrahedron. 2017. V. 73, No. 30. P. 4433. DOI:10.1016/j.tet.2017.06.010
11. Sharma A., Kaur G., Singh D. et al. // Current Organocatalysis. 2022. V. 9. P. 53. DOI: 10.2174/2213337208666210825112301
12. Pearson B.D., Mitsch R.A., Cromwell N.H. // J. Org. Chem. 1962. V. 27, No. 5. P. 1674. DOI: 10.1021/JO01052A046
13. Zhang C., Xu Z., Zhang L. et al. // Tetrahedron. 2012. V. 68, No. 26. P. 5258. DOI: 10.1016/j.tet.2012.03.020

14. Jiao Y.-X., Wei L.-S., Zhao Ch.-Y. et al. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2018. V. 360. P. 4446. DOI: 10.1002/adsc.201800928
15. Gornostaev L.M., Rukovets T.A., Arnold E.V. et al. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2015. V. 51. P. 166. DOI: 10.1007/s10593-015-1676-7
16. Кутлалиева Э.Н., Шустова Е.А., Великородов А.В. // *Прикаспийский вестник медицины и фармации*. 2022. Т. 3, № 2. С. 6. DOI: 10.48612/agmu/2022.3.2.6.19
17. Selvam P., Clercq E., Pannecouque C. // *Int. J. Drug Des. Dis.* 2013. V. 4. P. 1017.
18. Velikorodov A.V., Stepkina N.N., Shustova E.A. et al. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015. V. 51. P. 674. DOI: 10.1134/S1070428015050164
19. Tseng C.-H., Chen Y.-R., Tzeng C.-C. et al. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2016. V. 108. P. 258. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.11.031
20. Матвеевская В.В. Синтез производных 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она и индазола как биологически активных соединений и лигандов в арен-рутениевых комплексах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск. 2021 г. 23 с.
21. Goma M.A.-M., El-Katatny M.H., and Alia H.A. // *Synthetic Communications*. 2020. V. 50, No. 18. P. 2819. DOI: 10.1080/00397911.2020.1786122
22. Barkov A.Yu., Zimnitskiy N.S., Korotaev V.Yu. et al. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017. V. 53, No. 4. P. 451. DOI: 10.1007/s10593-017-2074-0
23. Babgia B.A., Bawazeer M., Alzaidi N.A. et al. // *Journal of Molecular Structure*. 2021. V. 1238. № 130309. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130309
24. Hameed S., Khan K.M., Salar U. et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. V. 221. P. 1294. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.102
25. Kumar A., Kumar V., Diwan U. et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. V. 176. P. 420. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.089
26. Che X.-Q., Wang Li-B. // *Wuji Huaxue Xuebao*. 2006. V. 22, No. 10. P. 1857.
27. Che X.-Q., Gao Y.-X. and Wang J.-W. // *Acta Crystallographica. Section C: Crystal Structure Communications*. 2006. C62. P. m440. DOI: 10.1107/S0108270106027582
28. Abdallah A.M., Gomha S.M., Zaki M.E.A. et al. // *Journal of Molecular Structure*. 2023. 1292. № 136044. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136044
29. Fayed E.A., Ammar Y.A., Ragab A. et al. // *Bioorganic Chemistry*. 2020. V. 100. № 103951. DOI: 10.1016/j.bioorg.2020.103951
30. Sahu S., Sikdar Y., Bag R. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. V. 213. P. 354. DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.073
31. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Столповская Н.В. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2024. Т. 16, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem240107
32. Рыбакова А.В. // *Журнал органической химии*. 2016. Т. 52, № 1. С. 106. EDN: VHTGLP.
33. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Шарутин В.В., Слепухин П.А. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2023. Т. 15, № 1. С. 93. DOI 10.14529/chem230110.
34. Ким Д.Г., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. и др. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 59. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.01.019

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

**Ейник Александр Владимирович** – студент 3-го курса бакалавриата по направлению 04.03.01 Химия, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: klerkuss@gmail.com.

*Статья поступила в редакцию 2 августа 2024 г.  
The article was submitted 2 August 2024.*

## KINETIC PATTERNS OF OBTAINING OF DIBUTOXYETHYL ADIPATES

**I.N. Vikhareva<sup>✉</sup>, P.A. Kruchinina, D.V. Enikeeva, I.T. Sharapova, D.V. Nikolaev**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> vikharevain@susu.ru

**Аннотация.** It is known that adipic acid esters are widely used in various industries, for example, as plasticizers, components of aviation synthetic oils, hydraulic and hydraulic brake fluids, and instrument oils. Their advantages are based on low toxicity, environmental safety and biodegradability. In addition, methods for producing adipic acid from renewable raw materials have now been developed. Classic acid catalysis of esterification using sulfuric acid has a number of disadvantages that contribute to a decrease in the yield of the product and its purity, and therefore the process is characterized by additional stages of ester purification, an increase in its cost and the formation of aggressive wastewater. Heterogeneous catalysis is one of the methods of green chemistry. Therefore, the development of new catalysts of this type and the study of the basic principles of synthesis with their participation are relevant. In ester production, the choice of alcohol component is one of the main factors limiting the rate of esterification. In order to optimize the process of obtaining adipate esters, the kinetic patterns of synthesis using ethoxylated alcohols were studied. A mathematical model of the kinetic parameters of adipic acid esterification was developed, which provides maximum yield of the target ester and shorter synthesis duration. The main characteristics of the process of obtaining adipates of ethoxylated alcohols using catalysts of heterogeneous and homogeneous nature are considered.

**Keywords:** adipate ester, esterification, ethoxylated alcohol, kinetic patterns, mathematical model, rate

**Acknowledgments.** The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (government order FENU-2024-0005).

**For citation:** Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Enikeeva D.V., Sharapova I.T., Nikolaev D.V. Kinetic patterns of obtaining of dibutoxyethyl adipates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):144–153. DOI: 10.14529/chem240414

Научная статья  
УДК 54.057  
DOI: 10.14529/chem240414

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБУТОКСИЭТИЛАДИПИНАТОВ

**И.Н. Вихарева<sup>✉</sup>, П.А. Кручинина, Д.В. Еникеева, И.Т. Шаропова, Д.В. Николаев**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> vikharevain@susu.ru

**Аннотация.** Известно, что сложные эфиры адипиновой кислоты широко используются в различных отраслях промышленности, например, в качестве пластификаторов, компонентов авиационных синтетических масел, жидкостей для гидравлики и гидравлических тормозов, приборных масел. Их преимущества заключаются в низкой токсичности, экологической безопасности и способности к биологическому разложению. Кроме того, в настоящее время разработаны методы получения адипиновой кислоты из возобновляемого сырья. Классический кислотный катализ этерификации с использованием серной кислоты имеет ряд недостатков, которые способствуют снижению выхода продукта и его чистоты, и поэтому процесс характеризуется дополнительными стадиями очистки сложных эфиров, увеличением их стоимости и образованием агрессивных сточных вод. Гетерогенный катализ является одним из методов зеленой химии. Поэтому разработка новых катализаторов такого типа и изучение основных принципов синтеза с их участием являются актуальными. При производстве сложных эфиров выбор спиртового компонента является одним из основных факто-

ров, ограничивающих скорость этерификации. С целью оптимизации процесса получения сложных эфиров адипиновой кислоты были изучены кинетические закономерности синтеза с использованием оксиэтилированных спиртов. Разработана математическая модель кинетических параметров этерификации адипиновой кислоты, которая обеспечивает максимальный выход целевого сложного эфира и сокращение продолжительности синтеза. Рассмотрены основные характеристики процесса получения адипиновых оксиэтилированных спиртов с использованием катализаторов гетерогенной и гомогенной природы.

**Ключевые слова:** адипинат, кинетические закономерности, математическая модель, оксиэтилированный спирт, скорость, этерификация

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

**Для цитирования:** Kinetic patterns of obtaining of dibutoxyethyl adipates / I.N. Vikhareva, P.A. Kruchinina, D.V. Enikeeva et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 144–153. DOI: 10.14529/chem240414

## Introduction

The constant growth in the production of polyvinyl chloride contributes to the development and selection of effective additives, without the use of which it is impossible to process and operate polymer products [1, 2]. Such auxiliary substances include plasticizers, light-, thermo- and mechanochemical stabilizers, lubricants, fillers, and other functional additives [3, 4].

The largest amount by volume of input into the PVC composition is made up of plasticizers. Plasticizers, as additives for the production of polymeric materials, were first used in the 1800s. The first plasticizers used were esters of phosphoric acid, which are characterized by the best compatibility with polyvinyl chloride [5–7]. Most of the large-scale plasticizers have been developed over the past seventy years.

At present, phthalate plasticizers are leading in annual sales volumes, which is associated with their irreplaceable characteristics, which these additives impart to polyvinyl chloride compositions and products based on them [8]. However, studies of the effect of phthalate plasticizers on the environment and humans revealed their negative impact, which contributed to the abandonment of their use in some materials, as well as to the ban in a number of countries on the use of dioctyl phthalate in the production of polymer composites [8, 9]. To replace additives of this type, non-phthalate plasticizers are being developed. The proposed alternatives do not fully provide the desired performance properties of PVC compositions. For this reason, the search for non-toxic compounds that meet the necessary requirements continues [10, 11].

Thus, taking into account the environmental, sanitation and safety problems associated with many traditional plasticizers, there remains a need for non-phthalate plasticizers that provide a wide range of applications for PVC materials [11].

There are several known methods for the synthesis of esters: the interaction of carboxylic acids with alcohols, anhydrides or acid chlorides (esterification) and transesterification [12]. However, the industrial application of the method is due to its manufacturability, as well as the availability of raw materials and their cost [13].

In this regard, this work describes the study of the kinetic regularities of the synthesis of esters of adipic acid and ethoxylated alcohols in order to carry out the esterification reaction under conditions that provide the maximum yield of the target ester and a shorter synthesis time.

## Materials and methods

### Materials

Adipic acid (99.8% purity) was purchased from Radici Group, Selbitz-Hochfranken, Bavaria, Germany. Butanol (99.7% purity) was purchased from Rearus LLC, Moscow, Russia. Ethylene oxide is a white solid with a basic substance content of 98.2%, purchased from ZHK EKOTEK, Moscow, Russia. Sodium hydroxide was purchased from JSC Caustic, Sterlitamak, Russia, and is a white solid with a basic substance content of 98.2%. p-Toluenesulfonic acid, purchased from Komponent-Reagent, Moscow, Russia, is a white solid with a basic substance content of 95%. Toluene is produced by PJSC ANK

Bashneft, Ufa, Russia. It is a colorless liquid with a characteristic odor, the basic substance content is 99%.

#### *Methods of synthesis*

Synthesis of ethoxylated *n*-butanol of various degrees of ethoxylation

In a round-bottomed chemical reactor equipped with a thermometer, a magnetic stirrer, a reflux condenser and a special device for introducing ethylene oxide into the prepared reaction mass, 1 mol of butanol and sodium hydroxide catalyst (0.1 wt%) are loaded.

The reaction mixture is heated to 110 °C and a nitrogen purge is carried out to remove air. Then the calculated amount of ethylene oxide is gradually introduced. The required ethylene oxide feed rate is adjusted accordingly so that the unreacted oxide is condensed in the reflux condenser and returned to the chemical reactor without flooding. After feeding all the required amount of ethylene oxide, the temperature of the reaction mixture is maintained for another 1–1.5 h and then gradually cooled to room temperature.

The catalyst is neutralized with a calculated amount of sulfuric acid, the resulting mass is filtered. Then, the light fraction is distilled off from the reaction mixture, boiling up to 50 °C at 10 mm Hg Art.

#### *Synthesis of dibutoxyethyl adipates*

A round-bottomed chemical reactor equipped with a reflux condenser with a Dean-Stark trap, a thermometer and a magnetic stirrer is charged with 150 ml of toluene, 1 mol of adipic acid, a calculated amount of butoxyethanol and a catalyst in an amount of 1 wt%. The reaction is carried out at the boiling point of the reaction mixture until the calculated amount of water in the Dean-Stark packing is formed. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled and the target ether was isolated.

#### *Kinetic studies of the esterification reaction*

Kinetic studies of the esterification reaction of adipic acid were carried out in a three-necked flask equipped with a stirrer, reflux condenser and thermometer. The required amount of acid, excess alcohol, solvent were loaded into the flask and heated to the required temperature, the catalyst was added, and sampling began. Sampling was carried out in the time interval 0–80 minutes.

The samples taken were analyzed for the content of unreacted carboxyl groups and the ester number was analyzed.

#### *Methods for the analysis of the physicochemical characteristics of esters*

Acid number analysis. The essence of the determination consists in titrating an alcoholic solution of the test product with a solution of potassium hydroxide in the presence of a phenol red indicator.

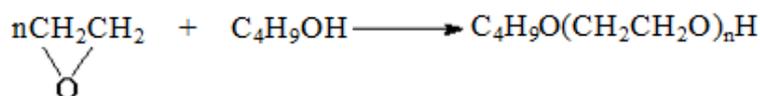
Analysis of the ether number. The essence of the determination is titration with a solution of hydrochloric or sulfuric acids in the presence of phenolphthalein until the weighed portion of the plasticizer and potassium hydroxide solution becomes discolored after heating for 1 hour in a boiling water bath.

Establishment of the refractive index (*n*) of the obtained plasticizers was carried out on an IRF-22 refractometer.

Determination of the density of plasticizers was carried out using a general-purpose densimeter.

### **Results and discussion**

Ethoxylated aliphatic alcohols  $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_nH$  were synthesized by the interaction of alcohol  $C_4H_9OH$  and ethylene oxide at a molar ratio of 1: (1.0 ... 2.8) [14]. The synthesis was carried out until the complete consumption of ethylene oxide (Scheme 1):



where  $n = 1.0 \dots 2.8$ .

**Scheme 1.** Ethoxylation of *n*-butanol

The composition of the products of the oxyethylation reaction depends on the molar ratio of alcohol and ethylene oxide in the reaction mass. With an increase in the content of ethylene oxide, the degree of oxyethylation of the obtained alcohols increases. Physicochemical properties of the synthesized products are shown in the Table 1.

Table 1  
Physicochemical properties of butoxyethanol with different degrees of ethoxylation

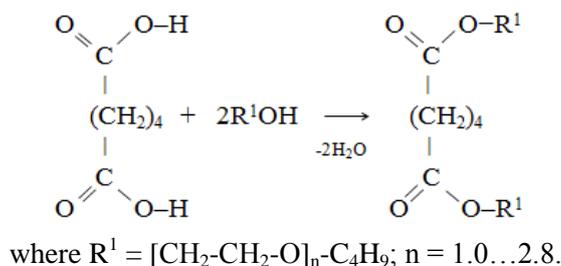
Indicators	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H		
	1.0	1.5	2.8
Degrees of ethoxylation, n	1.0	1.5	2.8
Density, d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0.9648	0.9761	0.9973
Refractive index, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4267	1.4304	1.4386
Molecular weight calculated	118	140	197
Yield, %	90.5	91.3	91.5
Reaction time, hour	0.5	0.7	1.1

In appearance, the synthesized ethoxylated aliphatic alcohols of the composition C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H are colorless oily liquids, readily soluble in water.

### Synthesis of dibutoxyethyl adipates

Esterification was carried out with an excess of the corresponding alcohol at the boiling point of the reaction mixture (Scheme 2). To remove the water released during the process, the synthesis was carried out in the medium of an azeotropic water carrier, toluene, and the reaction mass was bubbled with an inert gas [15]. The synthesis temperature is 95–110 °C.

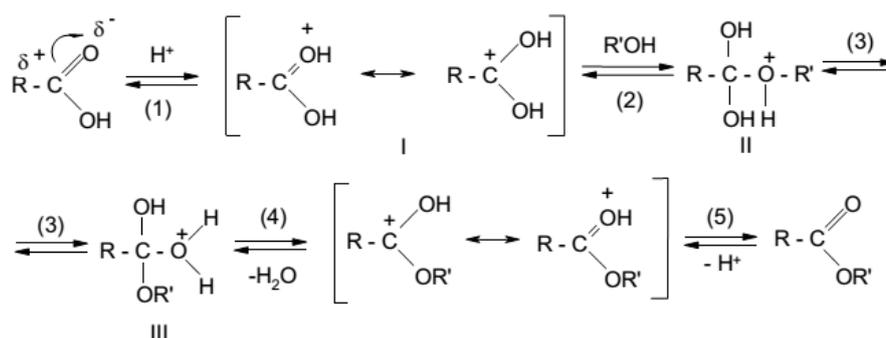
Target esters were obtained with a yield of at least 80%.



Scheme 2. Synthesis of dibutoxyethyl adipates

The main method for obtaining esters of dicarboxylic acids is their esterification with alcohols.

The esterification reaction proceeds according to the S<sub>N</sub><sup>2</sup>-mechanism and looks as follows (Scheme 3) [16]:



Scheme 3. Mechanism of esterification

The limiting stage of the whole process is the interaction of the protonated acid with the alcohol molecule (stage 2). The reaction rate in this case is determined by the value of the partial positive charge on the attacked carbon atom of the carbonyl group, the value of which depends on the nature of the radical in the acid molecule [17].

The rate of interaction of a carboxylic acid with an alcohol molecule increases in accordance with an increase in acidity [18]. For example, formic, oxalic and pyruvic acids, even without the addition of a catalyst, are esterified quickly.

As the reaction products (ester and water) accumulate, the rate of the forward reaction gradually decreases, the rate of the reverse reaction, on the contrary, increases. With the onset of dynamic equilibrium, the constant composition of the reaction mixture is due to the equal rates of two opposite processes [19].

To reduce the time to reach equilibrium, the synthesis is carried out using catalysts. The catalysts protonate the oxygen atom of the carboxyl group, which leads to an increase in the partial positive charge on the attacked carbon atom [20–21].

Acids are used as homogeneous catalysts: sulfuric, orthophosphoric, arylsulfonic acids. For heterogeneous catalysis, ion-exchange resins or zeolites are used: KU-2, KU-23, Amberlyst 15, etc. [22–23].

The advantages of heterogeneous catalysts are due to the ease of separation of target products from the catalyst and the absence of wastewater [24–25]. However, achieving the desired process criteria under conditions of heterogeneous catalysis contributes to an increase in the duration of the synthesis and an increase in the reaction temperature. Currently, the development of new heterogeneous esterification catalysts is relevant.

Therefore, the use of homogeneous catalysis for the preparation of esters remains a very important method, especially in the case of sterically hindered fragments in the molecules of the starting compounds or the occurrence of induction effects that reduce the rate of the process.

In order to select a catalyst for the preparation of symmetric and asymmetric esters of adipic acid and ethoxylated alcohols, a series of experiments was carried out using butoxyethanol at a temperature of 110 °C, an adipic acid: alcohol molar ratio of 1: 2.2, in the presence of a catalyst in an amount of 1 wt%. The data obtained are presented in the Table 2.

**Table 2**  
Change in the concentration of adipic acid over time in the presence of different catalysts  
(t = 110 °C, AA : ROH = 1 : 2.2, C<sub>kat</sub> = 1 wt%)

Time, minute	Catalyst				
	without catalyst	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ZnO	p-TSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	1	1	1	1	1
2	0.92	0.9	0.74	0.7	0.67
6	0.88	0.86	0.5	0.45	0.4
14	0.85	0.82	0.32	0.25	0.18
20	0.83	0.79	0.26	0.19	0.11
30	0.8	0.75	0.2	0.13	0.07
40	0.77	0.72	0.16	0.1	0.05
50	0.74	0.69	0.13	0.07	0.035
60	0.71	0.66	0.1	0.05	0.028
70	0.68	0.63	0.08	0.035	0.021
80	0.67	0.62	0.07	0.03	0.015

At present, if there is a sufficiently large amount of experimental data (Table 1), then you can use the software on a PC and choose a function that would describe well the observed kinetic curve  $C(\tau)$ . The found function has the form:

$$C(\tau) = \alpha_4 \tau^3 + \alpha_3 \tau^2 + \alpha_2 \tau + \alpha_1, \quad (1)$$

where  $\tau$  – time, min;  $C(\tau)$  – functional dependence of concentration on time or kinetic equation of reaction, mol/l;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  – model coefficients calculated by the least squares method (Table 3).

**Table 3**  
Coefficients of the kinetic equation (1) of the change in the concentration of adipic acid over time in the presence of different catalysts

Catalyst	Functional dependency parameters (1)				Determination coefficient R <sup>2</sup>
	$\alpha_4$ , mol/(l · min <sup>3</sup> )	$\alpha_3$ , mol/(l · min <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ , mol/(l · min)	$\alpha_1$ , mol/l	
without catalyst	-0.0003	0.006	-0.0702	1.0526	0.99
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0003	0.007	-0.0856	1.0653	0.99
ZnO	-0.0018	0.0466	-0.412	1.372	0.99
p-TSA	-0.0021	0.0539	-0.4637	1.4142	0.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0026	0.0646	-0.5316	1.4768	0.99

The coefficient of determination  $R^2$  shows how well the adipic acid concentration correlates with time. From Table 3 it follows that the calculated value of the coefficient of determination was 0.99. This suggests that the models (1) are 99% consistent with the studied processes and describe them quite reliably. The constructed regularities – kinetic equations (1) are applicable not only to predict the behavior of the process at any time, but also to study the mechanism of the reaction. One of the important parameters in chemical kinetics that characterizes the reaction mechanism is the rate of the chemical reaction and its dependence on the concentration of reagents.

We find the rate of the chemical reaction  $W(\tau)$  as the differential  $C(\tau)$  with respect to the time  $\tau$ , i. e. the kinetic equation of the dependence of the reaction rate on concentration takes the form:

$$W(\tau) = -dC(\tau)/d\tau \quad (2)$$

or

$$W(\tau) = 3a_4\tau^2 + 2a_3\tau + a_2 \quad (3)$$

where  $W(\tau)$  – chemical reaction rate, mol/(l • min);  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$  – coefficients of kinetic equations (1). Figure 1 shows the value of the average reaction rate calculated according to (2) for various catalysts.

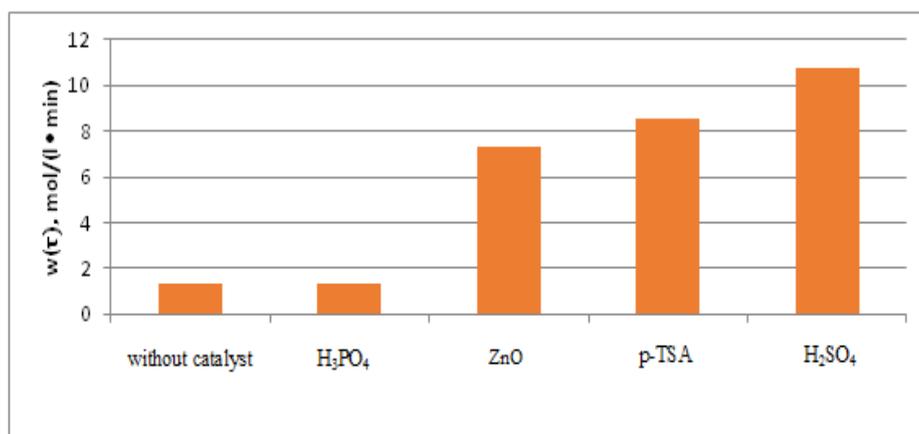


Fig. 1. Average reaction rate for various catalysts

An analysis of the experimentally obtained data (Table 1) showed that the reaction rate when sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid were used as a catalyst, as well as the observed conversion of adipic acid, are maximal.

Comparison of the experimental data obtained under the same conditions for catalysts of different acidity showed that the rate of the self-catalyzed reaction of esterification of adipic acid with butoxyethanol (degree of ethoxylation  $n = 1$ ) is insignificant.

However, when p-toluenesulfonic acid is used as a catalyst, the yield of the target product after isolation and purification is maximum.

The choice of alcohol for obtaining an ester affects the technical and economic indicators of the process, the operational characteristics of the resulting product and determines the scope of its application.

For a comparative assessment of the reactivity of ethoxylated alcohols with different degrees of ethoxylation in the esterification reaction of adipic acid, a series of experiments was carried out at a temperature of 110 °C, the molar ratio of adipic acid: butoxyethanol of various degrees of ethoxylation ( $n = 1.0; 1.5; 2.8$ ) = 1: 2.2 in the presence of a p-TSA catalyst in an amount of 1% of the mass (Table 4).

In order to analyze the data obtained (Table 4), kinetic equations were also constructed for the dependence of the change in the concentration of adipic acid on time with the participation of butoxyethanol of different degrees of ethoxylation, the form of which corresponds to (1). The calculation results are presented in the Table 5.

Table 4

Changes in the concentration of adipic acid over time with the participation of butoxyethanol of different degrees of ethoxylation

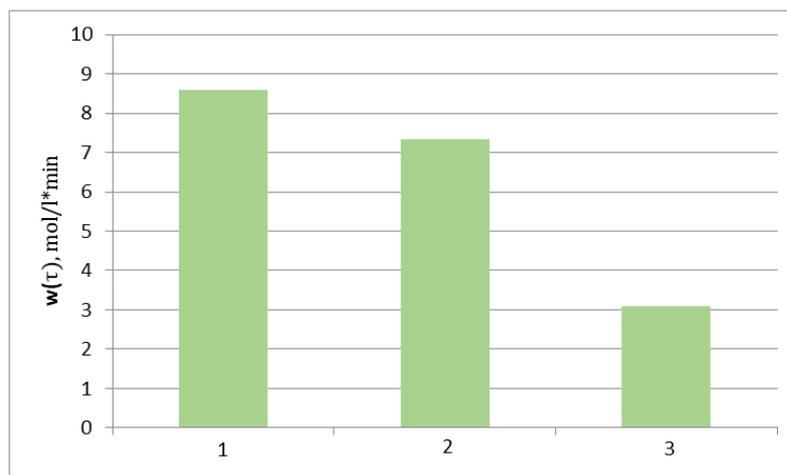
Time, minute	Concentration of adipic acid in the reaction mass, mol / l		
	n, degree of ethoxylation		
	1	1,5	2,8
0	1	1	1
2	0.85	0.75	0.70
6	0.67	0.50	0.45
14	0.45	0.3	0.25
20	0.37	0.23	0.19
30	0.30	0.18	0.14
40	0.25	0.14	0.10
50	0.21	0.11	0.07
60	0.18	0.08	0.05
70	0.15	0.07	0.035
80	0.13	0.062	0.03

Table 5

Coefficients of the kinetic equation (1) of the change in the concentration of adipic acid over time with the participation of butoxyethanol of different degrees of ethoxylation

Degrees of ethoxylation, n	Functional dependency parameters (1)				Determination coefficient R <sup>2</sup>
	$\alpha_4$ , mol/(l · min <sup>3</sup> )	$\alpha_3$ , mol/(l · min <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ , mol/(l · min)	$\alpha_1$ , mol/l	
1	-0.0021	0.0538	-0.4623	1.4121	0.99
1.5	-0.0018	0.0469	-0.4215	1.3888	0.99
2.8	-0.0008	0.0248	-0.2862	1.2903	0.99

The average values of the esterification rate with a change in the molecular weight of ethoxylated alcohol were calculated from the obtained functional dependence (3) and are shown in the Fig. 2.



Butoxyethanol with varying degrees of ethoxylation (n):  
1 – n = 1.0; 2 – n = 1.5; 3 – n = 2.8.

Fig. 2. Average values of the reaction rate with the participation of butoxyethanol of different degrees of ethoxylation

Steric factors have a significant effect on the rate of the process: with an increase in the volume of alkyl groups at the carboxyl carbon atom and in the alcohol molecule, the reaction rate decreases. The use of branched radicals at the  $\alpha$ -carbon atom in aliphatic acids results in products in low yields. With an increase in the length of the hydrocarbon radical, a decrease in the rate of esterification is also observed [15].

When choosing the starting alcohol, it is necessary to take into account that the longer the length of its hydrocarbon chain, the higher the molecular weight of the target product; which contributes to the production of plasticizers with low volatility and increased flash point. However, with an increase in the length of the alcoholic component of the ether, its compatibility with PVC decreases, and during the operation of the finished product, migration losses of the plasticizer are observed. In addition, the use of high molecular weight alcohols in esterification reactions negatively affects the rate of the process.

It is known that the reaction of esterification of adipic acid proceeds through the intermediate formation of a monoester. The dissociation constants of adipic acid of the first and second stages are close ( $K_1 = 5.5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_2 = 5.01 \cdot 10^{-6}$ ). Therefore, the resulting monoester reacts with the next alcohol molecule, which leads to the formation of diester (Fig. 3).

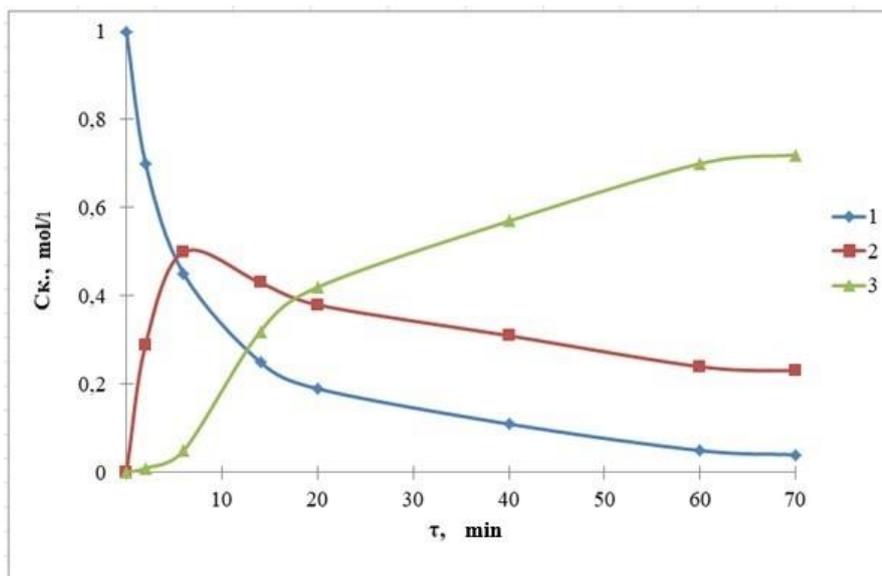


Fig. 3. Composition of the esterification reaction mass adipic acid with butoxyethanol in the presence of p-TSA: 1 – adipic acid, 2 – monoester, 3 – ester ( $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , AA: alcohol = 1:2.2,  $C_{kat} = 1\%$  of the mass)

Dibutoxyethyl adipates are yellowish oily liquids, readily soluble in organic solvents, but insoluble in water. The main properties of the obtained adipates are shown in the Table 6.

Table 6

Physicochemical properties of dibutoxyethyl adipates

Indicators	Dibutoxyethyl adipates			DOA
	1	2	3	
Number	1	2	3	
Degrees of ethoxylation of butanol, $n$	1.0	1.5	2.8	
Density, $d_4^{20}$	1.000	1.005	1.020	0.9270
Refractive index, $n_d^{20}$	1.4440	1.4470	1.4519	1.4470
Acid number, mg KOH / g	0.2	0.2	0.2	0.07
Ester number, mg KOH / g	321	286	220	300
Molecular weight calculated	346	390	504	370
Pour point, $^{\circ}\text{C}$	-37.1	-38.5	-39.8	-70
Yield, %	87.2	87.8	87.5	-

It can be seen from the results obtained that with an increase in the degree of ethoxylation in the range  $n = (1 \dots 2.8)$ , the refractive index and density of the obtained dibutoxyethyl adipates increase. The pour point of the obtained esters with an increase in the degree of ethoxylation in the range  $n = (1 \dots 2.8)$  slightly decreases.

### Conclusion

Kinetic studies of the esterification of adipic acid with ethoxylated alcohols using catalysts of heterogeneous and homogeneous nature showed the feasibility of carrying out the synthesis using p-TSA. Kinetic patterns of adipic acid esterification under these conditions have been developed, taking into account the degree of ethoxylation of the alcohol used. The statistical significance of the constructed models is confirmed by the calculated coefficient of determination, which proves their reliability and compliance with the processes being studied. The obtained kinetic equations are applicable for predicting the behavior of the process at any time, as well as for studying the mechanism of the esterification reaction of adipic acid with ethoxylated n-butanol of varying degrees of ethoxylation.

### References

1. Wypych G. Handbook of plasticizers. Canada: ChemTec Publishing, 2017. 870 p. ISBN 1927885167, 9781927885161
2. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z. et al. // Composite Structures. 2021. V. 262. P. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
3. Schiller M. Additives to PVC. Composition, properties, application. Moscow: Profession, 2017. P. 400.
4. Stipek J., Daoust H. Additives for Plastics. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. P. 243.
5. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T. PVC Handbook. Cincinnati: Hanser Publications. 2005. 525 p.
6. Godwin A.D. Plasticizers. Applied Plastics Engineering Handbook. Elsevier, 2017. 533 p.
7. Chanda M., Roy S.K. Plastics technology handbook. CRC Press. 2006. P. 896.
8. URL: <https://www.plasticisers.org/plasticisers/>
9. White S.R., Moore J.S., Sottos N.R. et al. // Science. 2014. V. 344. P. 620. DOI: 10.1126/science.1251135
10. Vikhareva I.N., Zaripov I.I., Kinzybulatova D.F. et al. // Nanotechnologies in Construction. 2020. V. 12, No. 6. P. 320. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-6-320-325
11. Vikhareva I.N., Buylova E.A., Yarmuhametova G.U., Aminova G.K., Mazitova A.K. // Journal of chemistry. 2021. Article ID 5099705. DOI: 10.1155/2021/5099705
12. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms. New York: Springer Science & Business Media. 2007. P. 1203.
13. Weissertel, K., Arpe H-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: John Wiley & Sons. 2008. P. 511.
14. Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Aminova G.K. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761
15. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // Molecules. 2021, No. 26(16). P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833
16. Menshchikova A.A., Filatova E.V., Varlamova E.V. et al. // Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2017. V. 31, No. 12(193). P. 66.
17. Glazko I.L., Guryanova O.P., Levanova S.V. et al. // Journal of Applied Chemistry. 2005. No. 78(6). P. 972. DOI:
18. Glazko I.L., Levanova S.V., Sokolov A.B. et al. // Chemical industry today. 2010. V. 8. P. 26.
19. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V. et al. // Chemical industry today. 2013. V. 9. P. 4.
20. Bayramova Z.E., Magerramov A.M., Magerramov M.N. et al. // Chemistry and chemical technology. 2012. No. 55(1). P. 115.
21. Schwarzenbach, R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons. 2016. P. 1024.
22. Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Aminova G.K. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1728. DOI: 10.3390/polym12081728
23. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Moguchev A.I. et al. // Advances in Polymer Technology. 2021. V. 2021. Article ID 5593184. DOI: 10.1155/2021/5593184
24. Wolska J., Stawicka K., Walkowiak-Kulikowska J. // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 273. P. 125132. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125132

25. Yuan B., Wang Y., Wang M. et al. // Applied Catalysis A: General. 2021. V. 622. P. 118212.  
DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118212

**Irina N. Vikhareva** – candidate of chemical sciences, deputy director of the scientific and educational center “Nanotechnology”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: vikharevain@susu.ru

**Polina A. Kruchinina** – undergraduate student of the department of ecology and chemical technology, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: kruchinap01@gmail.com

**Dar'ya V. Enikeeva** – undergraduate student of the department of ecology and chemical technology, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: enikeeva\_d@list.ru

**Irina T. Sharapova** – bachelor of the department of ecology and chemical technology, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: itsevervess@gmail.com

**Dmitriy V. Nikolaev** – bachelor of the department of ecology and chemical technology, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: Dimanik.kolaev@yandex.ru

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

**Кручинина Полина Александровна** – магистрант кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kruchinap01@gmail.com

**Еникеева Дарья Вячеславовна** – магистрант кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: enikeeva\_d@list.ru

**Шарапова Ирина Тагировна** – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: itsevervess@gmail.com

**Николаев Дмитрий Валерьянович** – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Dimanik.kolaev@yandex.ru

*The article was submitted 13 June 2024.*

*Статья поступила в редакцию 13 июня 2024 г.*

**СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ  
СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ**

**А.П. Тронов<sup>1✉</sup>, А.В. Толчев<sup>1</sup>, В.В. Фадеев<sup>2</sup>, В.В. Авдин<sup>2</sup>, Р.С. Морозов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉ arteq\_tron@mail.ru

**Аннотация.** Методами рентгенофазового анализа, спектрофотометрии, инфракрасной спектроскопии исследована сорбция органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом (СДГ) магния и алюминия с удельной поверхностью ~ 200 м<sup>2</sup>/г, полученного методом низкого насыщения. Показано, что сорбционная емкость слоистого двойного гидроксида в случае раствора метиленового оранжевого достигает 82 %, а для раствора метиленового синего – 15 %. Экспериментально установлено, что сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо значимых изменений в рентгеновской дифракционной картине образцов до и после сорбции. Сделано предположение о том, что сорбция красителей происходит на поверхности образца (физическая сорбция). В пользу физической сорбции свидетельствует большая удельная поверхность слоистого двойного гидроксида. Анализируются возможные причины различной сорбционной емкости для растворов МО и МС.

**Ключевые слова:** слоистый двойной гидроксид, магний, алюминий, гидротальцит, сорбция, метиленовый синий, метиленовый оранжевый, сорбционная емкость, физическая сорбция, удельная поверхность

**Для цитирования:** Сорбция органических красителей слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия / А.П. Тронов, А.В. Толчев, В.В. Фадеев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 154–160. DOI: 10.14529/chem240415

Original article  
DOI: 10.14529/chem240415

**SORPTION OF ORGANIC DYES BY LAYERED  
DOUBLE MAGNESIUM AND ALUMINUM HYDROXIDE**

**A.P. Tronov<sup>1✉</sup>, A.V. Tolchev<sup>1</sup>, V.V. Fadeev<sup>2</sup>, V.V. Avdin<sup>2</sup>, R.S. Morozov<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ arteq\_tron@mail.ru

**Abstract.** The sorption of organic dyes was studied by the methods of X-ray phase analysis, spectrophotometry, and infrared spectroscopy, using methylene orange (MO) and methylene blue (MB) as a case study, by layered double hydroxide (LDH) of magnesium and aluminum with a specific surface area of ~ 200 m<sup>2</sup>/g, obtained by the low saturation method. It has been shown that the sorption capacity of layered double hydroxide in the case of a solution of MO reaches 82%, and for a solution of MB it is 15%. It has been experimentally established that the sorption of dyes does not lead to structural changes in LDH, as evidenced by the absence of any significant changes in the X-ray diffraction pattern of the samples before

and after sorption. An assumption has been made that the sorption of dyes occurs on the surface of the sample (physical sorption). The theory of physical sorption is supported by the large specific surface area of the layered double hydroxide. Possible reasons for different sorption capacities for MO and MB solutions have been analyzed.

**Keywords:** layered double hydroxide, magnesium, aluminum, hydrotalcite, sorption, methylene blue, methylene orange, sorption capacity, physical sorption, specific surface area

**For citation:** Tronov A.P., Tolchev A.V., Fadeev V.V., Avdin V.V., Morozov R.S. Sorption of organic dyes by layered double magnesium and aluminum hydroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):154–160. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240415

## Введение

Проблема удаления токсичных органических красителей из сточных вод, например, текстильных производств, является актуальной и требует своего решения. Наиболее предпочтительным, эффективным и недорогим является процесс адсорбции [1]. В качестве адсорбентов используют различные материалы, например цеолиты, полимеры, активированный уголь, углеродные нанотрубки, слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Анализ литературных данных [2–15] показывает, что в последнее время большое внимание уделяется системам на основе СДГ благодаря их большой площади поверхности, структурной стойкости, простоте и дешевизне их синтеза [16–18]. Ранее нами были синтезированы слоистые двойные гидроксиды из растворов солей магния и алюминия методами низкого и высокого насыщения реакционной смеси, различающиеся скоростью подачи раствора солей в щелочную среду и ее концентрацией. Показано, что образец, синтезированный по методу низкого насыщения, представляет собой однофазный слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, который характеризуется большой удельной поверхностью  $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$  [19].

Целью данной работы являлось исследование процесса сорбции органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным по методу низкого насыщения.

## Экспериментальная часть

Образец СДГ получали по методу низкого насыщения. Для этого готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в мольном соотношении катионов 3:1. В мерной колбе на 75 мл растворяли  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 19,2 г (0,075 моль) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  массой 9,4 г (0,025 моль). Раствор солей прибавляли по каплям со скоростью 0,5 мл/мин в колбу, содержащую 50 мл 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для поддержания pH системы в диапазоне 9,5–10,0 капельным методом добавляли 1,6 М раствор NaOH. Температуру реакционной среды поддерживали равной  $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 400 об/мин. После окончания осаждения полученную суспензию выдерживали при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов также при постоянном перемешивании. Далее суспензию разделяли центрифугированием при скорости вращения 3500 об/мин, промывая осадок теплой дистиллированной водой до достижения pH маточного раствора значений 7,0–7,5. Осадки сушили при комнатной температуре в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$  в течение 96 часов.

Для исследования процесса сорбции органических красителей была разработана методика, суть которой заключается в следующем. Строили калибровочные кривые сорбции растворов красителей, записывая значения оптической плотности для диапазона известных концентраций растворов красителей при длине волны максимального светопоглощения  $\lambda = 460 \text{ нм}$  для МО и  $\lambda = 665 \text{ нм}$  для МС, соответственно. Толщина светопоглощающего слоя составляла  $l = 0,5 \text{ см}$ . В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Измерения проводили на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ.

Изучение кинетики сорбции проводили путем добавления 250 мг СДГ в 100 мл раствора красителя с концентрацией 20 мг/л. Смесь перемешивали при комнатной температуре пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Далее, через определенные промежутки времени отбирали по 3 мл исследуемого раствора красителя. Пробы центрифугировали при скорости вращения 3500 об/мин в течение 5 минут, а затем определяли равновесную концентрацию краси-

теля в растворе. Количество красителя, перешедшего из раствора в твердую фазу, определяли по формуле

$$m(\%) = \left[ \frac{C_0 - C}{C_0} \right] \cdot 100,$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации красителя в растворе (мг/л), соответственно.

Рентгенофазовый анализ слоистых двойных гидроксидов до и после сорбции проводился с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Инфракрасная спектроскопия проводилась на аппарате Shimadzu IRAffinity-1S.

Результаты исследования сорбции органических красителей образцом СДГ представлены на рис. 1. Анализ сорбционной кривой для метиленового синего (см. рис. 1а) позволяет сделать вывод о том, что процесс удаления красителя из раствора начинает происходить уже в первую минуту, достигая значения, равного 11 %. Затем, до конца эксперимента, концентрация МС практически не менялась, а ее среднее значение составляло ~ 12 %. Конечное количество сорбированного красителя из раствора на СДГ составило 12,8 %.

Характер сорбции метиленового оранжевого, как следует из данных, представленных на рис. 1б, отличается от такового для метиленового синего. Так, на кривой сорбции МО процесс удаления красителя также начинается в первую минуту добавления СДГ в раствор красителя, однако, уже через 2 минуты количество сорбированного из раствора красителя достигает ~75 %. В течение последующих 30 минут наблюдается монотонное увеличение величины  $m$  до ~ 80 % и далее, до конца эксперимента величина  $m$  достигает 82 %.

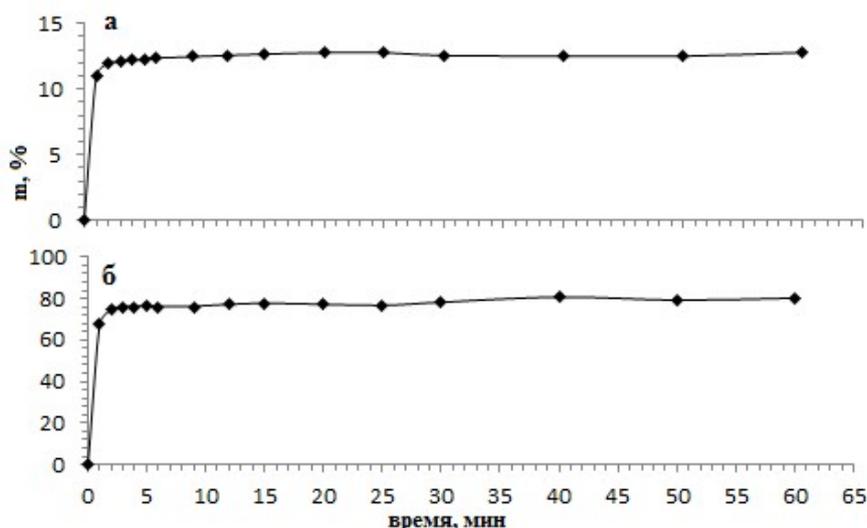


Рис. 1. Кривые сорбции красителя МС (а) и МО (б) на образце СДГ

На рис. 2 представлены результаты ИК спектроскопии образцов до и после сорбции красителей. Так, на спектрах образца СДГ (см. рис. 2а), полученного методом низкого насыщения, наблюдается широкая полоса максимума в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи  $\text{O--H}$ , которые можно отнести как к гидроксильным группам, так и к молекулам воды, адсорбированным на поверхности, а также находящимся в межслоевом пространстве СДГ. Интенсивные полосы поглощения в области  $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным симметричным колебаниям связей  $\text{C=O}$  и  $\text{N=O}$ , которые характеризуют карбонат и нитрат-анионы в межслоевом пространстве [20–23]. Соседний максимум в области  $1645\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания связи  $\text{O--H}$  [24–26]. Максимум в области  $440\text{ см}^{-1}$ , согласно [22], можно отнести к колебаниям связей  $\text{Mg--O}$  и  $\text{Al--O}$ .

На спектрах образцов СДГ (см. рис. 2б,в) можем наблюдать, что интенсивность полос поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связей  $\text{C=O}$  и  $\text{N=O}$  при  $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  заметно увеличилась после сорбции. В литературе отмечается, что это связано с асимметричным растяжением анионов [27]. Так, в случае с анионным красителем МО, интенсивность светопропускания умень-

шилась с 35 до 15 %, а в случае с катионным красителем МС – до 25 %. У образца СДГ + МО наблюдаются полосы поглощения при  $1030\text{ см}^{-1}$ ,  $1110\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания связи S–O, и C–S, соответственно, которые относятся к сульфонат-анионам красителя МО [28]. О наличии молекулы МО свидетельствуют также полоса поглощения при  $1120\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям 1, 4-го заместителя в бензольном кольце, и полоса поглощения при  $1150\text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания связи C–N [29, 30].

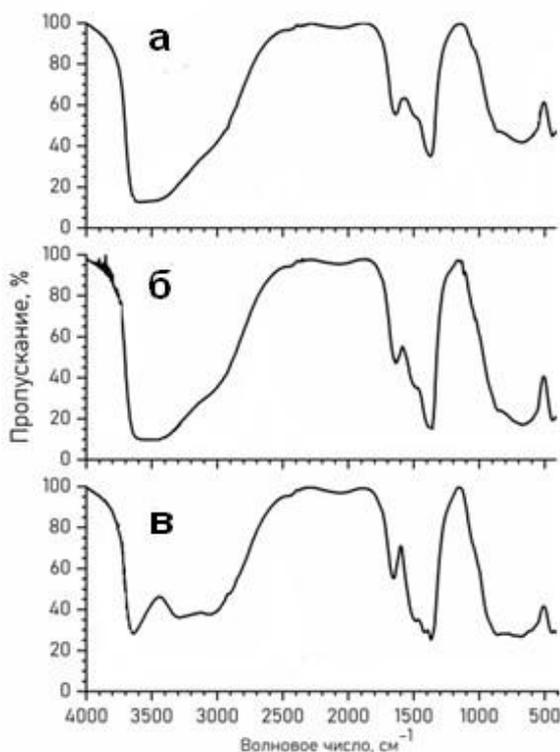


Рис. 2. ИК-спектры образцов:  
а) СДГ; б) СДГ + МО; в) СДГ + МС

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм образцов до и после сорбции красителей.

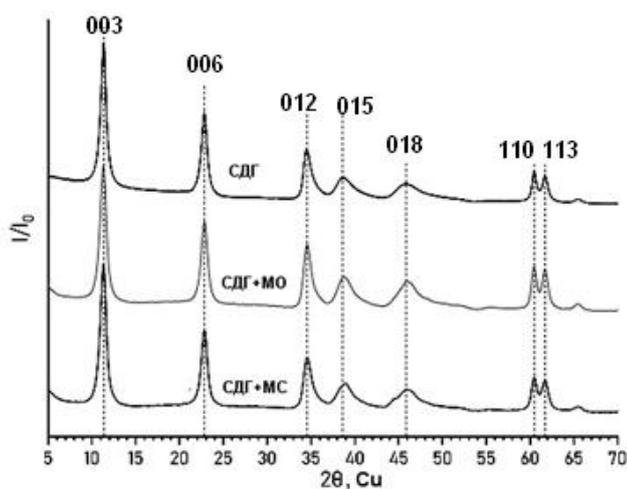


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после сорбции красителей

Проведенный анализ углового распределения дифракционных максимумов и сравнение экспериментальных данных с литературными (ICCD card № 70–18802151) [31, 32] позволил сделать вывод о том, что исходный образец до проведения на нем сорбции можно отнести к слоистому двой-

ному гидроксиду магния и алюминия. Из сравнения дифрактограмм образцов СДГ до и после проведения сорбции красителей следует, что сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо значимых изменений в дифракционной картине образцов: положения, полуширины и интенсивности дифракционных максимумов.

### Обсуждение результатов

Отсутствие структурных изменений в слоистом двойном гидроксиде магния и алюминия после проведения сорбции, с учётом перехода значительной части красителя из раствора в твёрдую фазу (в случае метилового оранжевого она достигает 82 %), позволяет предположить, что сорбция красителей осуществляется на поверхности образцов СДГ в результате межмолекулярных взаимодействий на внешних слоях СДГ, то есть в данном случае имеет место физическая сорбция. В пользу физической сорбции свидетельствует также то, что образец СДГ, используемый в экспериментах, обладает большой площадью удельной поверхности, достигающей  $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Существенное различие в сорбционной емкости СДГ для метилового синего и метилового оранжевого можно объяснить следующим образом. Известно, что СДГ относят к классу неорганических соединений, состоящих из положительно заряженных бруситоподобных слоёв и отрицательно заряженных, гидратированных молекулами воды, межслоевых пространств. Часто их называют гидротальцитами или анионными глинами. Состав идеального гидротальцита, согласно [33] имеет вид  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , а структурную формулу СДГ можно представить в виде  $[\text{M}^{(2+)}_{1-x}\text{M}^{(3+)}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{An}^-)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{(2+)}$  и  $\text{M}^{(3+)}$  двух- и трехвалентные катионы металлов, которые занимают центры октаэдров с общими ребрами, в вершинах которых находятся  $\text{OH}^-$ -группы, образуя при этом бесконечные двумерные поверхностные слои (рис. 4).  $\text{An}^-$  – анионы, которые занимают гидратированную межслоевую область, уравнивающие общий заряд молекулы [34]. К ним относят широкое множество как неорганических анионов, например,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  и т. д.; так и органических: карбоксилаты, сульфонаты, бензоаты, сукцинаты, полиоксометаллаты. Помимо этого, в качестве анионов могут выступать и сложные биомолекулы – ДНК [34], аминокислоты [2–4], белки и ферменты [5, 6] и т. д.

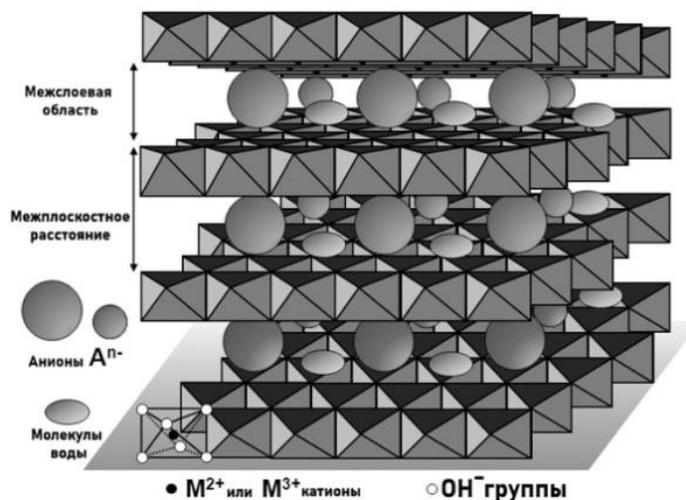


Рис. 4. Обобщенная структура слоистого двойного гидроксида

Органический краситель МС относится к катионным красителям (рис. 5а), из чего следует, что образовавшаяся в ходе диссоциации в водном растворе окрашенная катионная часть молекулы, вследствие кулоновского отталкивания с одноименным зарядом слоев СДГ (см. рис. 4), не позволяет сорбироваться полностью. В данном случае основным фактором удержания ионов красителя на СДГ являются межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами красителя и  $\text{OH}^-$ -группами, находящимися на внешнем слое СДГ [7, 8, 35]. К таким видам взаимодействия можно отнести водородные связи  $\text{S-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{O-H}$ ,  $\text{C-H}$  и другие. МО, напротив, является анионным красителем (рис. 5б), поэтому образовавшаяся окрашенная анионная часть молекулы МО сорбируется гораздо лучше на внешних положительно заряженных слоях СДГ, чем молекулы МС.

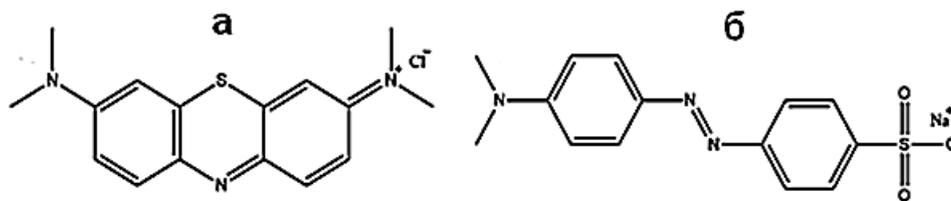


Рис. 5. Структура молекул органических красителей: а – МС; б – МО

### Заключение

Исследована сорбция органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученного методом низкого насыщения.

Установлено, что, сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, сделан вывод о том, что, сорбция красителей происходит на поверхности образца (физическая сорбция).

Показано, что сорбционная ёмкость слоистого двойного гидроксида магния и алюминия, полученного методом низкого насыщения, в случае раствора метиленового оранжевого достигает 82 %, а для раствора метиленового синего – 12,8 %. Предложены возможные причины различия сорбционной емкости для растворов МО и МС.

### Список источников

1. Zhou Y. // Environmental pollution. 2019. V. 252. P. 352. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
2. Aisawa S. // Journal of Solid State Chemistry. 2001. V. 162, No. 1. P. 52. DOI: 10.1006/jssc.2001.9340.
3. Fudala A., Pálinkó I., Hrivnák B., Kiricsi I. // Journal of thermal analysis and calorimetry. 1999. V. 56, No. 1. P. 317. DOI:10.1023/A:1010190315865.
4. Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W. // Clay science. 2000. V. 11, No. 3. P. 317. DOI:10.11362/jcssjclayscience1960.11.317.
5. Gardner E.A., Yun S.K., Kwon T. et al. // Applied clay science. 1998. V. 13, No. 5–6. P. 479. DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00040-4.
6. Bravo-Suárez J.J., Páez-Mozo E.A., Oyama S.T. // Chemistry of materials. 2004. V. 16, No. 7. P. 1214. DOI: 10.1021/cm034853c.
7. Miyata S. // Clays and Clay minerals. 1980. V. 28, No. 1. P. 50. DOI: 10.1346/CCMN.1980.0280107.
8. Rives V., Ulibarri M.A. // Coordination chemistry reviews. 1999. V. 181, No. 1. P. 61. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
9. Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K. // Clays and Clay Minerals. 1995. V. 43, No. 4. P. 427. DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430405.
10. Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G. et al. // International Journal of Pharmaceutics. 2001. V. 220, No. 1–2. P. 23. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00629-9.
11. Khan A.I., O'Hare D. // Mater. Chem. 2002. V. 12, No. 11. P. 3191. DOI: 10.1039/B204076J.
12. Wang Q., O'Hare D. // Chemical Reviews. 2012. V. 112, No. 7. P. 4124. DOI: 10.1021/cr200434v.
13. Pan D.A., Zhang H., Zhang T. et al. // Chemical Engineering Science. 2010. V. 65, No. 12. P. 3762. DOI: 10.1016/j.ces.2010.03.013.
14. Evans D.G., Duan X. // Chem. Commun. 2006. V. 5. P. 485. DOI: 10.1039/B510313B.
15. Williams G.R., O'Hare D. // Journal of Materials Chemistry. 2006. V. 16, No. 30. P. 3065. DOI: 10.1039/B604895A.
16. Hájek M., Kutálek P., Smoláková L. et al. // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 263. P. 160. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.006.
17. Tanaka R., Ogino I., Mukai S.R. // ACS omega. 2018. V. 3, No. 12. P. 16916. DOI: 10.1021/acsomega.8b02557.
18. Dixit M. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. V. 19, No. 2. P. 458. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.08.028.

19. Fadeev V.V., Tronov A. P., Tolchev A. V. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. V. 68, No. 5. P. 538. DOI: 10.1134/S0036023623600478.
20. Varga G., Szabados M., Kukovecz A. et al. // Materials Research Letters. 2020. V. 8, No. 2. P. 68. DOI: 10.1080/21663831.2019.1700199.
21. Abniki M., Moghimi A., Azizinejad F. // Journal of the Serbian Chemical Society. 2020. V. 85, No. 9. P. 1223. DOI: 10.2298/JSC191011004A.
22. Chen L., Sun B., Wang X. et al. // Journal of Materials Chemistry B. 2013. V. 1, No. 17. P. 2268. DOI: 10.1039/C3TB00044C.
23. Cardinale A.M., Carbone C., Consani S. et al. // Crystals. 2020. V. 10, No. 6. P. 443. DOI: 10.3390/cryst10060443.
24. Kim H.S., Kudo T., Honma I. // Solid State Ionics. 2010. V. 181, No. 19–20. P. 883. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.04.037.
25. Wang X., Zhu X., Meng X. // RSC advances. 2017. V. 7, No. 56. P. 34984. DOI: 10.1039/C7RA04646D.
26. Aisawa S., Nakada C., Hirahara H. et al. // Applied Clay Science. 2019. V. 180. P. 1. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105205.
27. Lafi R., Charradi K., Djebbi M.A. et al. // Adv.Powder Technology. 2016. V. 27, No. 1. P. 232. DOI: 10.1016/j.appt.2015.12.004.
28. DriciSetti N., Jouini N., Derriche Z. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. V. 71, No. 4. P. 556. DOI: 10.1016/j.jpics.2009.12.035.
29. Zaghloul A., Benhiti R., AitIchou A. et al. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 37. P. 3793. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.676.
30. Kuljiraseth J., Wangriya A., Malones J.M.C. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 243. P. 415. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.073.
31. Kong L., Tian Y., Pang Z. et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 371. P. 893. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.116.
32. Leont'eva N.N., Drozdov V.A., Bel'skaya O.B. et al. // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. P. 509. DOI: 10.1134/S1070363220030275.
33. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catalysis today. 1991. V. 11, No. 2. P. 173. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
34. Kwak S.Y. // Solid State Ionics. 2002. V. 151, No. 1–4. P. 229. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00714-2.
35. D'Souza S.A. // Advances in pharmaceuticals. 2014. V. 2014. P. 1–12. DOI: 10.1155/2014/304757.

**Тронов Артем Павлович** – старший преподаватель кафедры химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: arteq\_tron@mail.ru

**Толчев Александр Васильевич** – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avtolchev@csu.ru

**Фадеев Владислав Владимирович** – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vladislav\_fadeev98@mail.ru

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

**Морозов Роман Сергеевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovrs@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.  
The article was submitted 22 April 2024.*

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА (IV) С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

Д.Р. Худайбердина<sup>1✉</sup>, А.П. Назырова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Челябинск, Россия

✉ dkhudaiberdina@gmail.com

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования влияния неионогенных поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) с трифенилметановым красителем бромпирогаллоловым красным (БПК). Также изучены оптимальные условия образования и свойства комплексов, влияние на комплексообразование органических растворителей различной природы. Изучены спектры поглощения и кинетика реакции образования комплексов состава БПК-ПАВ и Ti-БПК-ПАВ. В качестве неионогенных поверхностно-активных веществ выбраны ОП-7 и ОП-10, различающиеся длиной оксиэтиленовой цепи. Повышение концентрации ПАВ не приводит к батохромным или гипсохромным сдвигам на спектрах поглощения, однако при достижении концентрации ОП-7 до 0,07 % и ОП-10 до 0,008 % происходит увеличение оптической плотности раствора. При анализе кинетических зависимостей было обнаружено, что в отсутствие поверхностно-активных веществ в образующийся комплекс не стабилизируется в течение двух часов, в то время как при увеличении концентрации ОП-7 комплекс образуется в течении 16 минут и остается стабильным в течение длительного времени. В присутствии ОП-10 комплекс стабилизируется также за 16 минут и остается устойчивым около часа при концентрации 0,008 %, при дальнейшем увеличении концентрации происходит разрушении комплекса и падение оптической плотности. Присутствие в реакционной смеси органических растворителей, в частности ацетона, практически никак не влияет на оптическую плотность раствора органического реагента, но гипохромно воздействует на образующийся комплекс с титаном, что может свидетельствовать о проникновении ацетона во внутреннюю координационную сферу и разрушении соединения металла с органическим реагентом, на что указывает также выпадение осадка при достижении концентрации ацетона 40 %. Градуировочная зависимость Ti-БПК-ОП-10 линейна в диапазоне концентраций от  $0,4 \cdot 10^{-5}$  до  $9,6 \cdot 10^{-5}$  М, для системы Ti-БПК-ОП-7 этот интервал составляет  $(0,4-8,0) \cdot 10^{-5}$  М. В большей степени комплексообразованию мешают ионы ванадия (V), алюминия (III). Мешающее влияние данных ионов можно устранить введением в систему лимоннокислого аммония и аскорбиновой кислоты. Используя экспериментальные данные и графические методы – метод отношения наклонов, метод молярных отношений и метод изобестической точки, – установили стехиометрический состав реагентов комплекса. В системах с ОП-7 и ОП-10 существуют две формы комплекса титана с БПК: в соотношении 1:2 и, при увеличении концентрации БПК, в соотношении 1:4. Графический метод Комаря показал, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы с соотношением 1:4, константы устойчивости для систем Ti-БПК-ОП-10 и Ti-БПК-ОП-7 в этом случае составили соответственно  $6 \cdot 10^{15}$  и  $2,5 \cdot 10^{16}$ .

**Ключевые слова:** комплексообразование, титан (IV), бромпирогаллоловый красный, поверхностно-активные вещества, спектрофотометрический анализ

**Для цитирования:** Худайбердина Д.Р., Назырова А.П. Влияние поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) с бромпирогаллоловым красным // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 161–170. DOI: 10.14529/chem240416

## THE EFFECT OF SURFACTANTS ON THE COMPLEXATION OF TITANIUM (IV) WITH BROMOPYROGALLOL RED

D.R. Khudauberdina<sup>1✉</sup>, A.P. Nazyrova<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Federal centre for animal health, Chelyabinsk, Russia

✉ dkhudaiberdina@gmail.com

**Abstract.** The article presents the investigation results of the effect of nonionic surfactants on the complexation of titanium (IV) with bromopyrogallol red (BPR), a triphenylmethane dye. The optimal formation conditions, properties of complexes, and the effect of various organic solvents on the complexation have also been studied. The absorption spectra and kinetics of the complex formation reaction have been studied for compositions such as BPR-surfactant and Ti-BPR-surfactant. The substances OP-7 and OP-10, which differ by length of oxyethylene chain, have been selected as nonionic surfactants. An increase in the concentration of surfactants does not lead to bathochromic or hypsochromic shifts in the absorption spectra; however, when the concentration of OP-7 reaches 0.07% or OP-10 is up to 0.008%, the the solution absorbance increases. For kinetic dependences, it has been found that in the absence of surfactants the resulting complex does not stabilize for two hours, while with an increase in the concentration of OP-7, the complex forms within 16 minutes and remains stable for a long time. In the presence of OP-10, the complex also stabilizes in 16 minutes and remains stable for an hour at the concentration of 0.008%, with a further increase in concentration, the complex collapses and its absorbance decreases. The presence of organic solvents in the reaction mixture, in particular acetone, practically does not affect the absorbance of the organic reagent solution in any way, but hypochromically affects the resulting complex with titanium, which may indicate the penetration of acetone into the inner coordination sphere and the destruction of the metal compound with the organic reagent, which is also indicated by precipitation, if the acetone concentration reaches 40%. The calibration curve of Ti-BPR-OP-10 is linear in the concentration range from  $0.4 \times 10^{-5}$  to  $9.6 \times 10^{-5}$  M, for the Ti-BPR-OP-7 system this interval is  $(0.4-8.0) \times 10^{-5}$  M. The complexation is hindered by vanadium (V) and aluminum (III) ions. The interfering effect of these ions can be eliminated by introducing ammonium citrate and ascorbic acid into the system. Using experimental data and graphical methods – the slope ratio method, the molar ratio method and the isobestic point method – the stoichiometric composition of the reagents in the complex has been established. In systems with OP-7 and OP-10, there are two forms of titanium complex with BPR: with the 1:2 ratio and, at increased BPR concentration, with the 1:4 ratio. Komar's graphical method has shown that complexes with the 1:4 ratio have the greatest stability, the stability constants for Ti-BPR-OP-10 and Ti-BPR-OP-7 systems in this case are  $6 \times 10^{15}$  and  $2.5 \times 10^{16}$ , respectively.

**Keywords:** complexation, titanium (IV), bromopyrogallol red, surfactants, spectrophotometric analysis.

**For citation:** Khudauberdina D.R., Nazyrova A.P. The effect of surfactants on the complexation of titanium (IV) with bromopyrogallol red. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):161–170. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240416

### Введение

В настоящее время титан используется в промышленности для получения композиционных твердосплавных материалов, а также его определение проводят в рудах, минералах, промышленных водах и технологических продуктах [1]. Применение титана обширно, поскольку он обладает отличной совместимостью с углепластиком, используемым в двигателях ракет, а также снижает коэффициент теплового расширения [2]. Способы количественного определения титана широко исследуются [3–6]. Спектр применения данного элемента растет с каждым годом, что требует также создания максимально экспрессных, чувствительных и избирательных методик его определения.

Значительную роль в возможности спектрофотометрического обнаружения титана играет его способность образовывать окрашенные комплексные соединения с различными веществами. На эту способность большое влияние оказывают не только сами участники реакции комплексообразования, но и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, которые выступают в роли модификаторов химических свойств агентов реакции.

В присутствии катионных ПАВ, например, Triton X-114, в реакции комплексообразования с металлами наблюдается увеличение числа координационных лигандов. Вследствие этого увеличивается интенсивность полосы поглощения образующегося комплекса, что позволяет увеличить не только чувствительность, но и точность метода, так как полосы становятся значительно тоньше [7].

Смесь анионных и катионных ПАВ может быть особенно эффективна для улучшения метрологических характеристик анализа благодаря двойному эффекту: катионные ПАВ увеличивают число лигандов за счет разрыхления гидратной оболочки металла, а анионные ПАВ сольбилизируют полученный комплекс, что необходимо для избирательного анализа ионов многих металлов. Лучший эффект выделения и концентрирования комплексного соединения может быть получен при соотношении катионного и анионного составляющих 1:2 [8].

При сравнении влияния ПАВ различной природы на оптическую плотность комплексного соединения не имеющего кислотных или основных групп замечено, что неионные ПАВ и анионные ПАВ увеличивают оптическую плотность значительно эффективнее, чем катионные ПАВ. Неионные ПАВ также имеют ещё одно преимущество в виде высокого молярного коэффициента поглощения и плато на графике его зависимости от pH, что позволяет проводить анализ в большем интервале концентраций и кислотности среды [9].

К свойствам катионных ПАВ можно также отнести образование ионных ассоциатов стехиометрического состава при взаимодействии КПАВ и реагентов, содержащих кислотные группы, что делает возможным использование этих ПАВ в реакциях комплексообразования металлов и хромофорных хелатообразующих реагентов. Литературные данные также показывают, что образование ассоциатов по ионизованным ауксохромным группам реагентов сопровождается бато- и гиперхромными эффектами, изменением протолитических свойств и растворимости реагентов. Неионные ПАВ практически не влияют на положения максимума той или иной формы реагента красителя, а только увеличивают оптическую плотность, в присутствии же катионных ПАВ положения максимумов смещены батохромно, это означает, что ассоциаты образуются в более кислой среде. Эти данные позволяют сделать вывод об эффективности применения именно КПАВ для реагентов с кислотными группами [10, 11].

Улучшение спектрофотометрических характеристик в присутствии ПАВ наблюдается чаще всего для комплексов металлов с трифенилметановыми красителями. Для красителей отличных от трифенилметановой группы существенное влияние ПАВ на сдвиг максимумов или на оптическую плотность практически не наблюдается [12].

Трифениловые красители используются из-за их комплексообразующих свойств. Красители этой группы способны образовывать окрашенные комплексы как с неметаллами, так и с металлами [13]. Для определения металлов используются специфичные красители- бромпирогаллоловый и пирогаллоловый красный благодаря их способности образовывать водорастворимые окрашенные комплексы с различными редкоземельными элементами в виде бинарных комплексов для их микроопределения [14–17].

В частности, при изучении влияния катионных поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) и меди (II) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным показано, что депротонирование реагентов с помощью КПАВ приводит к повышению их реакционной способности и возможности комплексообразования в сильнокислых средах, что играет большую роль для воспроизводимости спектрофотометрического определения малых концентраций ионов металлов [18, 19].

Целью данной работы является изучение влияния неионных ПАВ на комплексообразование титана с бромпирогаллоловым красным, а также получение информации о свойствах образующегося комплекса и оптимальных условиях его образования.

### Экспериментальная часть

В ходе выполнения работы использовались следующие реактивы: стандартный раствор титана, раствор бромпирогаллолового красного, растворы ОП-7 и ОП-10. Все растворы готовились растворением точной навески, рабочие растворы готовились из стандартных путем разбавления. Для создания и поддержания кислотности среды использовались буферные растворы с pH в интервале 1–5, для установления влияния органических растворителей использовались полярный апротонный растворитель – ацетон и полярный протонный растворитель – изопропиловый спирт.

Для регистрации оптической плотности исследуемых комплексов использовался Спектрофотометр ПЭ-5300. Кислотность растворов контролировалась с помощью рН-метра «Эксперт-001» с индикаторным стеклянным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Чтобы изучить комплексообразование титана с бромпирогаллоловым красным, необходимо изучить кинетику процесса; влияние на оптическую плотность концентрации компонентов, входящих в комплекс, а также показателя кислотности среды; влияние мешающих ионов на комплексообразование; изучить стехиометрию комплекса и произвести расчёты констант устойчивости комплексов.

Влияние концентрации компонентов изучали путем приготовления растворов с переменной концентрацией определяемого компонента. За оптимальную концентрацию принималась та, при которой светопоглощение комплекса максимально.

Для определения соотношения компонентов, входящих в комплекс, использовали метод отношения наклонов, метод изобестической точки и метод молярных отношений.

Для определения стехиометрических коэффициентов по методу отношения наклонов использовали отношение тангенсов углов наклонов прямолинейных участков зависимости оптической плотности от концентрации бромпирогаллолового красного и тангенса угла наклона градуировочного графика.

Для определения стехиометрического коэффициента реагента по методу молярных отношений была построена зависимость  $A-C_r/C_m$ , для расчёта коэффициента  $n$  использовали предельные значения оптической плотности раствора реагента и раствора комплекса  $A$ , а также концентрации металла  $C_m$  и реагента  $C_r$  по формуле

$$n = \frac{A_{\text{ПР}} / (C_m l)}{A_{\text{ПР}}' / (C_r l)}. \quad (1)$$

Определение стехиометрического коэффициента реагента по методу изобестической точки проводили с помощью графической зависимости  $A-C_r/(C_r+C_m)$ , определяли абсциссу изобестической точки и с помощью неё рассчитывали коэффициент  $n$  по уравнению

$$\frac{C_r}{C_r + C_m} = \frac{n}{n + 1}. \quad (2)$$

Константу устойчивости  $K_p$  и коэффициент молярного поглощения  $\varepsilon_K$  анализируемого комплекса определяли, используя графическую интерпретацию метода Комаря – Толмачева. При определении  $\varepsilon_K$  и  $K_p$ , как и в аналитическом варианте, измеряют оптические плотности растворов с различными концентрациями реагирующих компонентов, но при постоянном стехиометрически требуемом соотношении. По данным измерения оптической плотности растворов строят график в координатах  $Cl/A - l^{n+1}\sqrt{A^n}$ , по которому находят сначала  $\varepsilon_K$ , а затем, определив угловой коэффициент прямой ( $b = Q$ ), рассчитывают константу равновесия по уравнению [20]:

$$K_p = \frac{C_H^n l^n}{n^n \varepsilon_K Q^{n+1}} = \left( \frac{C_H l}{n} \right)^n \frac{1}{\varepsilon_K b^{n+1}}, \quad (3)$$

где  $C_H$  – концентрация ионов водорода,  $l$  – оптическая длина кюветы, см.

### Обсуждение результатов

**Спектры поглощения.** Спектры поглощения комплексов были сняты в присутствии неионных поверхностно-активных веществ различной концентрации в широком интервале длин волн. Результаты приведены на рис. 1, 2.

При определении аналитической длины волны было замечено, что при повышении концентрации ОП-7 и ОП-10 заметных гипсохромных или батохромных сдвигов не происходит, однако при увеличении концентрации ОП-7 до 0,07 % и ОП-10 до 0,008 % происходит увеличение оптической плотности раствора.

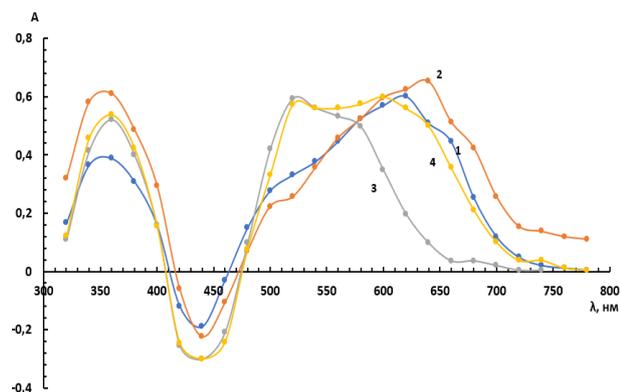


Рис. 1. Спектры поглощения раствора комплекса реагента с титаном (IV) с концентрациями  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$  М, при различной концентрации ОП-10, при постоянном pH 1,5: 1 – ОП-10 0 %; 2 – ОП-10 0,07 %; 3 – ОП-10 0,008 %; 4 – ОП-10 0,3 %

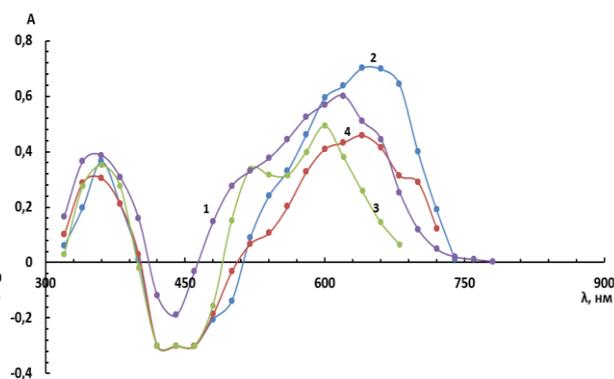


Рис. 2. Спектры поглощения раствора комплекса реагента с титаном (IV) с концентрациями  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$  М, при различной концентрации ОП-7, при постоянном pH 1,5: 1 – ОП-7 0 %; 2 – ОП-7 0,008 %; 3 – ОП-7 0,07 %; 4 – ОП-7 0,3 %

**Кинетика комплексообразования.** Путем построения кинетических кривых в координатах  $A-t$  (с), полученных измерением оптической плотности через равные промежутки времени, было определено время образования комплексов. При анализе кинетических зависимостей было обнаружено, что в отсутствие стабилизирующих реагентов комплекс не стабилизируется за два часа. При увеличении концентрации ОП-7 комплекс образуется в течении 16 минут и остается стабильным на протяжении двух часов с концентрацией ОП-7 0,07 % и в течение одного часа с концентрацией 0,3 %. Таким образом оптимальная концентрация ОП-7 составила 0,07 %. В присутствии ОП-10 комплекс стабилизируется за 16 минут и остается стабильным час при концентрации 0,008 %, при дальнейшем увеличении концентрации происходит разрушению комплекса и падение оптической плотности, поэтому концентрация 0,008 % в системе с ОП-10 является наиболее оптимальной. Кинетические кривые приведены на рис. 3, 4.

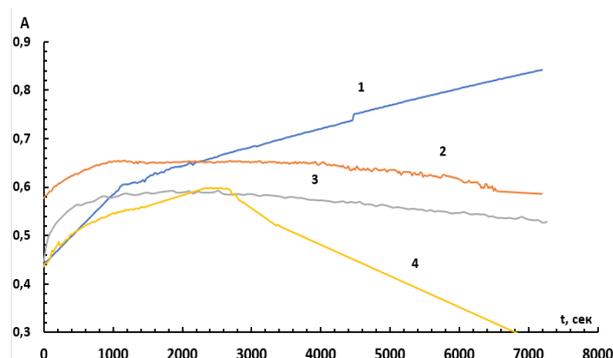


Рис. 3. Кинетическая зависимость оптической плотности раствора реагента с титаном (VI) ( $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$  М, pH 1,5) от времени: 1 – ОП-10 0 %; 2 – ОП-10 0,008 %; 3 – ОП-10 0,07 %; 4 – ОП-10 0,3 %

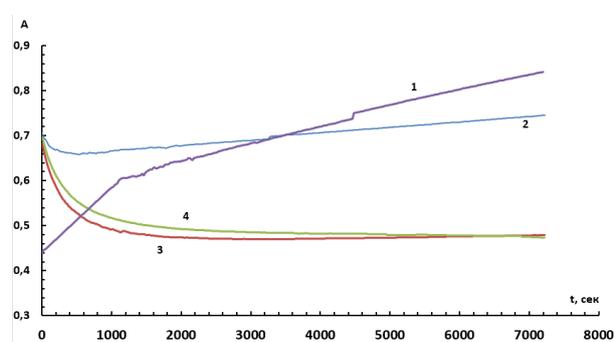


Рис. 4. Кинетическая зависимость оптической плотности раствора реагента с титаном (VI) ( $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$  М, pH 1,5) от времени: 1 – ОП-7 0 %; 2 – ОП-7 0,008 %; 3 – ОП-7 0,07 %; 4 – ОП-7 0,3 %

**Определение оптимального pH.** В ходе изучения зависимости оптической плотности комплекса от pH был выбран интервал, позволяющий получить максимальную оптическую плотность: 3–3,5 для системы Ti(IV)-БПК-ОП-10 и 3,5–3,7 – для системы Ti(IV)-БПК-ОП-7. Известно, что при данном pH в растворе существует форма  $\text{H}_2\text{R}$ -бромпирогаллолового красного, которая и образует комплекс с ионом титана (IV) [21]. Графические зависимости оптической плотности образующихся комплексов от кислотности среды приведены на рис. 5, 6.

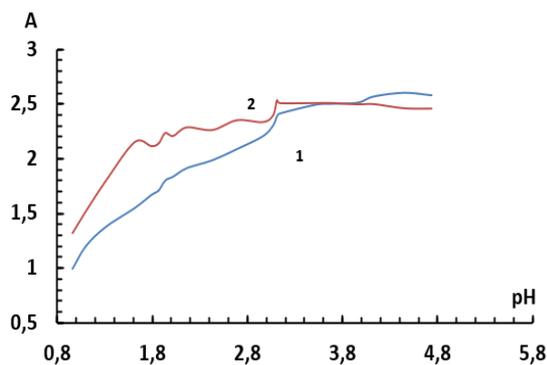


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от рН для раствора реагента  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , 1 –  $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$ , 2 –  $C(\text{ОП-7}) = 0,07$

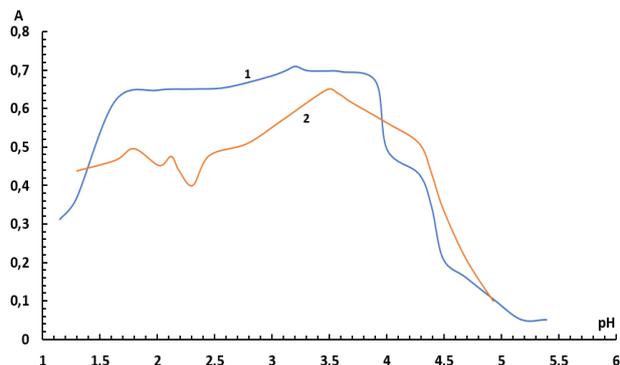


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от рН для раствора комплекса  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , 1 –  $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$ , 2 –  $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

Таким образом, были выбраны значения рН растворов, при которых проводили дальнейшие опыты, данные представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Оптимальный интервал рН в системах с ОП-10 и ОП-7

MeR	рН
БПК–Ti–ОП-10	3,00–3,50
БПК–Ti–ОП-7	3,50–3,70

**Влияние концентрации бромпирагаллолового красного.** На рис. 7, 8 представлены зависимости оптической плотности от концентрации БПК для растворов БПК-ПАВ и комплекса Ti-БПК-ПАВ соответственно.

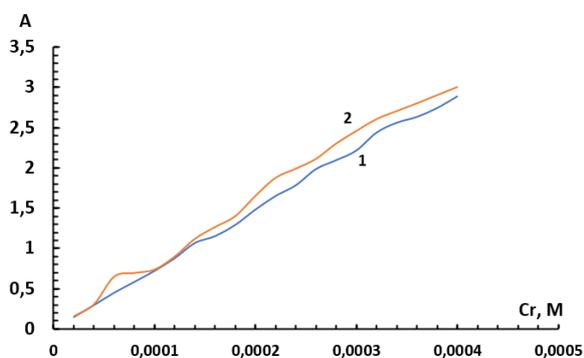


Рис. 7. Влияние концентрации БПК на оптическую плотность раствора реагента при рН 3,5: 1 –  $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$ , 2 –  $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

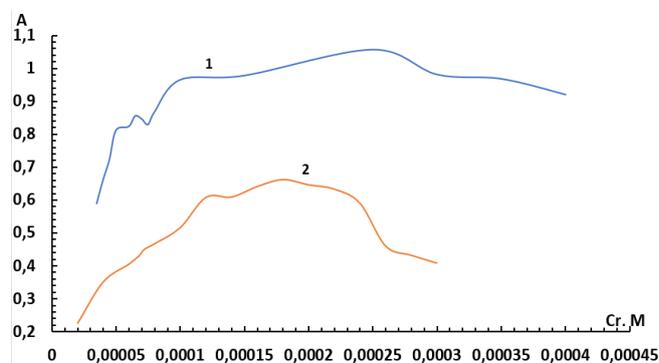


Рис. 8. Влияние концентрации БПК на оптическую плотность раствора комплекса при рН 3,5,  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ , 1 –  $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$ , 2 –  $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

На основании этих зависимостей были подобраны наиболее эффективные концентрации компонентов комплекса, позволяющие получить высокие значения оптических плотностей. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Оптимальные концентрации компонентов в комплексе

Компонент	Концентрация, моль/л	
	БПК+Ti+ОП-10	БПК+Ti+ОП-7
БПК	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
ОП-10	$1,2 \cdot 10^{-4}$	–
ОП-7	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$

**Влияние органического растворителя.** Для изучения влияния растворителей на комплексообразование согласно ранее полученным данным были приготовлены растворы с добавлением соответствующего растворителя. На рис. 9, 10 приведены зависимости оптической плотности раствора Ti-БПК-ОП-7 от концентрации введенного органического растворителя. Аналогичный опыт был проведен для системы Ti-БПК-ОП-10.

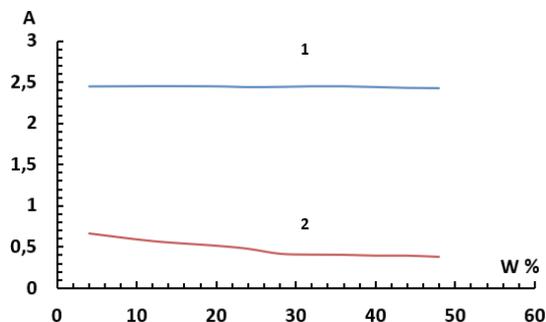


Рис. 9. Зависимость оптической плотности раствора реагента (1) и комплекса (2) от концентрации изопропилового спирта при  $l = 10$  мм,  $pH = 3,5$ ,  $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$  М,  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{ОП-7}) = 0,07$  %

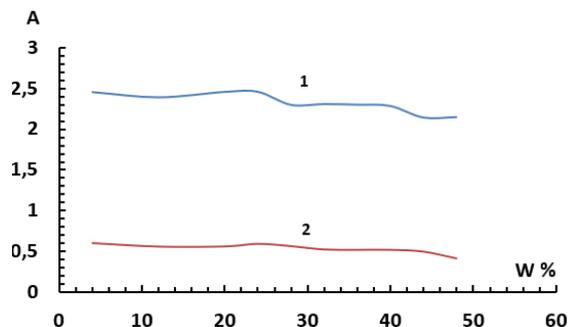


Рис. 10. Зависимость оптической плотности раствора реагента (1) и комплекса (2) от концентрации ацетона при  $l = 10$  мм,  $pH = 3,5$ ,  $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$  М,  $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$  М,  $C(\text{ОП-7}) = 0,07$  %

При добавлении в систему ацетона выше 40 % наблюдалось выпадение осадка. Полученные результаты позволяют показывать, что введение органических растворителей практически не влияет на оптическую плотность растворов реагента и негативно, гипохромно, влияет на оптическую плотность раствора комплекса.

Отрицательное влияние органических растворителей на оптическую плотность раствора комплекса может свидетельствовать о проникновении их во внутреннюю координационную сферу и разрушении соединения металла с органическим реагентом, на что указывает также выпадение осадка при достижении высоких концентраций органических растворителей в растворе.

Один из используемых в работе – ацетон – обладает высоким донорным числом ( $DN = 17,0$ ), но меньшим, чем у воды ( $DN = 18,0$ ). Акцепторное число ацетона значительно ниже, чем у воды (12,5 и 54,8 соответственно). Уменьшение  $\epsilon$  (диэлектрической проницаемости) по мере добавления ацетона ( $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 81,0$ ;  $\epsilon(\text{ацетона}) = 20,7$ ) способствует процессам ассоциации ионов, что приводит к дополнительной стабилизации комплексных соединений. Однако, ацетон – растворитель координирующий, поэтому вполне вероятно, что его молекулы будут входить во внутреннюю координационную сферу. Это влияние ацетона можно рассматривать как отрицательное, так как разрушая комплекс и одновременно с этим влияя на сольватируемость реагентов он может привести к выпадению осадка.

Еще одним используемым в работе растворителем является изопропиловый спирт. Большинство растворов реагентов готовятся именно в смеси воды и изопропилового спирта. Донорное число изопропилового спирта (36) гораздо выше, чем у ацетона, по-видимому, при низком донорном числе комплекс и краситель перестают растворяться и выпадают в осадок [22–23].

**Влияние мешающих компонентов.** Для определения влияния мешающих компонентов были приготовлены растворы исследуемых комплексов с различной концентрацией ионов, потенциально оказывающих мешающее воздействие. За мешающие ионы принимались те, присутствие которых в растворе приводит к изменению оптической плотности на 5 и более %. Результаты приведены в табл. 3.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что анализу сильно мешают ионы ванадия (V), алюминия (III). Мешающее влияние данных ионов можно устранить введением в систему лимоннокислого аммония и аскорбиновой кислоты.

Соотношения концентрации ионов, мешающих определению титана

Ион	Соль	$C_{\text{ион}}/C_{\text{Ti}}$	
		Ti+БПК+ОП-10	Ti+БПК+ОП-7
$V^{5+}$	$NaVO_3$	1	1
$Al^{3+}$	$AlCl_3$	2	2
$Fe^{3+}$	$Fe(NO_3)_3$	5	5
$Cr^{6+}$	$K_2Cr_2O_7$	5	5
$Ni^{3+}$	$NiSO_4$	20	10
$NO_3^-$	$NaNO_3$	5	5
$SO_4^{2-}$	$Na_2SO_4$	> 300	> 300

**Влияние концентрации Ti.** Для определения концентрации титана фотометрировали растворы с различной концентрацией металла, после чего строили градуировочные зависимости в координатах оптическая плотность – концентрация титана (моль/л). Зависимости приведены на рис. 11, 12.

Для системы Ti(IV)-БПК-ОП-10 пределы для градуировки составили  $(0,4-9,6) \cdot 10^{-5}$  М, градуировочная характеристика:  $y = 2,16 \cdot 10^4 x$ , для системы Ti(IV)-БПК-ОП-7 –  $(0,4-8,0) \cdot 10^{-5}$  М, градуировочная характеристика:  $y = 2 \cdot 10^4 x$ .

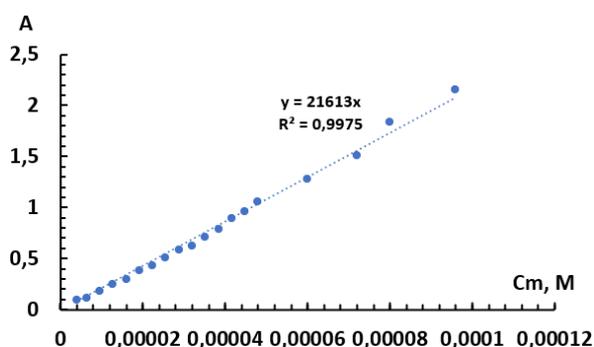


Рис. 11. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации титана: при  $l = 10$  мм,  $pH = 3,5$ ,  $C(\text{БПК}) = 1,5 \cdot 10^{-4}$  М,  $C(\text{ОП-10}) = 0,008$  %

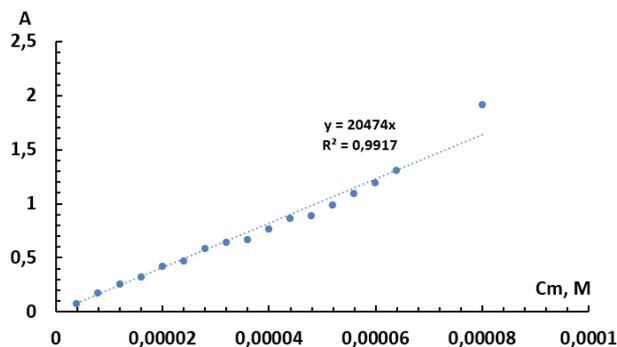


Рис. 12. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации титана: при  $l = 10$  мм,  $pH = 3,5$ ,  $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$  М,  $C(\text{ОП-7}) = 0,07$  %

**Определение состава комплексного соединения.** Изучение стехиометрии тремя методами позволило прийти к выводу, что в системах с ОП-7 и ОП-10 существуют две формы комплекса титана с БПК, со стехиометрией 1:2 и, при увеличении концентрации БПК, 1:4. Стехиометрические коэффициенты систем представлены в табл. 4, 5.

Таблица 4  
Стехиометрические коэффициенты БПК в присутствии ОП-10

Метод определения коэффициента	Соотношение m:n в пределах концентраций органического реагента	
	$(3,5-6,5) \cdot 10^{-5}$ М	$(0,7-2,0) \cdot 10^{-4}$ М
Метод молярных отношений	1:2	1:4
Метод изобестической точки	1:2	1:4
Метод отношения наклонов	1:2	1:4

Таблица 5  
Стехиометрические коэффициенты БПК в присутствии ОП-7

Метод определения коэффициента	Соотношение m:n в пределах концентраций органического реагента	
	$(2-7,5) \cdot 10^{-5}$ М	$(0,8-2,0) \cdot 10^{-4}$ М
Метод молярных отношений	1:2	1:4
Метод изобестической точки	1:2	1:4
Метод отношения наклонов	1:4	1:4

Данные о форме БПК в растворе с  $pH = 3$  позволили предположить структуры полученных комплексов. В комплексе со стехиометрическим отношением 1:2 координационное число титана

на 6, этот комплекс достигает устойчивости благодаря двум замкнутым циклам с координационными связями. В комплексе 1:4 координационное число титана 8, что возможно, поскольку частица  $Ti \rightarrow O$  имеет в растворе октаэдрическую координацию, которая может сохраниться и при замещении на ионы бромпиригаллолового красного [24, 25]. Данный комплекс обладает хорошей устойчивостью из-за уже четырех замкнутых через титан циклов с координационными связями, его структурная формула приведена на рис. 13.

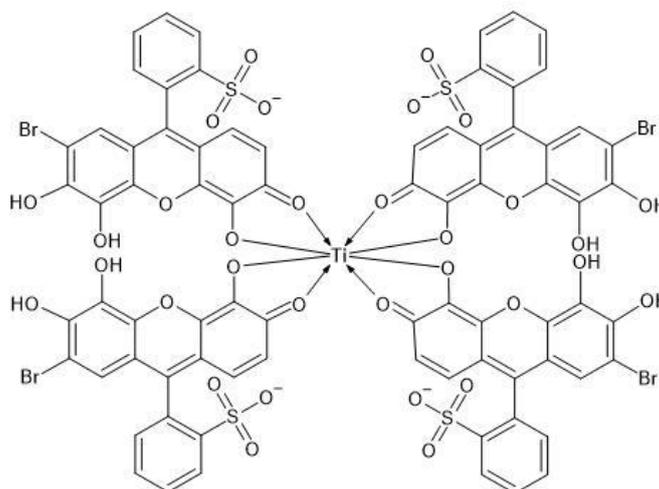


Рис. 13. Предполагаемая структура комплексного соединения бромпиригаллолового красного с титаном (IV) в соотношении 1:4

**Константа устойчивости.** С использованием графической интерпретации метода Комаря определили константы устойчивости комплексов различного состава, образующихся в присутствии ОП-10 и ОП-7. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Константы устойчивости комплексов различного состава

Стабилизирующий реагент в системе Ti(IV)-БПК	Соотношение m:n	
	1:2	1:4
ОП-10	$2 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{15}$
ОП-7	$4,98 \cdot 10^{12}$	$2,49 \cdot 10^{16}$

### Выводы

Таким образом, на основании всего вышеизложенного можно сделать вывод о том, что бромпиригаллоловый красный, стабилизированный неионными ПАВ, является перспективным реагентом для количественного определения титана (IV) с высокой чувствительностью, избирательностью и экспрессностью.

### Список источников

1. *Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R. et al.* // Biomedical applications of titanium and its alloys. 2008. No. 60. P. 46. DOI: 10.1007/s11837-008-0031-1
2. *Boyer R.R.* // Adv Perform Mater. 1995. No. 2. P. 349.
3. Люминесцентный способ определения титана: пат. 256332 А1 СССР/1237404/23-26: заявл. 05.05.1968; опубл. 04.11.1969; заявитель Институт общей и неорганической химии АН Украинской ССР.
4. Способ определения титана: пат. 256336 А1 СССР/1210130/23-26: заявл. 08.01.1968; опубл. 04.11.1969 / М.К. Ахмедли, Н.Н. Басаргин, М.М. Ширинов; заявитель Азербайджанский государственный университет им. С. М. Кирова.
5. *Dai Y., Tian L., Zou D., Cao S.* // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. No. 474. P. 26. DOI: 10.1088/1755-1315/474/5/052030

6. *Симаков П.Е.* Концентрирование и определение микроколичеств молибдена(VI), циркония(IV) и титана(IV) в породах и сплавах полимерными комплексообразующими: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Орловский государственный университет. М., 2010. 21 с.
7. *Racheva P.V., Milcheva N.P., Genc F. et al.* // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021. No. 262. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120106
8. *Akl Z. F.* // *Chemical Papers*. 2021. No. 75 (11). P. 5729. DOI: 10.1007/s11696-021-01752-2
9. *Даидэндэв Бурмаа, Иванов В.М., Физуровская В.Н.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2000. Т. 41, № 2. С. 115. EDN: ESDBCJ
10. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2005. Т. 43, № 5. С. 291.
11. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2018. Т. 8, вып. 1. С. 39. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53
12. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 28. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-28-38
13. *Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А. и др.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2007. Т. 149, кн. 4. С. 39. EDN: JJTQZB
14. *Susmitha K., Thirumalachary M., Singh T.C. et al.* // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014. No. 59 (1). P. 2265. DOI: 10.4067/S0717-97072014000100005
15. *Salveson P.J., Haerianardakani S., Thuy-Boun A. et al.* // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. No. 140 (37). P. 11745. DOI: 10.1021/jacs.8b06568
16. *Belsare G.W., Zade A.B., Kalbende P.P. et al.* // *Der Pharma Chemica*. 2019. No. 4 (3). P. 1226.
17. *Zade A.B., Dhere A. S.* // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2013. No. 90 (9). P. 1367.
18. *Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2004. Т. 45, № 2. С. 117. EDN: HBOCTL
19. *Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2003. Т. 44, № 5. С. 304. EDN: HBOCFP
20. *Калинкин И.П., Булатов М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд., перераб. М.: Книга по требованию, 2013. 432 с.
21. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2002. Т. 43, № 3. С. 167. EDN: ESDCSH
22. *Аль Ансари С.В., Чернова М.В., Попова Т.В. и др.* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, вып. 1. С. 159. EDN: TABERN
23. *Payehghadr M., Hashemi S.E.* // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2017. No. 89. P. 253–271. DOI: 10.1007/s10847-017-0759-8
24. *Эйхгорн Г.* Неорганическая биохимия. М.: МИР, 1978. 716 с.
25. *Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Пилипенко И.В.* // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2: Физика. Математика. Информатика. 2004. Т. 3. С. 53.

**Худайбердина Динара Раисовна** – ассистент кафедры аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: dkhudaiberdina@gmail.com

**Назырова Анастасия Павловна** – химик, химико-токсикологический отдел, Федеральный центр охраны здоровья животных, Челябинск, Россия. E-mail: nazyrova31@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 14 мая 2024 г.  
The article was submitted 14 May 2024.*

## АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА ЦЕЛЕКОКСИБА: ПРИРОДА И ОСОБЕННОСТИ С ПОЗИЦИЙ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОДНООСНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

**Ю.В. Матвейчук<sup>✉</sup>, А.С. Юрченко, Е.В. Барташевич**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
<sup>✉</sup> matveichukyv@susu.ru

**Аннотация.** В работе проведено теоретическое исследование механических свойств кристаллической структуры целекоксиба (4-[5-(4-метилфенил)-3-(трифторметил)-пиразол-1-ил]бензолсульфонамида) для полиморфной модификации III (ПГ  $P-1$ ). Для этого было произведено моделирование возрастающей одноосной деформации структуры кристалла по трём осям кристаллической ячейки. Для получения равновесной структуры кристалла и кристалла при растягивающих деформациях использовались квантово-химические расчеты с периодическими граничными условиями на уровнях метода DFT PBE0/rob-DZVP2 и метода Хартри – Фока с тремя полуэмпирическими поправками (HF3c): для описания слабых взаимодействий атомов применялась поправка на дисперсионные взаимодействия Гримме (D3), в расчетах учтена поправка ошибки суперпозиции базисного набора по схеме противовеса для пар атомов (gCP) и поправка эффектов неполноты ближнего действия базисного набора (SRB). Установлено, что анализ тензора жёсткости только равновесной формы не даёт полной информации о механическом поведении кристалла в различных пространственных направлениях, хотя и позволил определить признаки гибкости структуры целекоксиба в плоскости (001). При этом направление максимальной сопротивляемости структуры одноосной деформации не определяется конкретными межмолекулярными связями и/или цепями, но ориентировано почти параллельно плоскости конформационно жёстких фенильного и пиразольного колец молекулы целекоксиба. Тест виртуального растяжения предоставил нам возможность спрогнозировать проявление эластичных свойств кристалла в плоскости (001) до 15 % растяжения по кристаллографическим осям **a** и **b**. При большей деформации вдоль оси **a** формируется «незарастающая» полость, что соответствует экспериментальному наблюдению перехода кристалла в хрупкое состояние. Анализ результатов теста растяжения подтвердил достоверность предложенных ранее признаков хрупкости/пластичности/эластичности к прогнозу динамических механических свойств на примере кристалла целекоксиба.

**Ключевые слова:** целекоксиб, тест виртуального растяжения, растягивающие деформации, нековалентные взаимодействия, эластичность, пластичность, хрупкость

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

**Для цитирования:** Матвейчук Ю.В., Юрченко А.С., Барташевич Е.В. Анизотропия механических свойств кристалла целекоксиба: природа и особенности с позиций моделирования одноосных деформаций // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 171–183. DOI: 10.14529/chem240417

Original article  
DOI: 10.14529/chem240417

## ANISOTROPY OF MECHANICAL PROPERTIES OF CELECOXIB CRYSTAL: NATURE AND FEATURES FROM THE POINT OF UNIAXIAL DEFORMATIONS MODELLING

**Y.V. Matveychuk<sup>✉</sup>, A.S. Yurchenko, E.V. Bartashevich**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
<sup>✉</sup> matveichukyv@susu.ru

**Abstract.** The theoretical study of mechanical properties of the celecoxib (4-[5-(4-Methylphenyl)-3-(trifluoromethyl)pyrazol-1-yl]benzenesulfonamide) crystal structure of polymorph III (s.g.  $P-1$ ) was carried

© Матвейчук Ю.В., Юрченко А.С., Барташевич Е.В., 2024.

out in this work. For this purpose, increasing uniaxial deformation of the crystal structure along three axes of the crystal cell was simulated. To obtain the equilibrium structure of this crystal and structures under tensile deformations, quantum-chemical calculations with periodic boundary conditions by the DFT method at the PBE0/pob-DZVP2 level, and by the 3-corrected Hartree–Fock method with the following semiempirical corrections: Grimme correction of dispersion interactions (D3) for weak interactions, basis set superposition error removal by atom-pair wise geometrical counterpoise correction (gCP), and correction of short-ranged basis set incompleteness effects (SRB). It was found that the analysis of stiffness tensor of the equilibrium form only does not provide the complete information about crystal mechanical behavior in different spatial directions, although this analysis made possible to determine flexibility signs of the celecoxib structure in the (001) plane. In this case, the direction of maximum resistance of the structure to uniaxial deformation is not determined by specific intermolecular bonds and/or chains, but is oriented almost parallel to the plane of conformationally rigid phenyl and pyrazole rings of the celecoxib molecule. The virtual tensile test has allowed to predict the manifestation of elastic properties of the celecoxib crystal in the (001) plane, up to 15% stretching along the crystallographic axes **a** and **b**. At greater deformation along the **a** axis, a “non-healing” cavity is formed, which corresponds to the experimental observation of crystal transition to a brittle state. Analysis of the tensile test results has confirmed the reliability of previously proposed brittleness/plasticity/elasticity signs for the prediction of dynamic mechanical properties, using the celecoxib crystal as example.

**Keywords:** celecoxib, virtual tensile test, tensile strains, non-covalent interactions, elasticity, plasticity, brittleness

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

**For citation:** Matveychuk Y.V., Yurchenko A.S., Bartashevich E.V. Anisotropy of mechanical properties of celecoxib crystal: nature and features from the point of uniaxial deformations modelling. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):171–183. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240417

## Введение

Ранее было обнаружено [1], что полиморфная форма III (пространственная группа симметрии  $P-1$ ) кристалла целекоксиба или 4-[5-(4-метилфенил)-3-(трифторметил)-пиразол-1-ил]бензолсульфонамида является первой из ряда фармпрепаратов, кристаллы которого проявляют исключительные эластичные свойства. Целекоксиб (рис. 1) – это селективный нестероидный противовоспалительный препарат. Авторами был проведен эксперимент по изгибу и сдавливанию для количественного определения упругих свойств данного кристаллического материала.

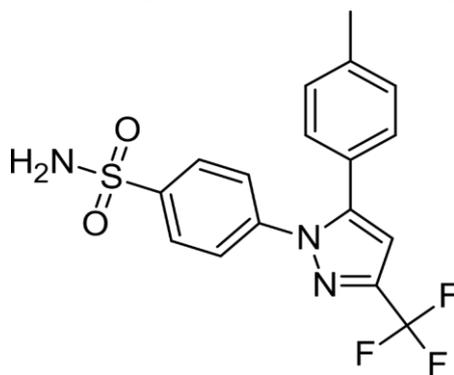


Рис. 1. Структурная формула целекоксиба

Авторы синтезов данных кристаллов сообщают о получении игольчатой формы, 3...5 мм в длину и 0,05...0,1 мм в ширину при медленном испарении растворителя из раствора целекоксиба в метаноле при комнатной температуре [1]. Определённые кристаллографические данные представлены в файле базы CSD с рефкодом DIBBUL01. При анализе данной структуры было установлено [1], что 4-метилфенильные и трифторметильные-1Н-пиразольные кольца расположены примерно в одной плоскости и приблизительно ортогональны бензолсульфоноамидному кольцу. Аминогруппа бензолсульфонамида молекулы целекоксиба связана с атомом азота пиразола другой молекулы, благодаря чему образуется димер, связанный сильной водородной связью. Сам димер ориентируется вдоль оси **a**, образуя одномерную цепь, которая образована водород-

ными связями N–H...O, C–H...N и взаимодействиями C–H...π. Соседние одномерные цепи соединены несколькими слабыми межмолекулярными взаимодействиями C–H...F.

Кристалл имеет замкнутую изотропную упаковку без плоскостей скольжения. Кроме того, в кристалле имеются множественные дисперсионные взаимодействия в ортогональных направлениях, способствующие восстановлению разрывающихся при упругом изгибе других межмолекулярных взаимодействий.

Экспериментально авторами [1] было получено, что целекоксиб легко и многократно подвергается сгибанию при наложении нагрузки вдоль основной грани кристалла (001)/(00-1). При релаксации после снятия нагрузки кристалл возвращается в исходное состояние. Возможность заметного и обратимого изгиба объяснили наличием большого числа слабых водородных связей между димерами целекоксиба, которые усиливаются сильными водородными связями внутри димера. Однако при наложении напряжения сгиба вдоль малой грани (0-11)/(01-1) кристалл разрушался еще до того, как деформация стала заметной. Отсюда был сделан вывод, что кристалл целекоксиба является одномерным эластичным кристаллом при деформации только по одной грани, а наличие набора сильных и слабых межмолекулярных связей может определять высокую эластичность кристаллов.

В нашей работе были поставлены следующие задачи:

– проведение виртуального теста растяжения кристаллической структуры целекоксиба, выявление причин различающегося динамического механического поведения (эластичность/пластичность/хрупкость) в разных направлениях на основе анализа структурных изменений, конфигурации и свойств нековалентных связей и цепей, а также энергии и объема элементарной ячейки при последовательных шагах растяжения;

– изучение особенностей ориентации нековалентных взаимодействий и построенных на них кристаллических мотивов (цепей) в равновесной форме кристаллов целекоксиба;

– оценка влияния нековалентных связей и кристаллических цепей на сопротивление внешним деформациям путем анализа пространственных зависимостей модулей упругости равновесной формы кристаллов в сопоставлении с анизотропной ориентацией этих структурных элементов.

### Экспериментальная часть

Для структуры кристалла целекоксиба были проведены расчёты методами Кона – Шэма (DFT) и Хартри – Фока (с дисперсионными поправками) с периодическими граничными условиями, при использовании пакета программ CRYSTAL17 (v.1.0.2). Начальные данные взяты из экспериментального cif-файла с рефкодом базы CSD DIBBUL01, приложенного к статье [1]. Расчёты проводились на уровнях HF3c/MINIX и PBE0/pob-DZVP2. Сначала выполнялась полная оптимизация координат атомов и параметров кристаллографической ячейки с сохранением пространственной группы, то есть с релаксацией координат атомов и параметров ячейки. При этом использовались следующие параметры сходимости: по энергии в SCF-цикле  $10^{-10}$  ат. ед., по градиенту  $10^{-5}$  ат. ед. и по смещению  $3 \cdot 10^{-5}$  ат. ед. Затем к оптимизированным структурам применялся алгоритм расчёта тензора жесткости, изложенный в [2] (опция ELASTCON программы CRYSTAL17) с параметрами сходимости: по энергии в SCF-цикле  $10^{-8}$  ат. ед., по градиенту  $5 \cdot 10^{-5}$  ат. ед. и по смещению  $10^{-4}$  ат. ед. Далее в работе был использован онлайн-инструмент ELATE [3] и код Cryst-Compress [4], чтобы получить значения объемных модулей для расчёта индексов анизотропии  $A^U$  [5] и  $A^L$  [6], собственные значения тензора и пространственные зависимости модулей упругости с информацией о минимальных и максимальных значениях модулей Юнга, линейной сжимаемости, а также декартовых осях их ориентации. С помощью инструмента Cryst-Compress получены данные по всем осям максимальных и минимальных значений модуля Юнга и линейной сжимаемости, а также пространственные зависимости обратных им модулей – одноосной сжимаемости и гидростатической жёсткости. Все структуры показали положительные собственные значения тензора жёсткости, что соответствует критерию устойчивости структур.

С помощью программы ToposPro [7] и её функции AutoCN были найдены все нековалентные контакты в кристаллической ячейке, отвечающие геометрическим критериям нековалентных связей. Использованные параметры программы: для водородных связей – установленные по умолчанию –  $r(\text{H} \dots \text{Y}) = 3.00$ ;  $r(\text{X} \dots \text{Y}) = 4.00$ ;  $\angle \text{XHY} = 90^\circ$ ; для остальных нековалентных связей –  $r(\text{X} \dots \text{Y}) = 4.00$ ;  $\angle \text{XHY} = 75.0^\circ$ ;  $\text{omega}(\text{X} \dots \text{B}) = 5.0$ . При использовании функции IsoCryst была

визуализирована кристаллическая ячейка и нековалентные контакты в пространстве ячейки. Для определения того, являются ли атомы в найденных контактах действительно взаимодействующими, волновые функции оптимизированных структур были проанализированы на предмет наличия связевых критических точек электронной плотности (3, -1) найденных контактов. Взаимодействия со значением электронной плотности в связевых критических точках ( $\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ ) менее 0.002 а.е.д. были исключены из дальнейшего рассмотрения, как оказывающие незначительное влияние на пространственную картину механических свойств. Анализ критических точек и определение значения электронной плотности в них,  $\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ , были выполнены с помощью инструмента TOPOND14, входящего в состав программы CRYSTAL17.

Для упрощения кристаллических структур с целью определения построенных на межмолекулярных нековалентных связях кристаллических цепей использовалась программа ToposPro и ее функция ADS. Нами применялся стандартный метод упрощения структур, содержащих валентные, водородные и другие специфические межатомные связи. Для этого сначала рассчитывается матрица смежности через использование функции AutoCN. В процессе упрощения структуры использовались настройки ADS по умолчанию: Common Flags – Save Simplified Net; Simplification Method – Standard; Bond Types Valence – At.; H bonds – Mol. При использовании функции IsoCryst были визуализированы кристаллические ячейки с полученными цепями и проанализировано, на каких последовательностях молекул и межмолекулярных связей строятся данные цепи. Визуальное представление фрагментов кристаллических структур осуществлялось с помощью программного пакета Chemcraft [8]. С помощью его функции «Add custom vectors and planes» были построены соответствующие оси максимумов и минимумов модуля Юнга и линейной сжимаемости, вычисленные при анализе тензора жёсткости. После построения осей были найдены значения углов между направлениями нековалентных связей и осей крайних значений модулей упругости.

Виртуальный тест растяжения кристаллических структур проводился по алгоритму, представленному А.Э. Масуновым и др. в [9]. Для фиксации определённой деформации кристалла по трем осям **a**, **b** и **c**, по отдельности, применялись опции CRYDEF и FIXDEF программы CRYSTAL17, с сохранением пространственной группы и всех операторов симметрии. Эти параметры позволили провести оптимизацию координат атомов и параметров кристаллической ячейки, когда один из этих параметров сохранялся постоянным во время оптимизации. Чтобы смоделировать деформацию растяжения, бралась предварительно полностью оптимизированная, с указанными выше параметрами, равновесная кристаллическая структура, один из параметров ячейки увеличивался (уменьшался) на 3 % и фиксировался при оптимизации новой, растянутой (сжатой) структуры. После того, как остальные параметры ячейки и координаты атомов были релаксированы, величина этого параметра увеличивалась (уменьшалась) ещё на 3 % относительно начальной (равновесной) величины и вновь фиксировалась, далее проводилась новая оптимизация. Эта пошаговая оптимизация повторялась десять раз, до 30 % удлинения (укорочения) кристалла по одной из осей. Далее были построены зависимости изменения объёма и полной энергии кристаллографической ячейки от процента изменения каждого параметра, и проанализированы изменения конфигурации межмолекулярных связей и структурных особенностей полученных кристаллических форм.

### Обсуждение результатов

*Анализ тензора жесткости кристалла целекоксиба.*

При анализе рассчитанных на двух уровнях PBE0/rob-DZVP2 и HF3c/MINIX тензоров жесткости были получены данные по пространственным зависимостям модуля Юнга и линейной сжимаемости для кристалла целекоксиба (табл. 1), а также рассчитаны его усреднённые модули упругости (табл. 2), универсальный и логарифмический индексы упругой анизотропии (табл. 3). Так как полученные данные различаются в небольшой степени, для существенного сокращения необходимых компьютерных ресурсов и времени, виртуальный тест растяжения проведён на уровне HF3c/MINIX.

Таблица 1  
Рассчитанные значения упругих модулей и их анизотропии для кристалла целекоксиба

Способ расчета	Модуль Юнга, ГПа			Линейная сжимаемость, ТПа <sup>-1</sup>			Модуль сдвига	
	E <sub>min</sub>	E <sub>max</sub>		β <sub>min</sub>	β <sub>max</sub>		G <sub>min</sub>	G <sub>max</sub>
PBE0/pob-DZVP2	6,7	23,3		8,4	48,2		2,6	9,7
HF3c/MINIX	7,1	31,2		14,3	46,9		2,7	10,1
Значение вдоль оси	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	–	
PBE0/pob-DZVP2	12,4	9,4	16,6	26,7	35,5	25,1	–	
HF3c/MINIX	10,8	8,2	16,4	24,4	30,6	33,4	–	
Уровень расчета	Анизотропия модуля Юнга			Анизотропия линейной сжимаемости			Анизотропия модуля сдвига	
PBE0/pob-DZVP2	3,50			5,71			3,70	
HF3c/MINIX	4,39			3,28			3,68	
Пространственные оси крайних значений модулей								
PBE0/pob-DZVP	E <sub>min</sub>	E <sub>max</sub>		β <sub>min</sub>	β <sub>max</sub>		G <sub>min</sub>	G <sub>max</sub>
x	0,715	–0,111		–0,665	0,630		0,470	–0,671
y	0,325	0,183		0,059	0,580		0,872	0,425
z	0,619	0,977		0,744	0,516		–0,137	0,608
HF3c/MINIX	E <sub>min</sub>	E <sub>max</sub>		β <sub>min</sub>	β <sub>max</sub>		G <sub>min</sub>	G <sub>max</sub>
x	–0,052	–0,774		0,660	0,472		–0,673	–0,621
y	–0,938	0,632		–0,721	0,616		–0,723	0,459
z	–0,343	–0,042		0,211	0,631		–0,129	0,636

Таблица 2  
Усредненные значения модулей упругости для кристалла целекоксиба

Усреднение	PBE0/pob-DZVP2			HF3c/MINIX		
	Объемный модуль К, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	Модуль сдвига G, ГПа	Объемный модуль К, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	Модуль сдвига G, ГПа
По Фойгту	12,9	14,4	5,5	12,9	15,5	5,9
По Ройсу	12,1	10,8	4,0	11,9	11,6	4,4
По Хиллу	12,5	12,6	4,7	12,4	13,6	5,2

Таблица 3  
Индексы упругой анизотропии для целекоксиба

Форма	Универсальный индекс анизотропии, A <sup>U</sup>	Логарифмический индекс анизотропии, A <sup>L</sup>
PBE0/pob-DZVP2	1,96	1,61
HF3c/MINIX	1,92	1,56

Исходя из табл. 1, величина модуля Юнга относительно средняя для молекулярных кристаллов, в том числе, его максимальное значение, равное 31,2 ГПа. Поэтому по одному параметру сложно сделать вывод о мягкости/жесткости кристалла целекоксиба. Величины индексов упругой анизотропии имеют невысокие значения, но они больше единицы, что указывает на некоторую вероятность проявления гибкости кристаллом целекоксиба. Для него были определены оси максимального и минимального значений модуля Юнга и линейной сжимаемости, пространственные зависимости которых изображены на рис. 2. Пространственная зависимость модуля Юнга относительно фрагментов структуры целекоксиба изображена на рис. 3.

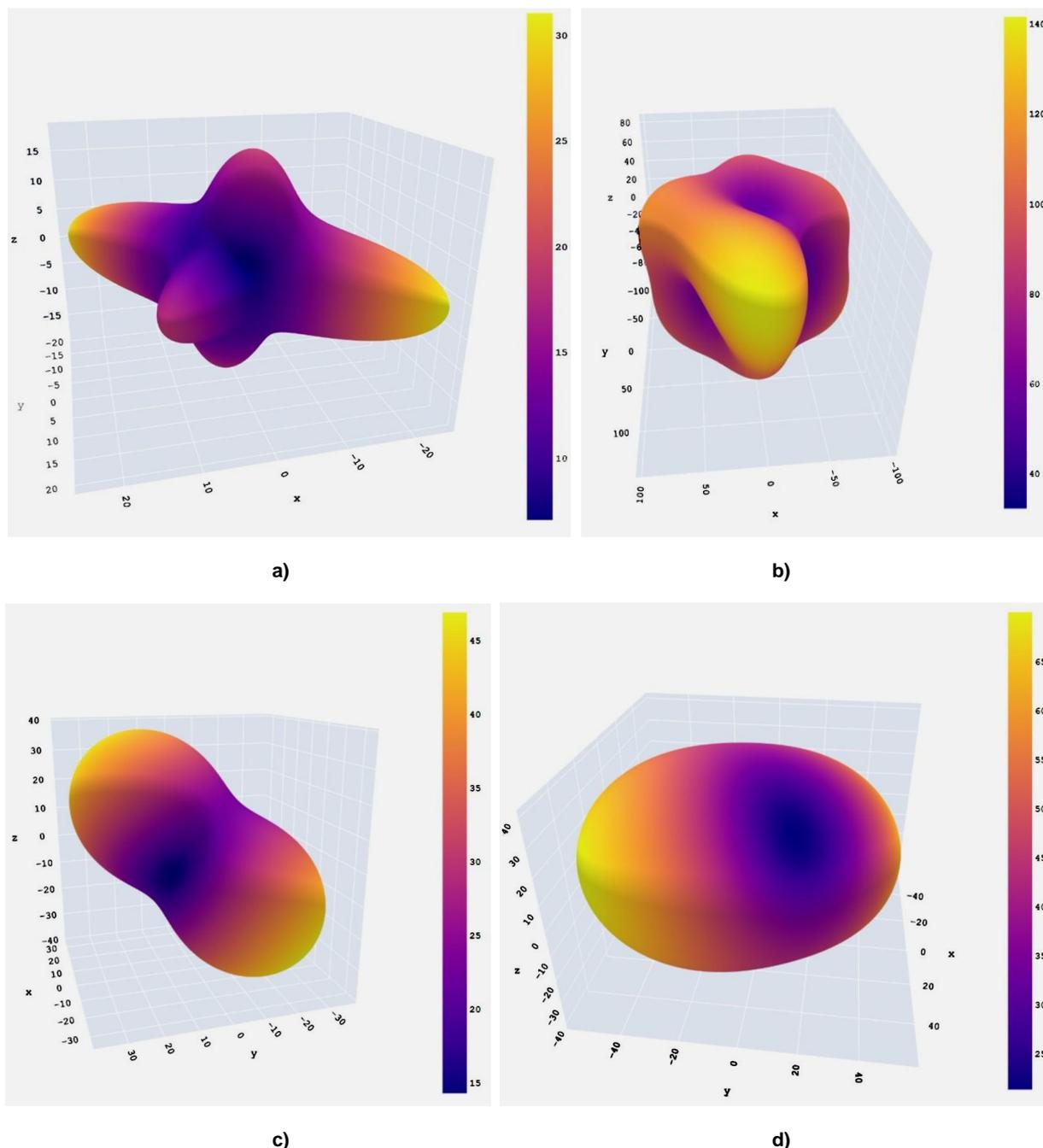


Рис. 2. Трехмерные пространственные зависимости в кристалле целекоксиба:  
 а – для модуля Юнга (в ГПа); б – одноосной сжимаемости (в  $\text{ТПа}^{-1}$ );  
 с – линейной сжимаемости (в  $\text{ТПа}^{-1}$ ); d – гидростатической сжимаемости (в ГПа)

Всего в кристаллической ячейке целекоксиба было определено присутствие 9 нековалентных связей (табл. 4), согласно наличию связевых путей в электронной плотности. Найденные связи показаны на рис. 4. Из полученных результатов можно сказать, что сильная водородная связь  $\text{H}_1 \dots \text{O}_2$  вносит наибольший вклад в сопротивление внешнему одноосному напряжению и значение анизотропии модуля Юнга, так как ортогональна оси минимума и образует угол  $51^\circ$  с осью максимума модуля Юнга. Данная связь является основой прямой цепи вдоль оси **a** кристаллографической ячейки, которая параллельна оси **a** и ортогональна (табл. 5) другим осям (рис. 5). Данная цепь также была определена ранее авторами [1]. По значению электронной плотности в критической точке связи ( $\rho(\mathbf{r}_{\text{всп}}) = 0,026$  ат. ед.) можно сказать, что эта цепь должна быть относительно прочной.

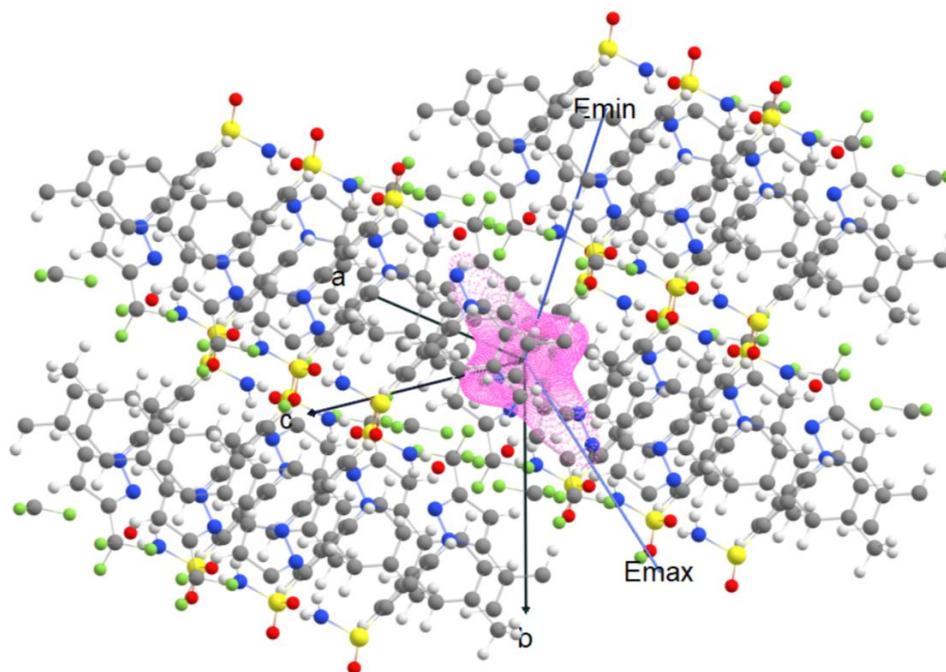


Рис. 3. Пространственная зависимость модуля Юнга относительно фрагмента кристаллической структуры целекоксиба

Косвенно на прочность цепи указывает факт, что она образует относительно большой угол с направлением максимального значения линейной сжимаемости. Однако по значению модуля Юнга, равному 10,8 ГПа вдоль оси **a**, мы можем говорить о податливости данной цепи, поскольку сопротивление вдоль неё близко к минимальному значению модуля Юнга. Другая сильная водородная связь,  $H_3...N_1$ , формирует димерные фрагменты целекоксиба, и это вносит существенный вклад в сопротивление гидростатическому напряжению, так как угол между данной связью и осью максимума линейной сжимаемости большой, а угол между ней и осью минимума линейной сжимаемости – минимальный ( $8^\circ$ ).

Таблица 4  
Нековалентные межмолекулярные связи в кристалле целекоксиба и их минимальные углы с осями крайних значений модулей упругости

Связь	Длина связи, Å	Длина связи эксп., Å	$\rho(r_{\text{вср}})$ ат. ед.	Угол между связью и $E_{\text{min}}$	Угол между связью и $E_{\text{max}}$	Угол между связью и $\beta_{\text{min}}$	Угол между связью и $\beta_{\text{max}}$
$H_1...O_2$	1,914	2,087	0,026	90	51	63	75
$H_2...F_2$	2,468	2,588	0,003	71	85	85	58
$H_3...N_1$	2,034	2,187	0,024	52	60	8	77
$H_5...N_3$	2,664	2,736	0,006	18	64	66	26
$H_6...F_3$	2,627	2,810	0,004	45	72	79	38
$H_9...F_1$	2,521	2,586	0,005	26	36	40	54
$H_{12}...O_1$	2,385	2,560	0,010	70	74	85	67
$H_{13}...N_1$	2,543	2,740	0,008	71	54	54	36
$O_1...O_1$	3,115	3,459	0,005	77	63	56	45

Таблица 5  
Значения минимальных углов между молекулярной цепью целекоксиба и модулями упругости

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	$E_{\text{min}}$	$E_{\text{max}}$	$\beta_{\text{min}}$	$\beta_{\text{max}}$
0	90	90	87	39	49	62

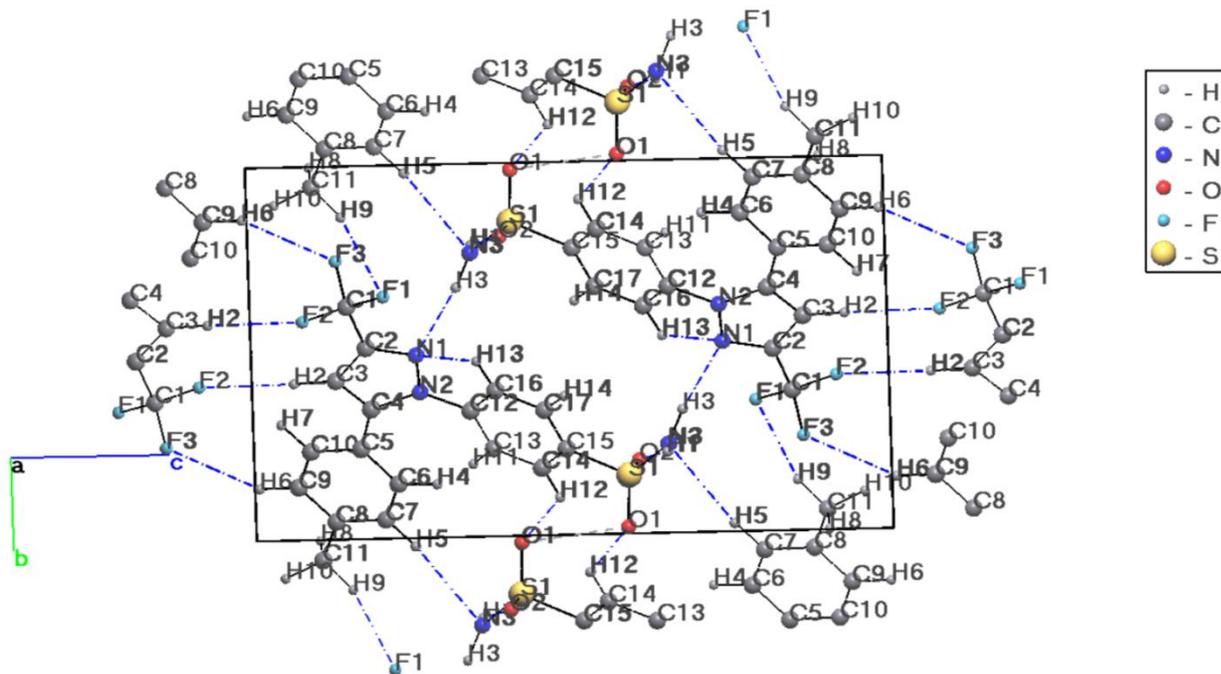


Рис. 4. Межмолекулярные нековалентные связи в кристалле цефекоксиба

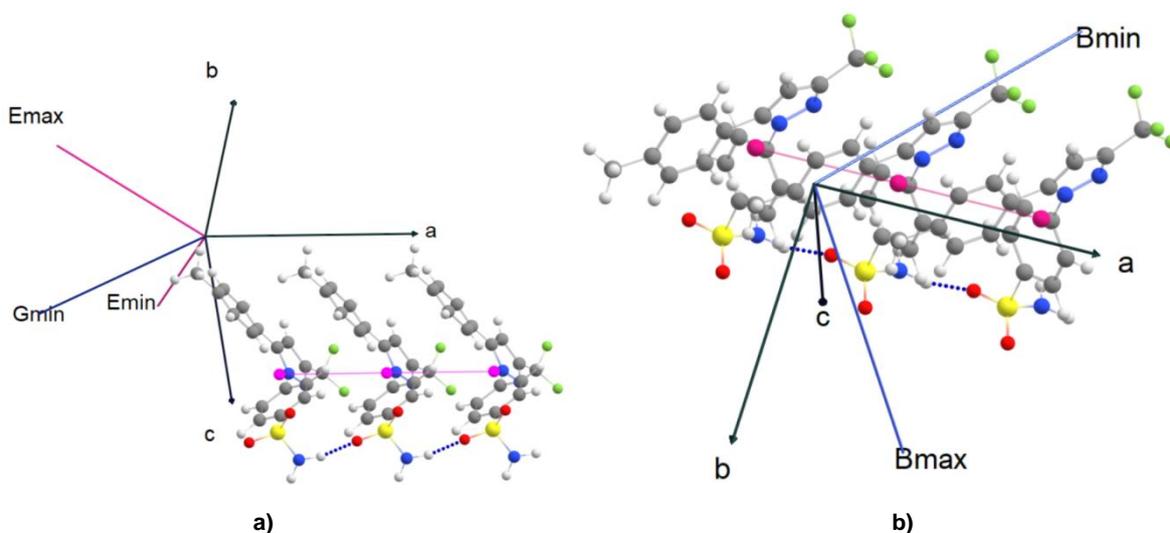


Рис. 5. Молекулярная цепь в кристалле цефекоксиба (розовым цветом отмечены центры масс молекул-звеньев цепи) относительно направления крайних значений (а) модуля Юнга (b) линейной сжимаемости

Связи разной силы ( $\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}}) = 0.005 \dots 0.026$  ат. ед.), например,  $\text{H}_1 \dots \text{O}_2$ ,  $\text{H}_3 \dots \text{N}_1$ ,  $\text{O}_1 \dots \text{O}_1$ ,  $\text{H}_{12} \dots \text{O}_1$ , и некоторые другие практически не влияют на минимальное значение модуля Юнга, так как углы (рис. 6) между данными связями и осью минимума модуля Юнга относительно велики, а связь  $\text{H}_5 \dots \text{N}_3$ , наоборот, способствует некоторому увеличению этого значения. На максимальное значение модуля Юнга наибольшим образом влияют водородные связи –  $\text{H}_9 \dots \text{F}_1$  и в некоторой степени  $\text{H}_1 \dots \text{O}_2$ . В целом можно сделать вывод, что максимальное значение модуля Юнга будет определять скорее молекулярная цепь, так как она образует угол с его осью меньший, чем соответствующие углы с отдельно взятыми водородными связями.

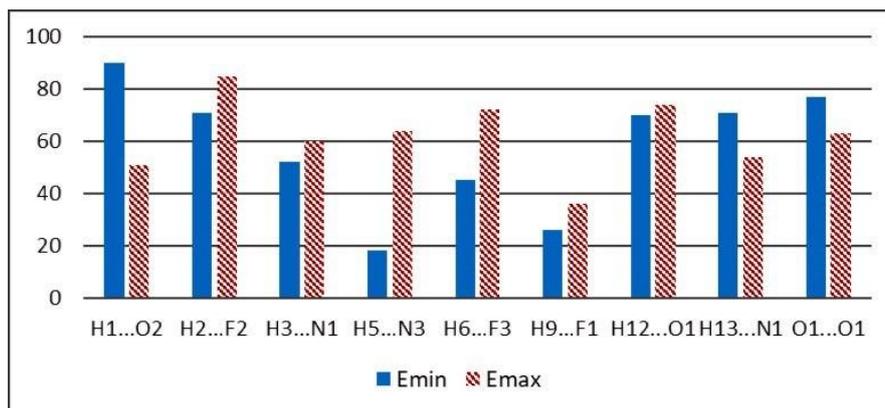


Рис. 6. Гистограмма распределения минимальных углов нековалентных межмолекулярных связей с пространственными осями значений модуля Юнга для кристалла целекоксиба

*Характеристики нековалентных связей, структурные изменения и механическое поведение при виртуальном тесте растяжения кристалла целекоксиба*

Мы проанализировали результаты виртуального теста растяжения кристалла целекоксиба вдоль каждой из трёх кристаллографических осей. Из приведённых в табл. 6 данных можно отметить, что при растяжении кристалла вдоль кристаллографической оси **a** сильная водородная связь  $H_1...O_2$  перестаёт наблюдаться уже на шаге растяжения 15 %. Это связано с тем, что данная связь ориентирована ближе к направлению приложенной деформации, поэтому её длина быстро увеличивается при росте растяжения. При разрыве этой связи образуется локальная полость, вытянутая вдоль кристаллографической оси **b**, которая при дальнейшем увеличении деформации не заполняется новыми нековалентными взаимодействиями. Изменение энергии кристаллической ячейки, связанное с исчезновением связевого пути, возможно, компенсируется в этом случае изменениями связи  $H_2...F_2$ , которая в испытанном диапазоне растяжения усиливается. Поэтому при росте растяжения изменение энергии ячейки относительно монотонно растёт, не вызывая появление экстремумов на графике (рис. 7) и не выходя на горизонтальное плато.

Таблица 6

Изменение длины связей кристалла целекоксиба при растяжении вдоль оси **a**

Связь/шаг	0 %	3 %	6 %	9 %	12 %	15 %	18 %	21 %	24 %	27 %	30 %
$H_1...O_2$	1,914	2,002	2,136	2,299	2,489	–	–	–	–	–	–
$H_3...N_1$	2,034	2,021	2,012	2,006	2,001	1,999	1,997	1,997	2,005	2,033	2,075
$H_{12}...O_1$	2,385	2,416	2,447	2,483	2,528	2,568	2,669	2,757	2,743	2,704	2,659
$H_{13}...N_1$	2,543	2,562	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$O_1...O_1$	3,115	3,123	3,121	3,118	3,118	3,098	–	–	–	–	–
$H_5...N_3$	2,664	2,647	2,640	2,638	2,641	2,638	2,641	2,646	2,633	2,632	2,607
$H_6...F_3$	2,627	2,598	2,557	2,536	–	–	–	–	–	–	–
$H_2...F_2$	2,468	2,473	2,477	2,479	2,460	2,433	2,376	2,321	2,294	2,295	2,318
$H_9...F_1$	2,521	2,558	2,596	2,645	2,698	2,775	2,881	2,993	–	–	–

Мы можем отметить два возможных варианта поведения кристалла при деформации. С одной стороны, во всем диапазоне растяжения вдоль оси **a** рост энергии самый существенный относительно изменения энергии при растяжении вдоль других осей, что указывает на высокое сопротивление кристалла внешнему напряжению и поэтому скорее эластичный характер механического поведения при деформации вдоль оси **a**. Четыре связи, в том числе связь  $H_3...N_1$ , образующая димеры молекулы, наблюдаются во всем испытанном диапазоне деформации, то есть они сопротивляются разрыву даже на большом шаге растяжения (30 %), а исчезновение других связей практически не влияет на изменение энергии ячейки, что также может указывать на эластичный характер поведения. Полученные результаты соответствуют данным эксперимента об эластичном характере кристалла при изгибе вдоль грани (001), то есть кристаллографической плоскости **a0b**. Однако, с другой стороны, может реализоваться и другой вариант механического поведения, поскольку одна из сильных связей разрывается при росте растяжения, и формируется незарастающая полость.

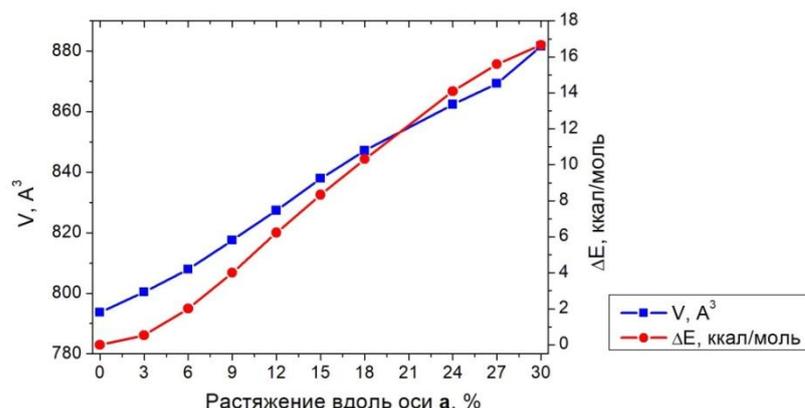


Рис. 7. Характеристики кристалла цефекоксиба при виртуальном растяжении вдоль оси a

То есть возможно достижение предела эластичности на шаге  $\sim 15\%$ , появление трещины и проявление хрупкости данным кристаллом при высоких значениях растяжения, несмотря на тренд изменения энергии ячейки. Этот факт согласуется с экспериментальными наблюдениями при изгибе кристалла вдоль грани (0-11)/(01-1), то есть вдоль кристаллографической оси a [1], когда происходило разрушение кристалла.

Поскольку из-за морфологических особенностей особое внимание уделяется поведению кристалла при механическом воздействии вдоль кристаллографической оси a, то формально в кристалле цефекоксиба нами выделено две подгруппы связей согласно их поведению именно при растяжении вдоль оси a. Так, связи  $H_1...O_2$  и  $H_6...F_3$ ,  $H_{13}...N_1$ ,  $O_1...O_1$ ,  $H_9...F_1$  можно отнести к первой подгруппе. При растяжении данные связи сначала увеличивают свою длину, а затем происходит их разрыв, что, скорее всего, связано с их ориентацией близко к направлению растяжения (рис. 8a). Несмотря на то, что связь  $O_1...O_1$  на первых шагах растяжения сохраняет свою длину, но на шаге 15% происходит её разрыв, поэтому она отнесена также к первой подгруппе. Ко второй подгруппе можно отнести связи  $H_3...N_1$ ,  $H_5...N_3$ ,  $H_2...F_2$  и  $H_{12}...O_1$ , так как они существуют во всем испытанном диапазоне растяжения и изменяются при растяжении незначительно. График изменения длины связей данной подгруппы представлен на рис. 8b.

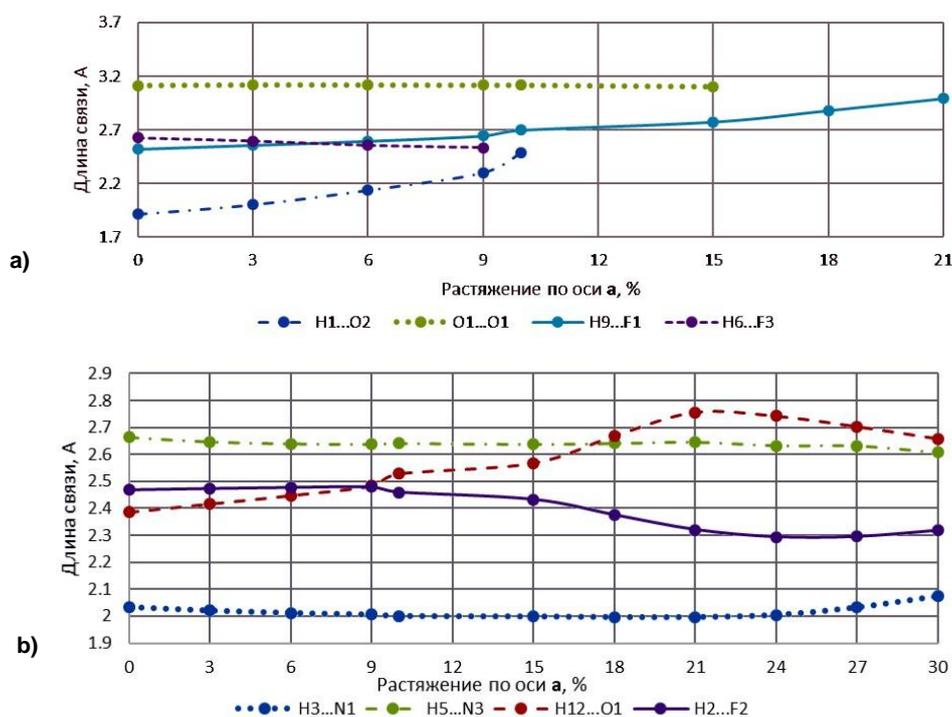


Рис. 8. Изменение длины связей: а) первой подгруппы, б) второй подгруппы в кристалле цефекоксиба при растяжении вдоль оси a

При растяжении структуры целекоксиба вдоль кристаллографической оси **b** на графике изменения энергии и объема относительно равновесной структуры от процента растяжения (рис. 9) наблюдается появление локального максимума при 15–18 % растяжении. Этот максимум можно связать, в первую очередь, с началом роста длины сильной связи  $H_1...O_2$  (табл. 7), что сопровождается компенсирующим уменьшением длины, иными словами усилением прочности, связей  $H_5...N_3$ ,  $H_{12}...O_1$ ,  $O_1...O_1$  и  $H_2...F_2$ . Возможно, сопротивление именно этих слабых связей приводит к резкому, но небольшому по абсолютной величине, снижению тренда в диапазоне растяжения более 18 %. Кроме этого, на шаге 15 % растяжения связи  $H_3...N_1$ ,  $H_9...F_1$  перестают наблюдаться и разрываются, то есть исчезает связь, формирующая молекулярные димеры. Более слабая связь  $H_{13}...N_1$  разрывается на меньшем шаге растяжения. Поскольку в процессе оптимизации параметр **b** приблизился вплотную к величине, соответствующей шагу 24, то шаг растяжения 21 % отсутствует. Указанный выше разрыв связей и перестройка структуры приводят к уменьшению изменения энергии относительно равновесной с выходом на низкое плато, кристалл перестает сопротивляться внешнему напряжению и показывает уже скорее пластичные свойства, с формированием новой и усилением существующих связей (см. табл. 7). Мы видим, что крутизна графика изменения энергии при растяжении вдоль осей **a** и **b** практически одинакова до шага 15 %, а при большей деформации во втором случае происходит значимое изменение кристаллической структуры. Показанный тренд не противоречит эластичному поведению кристалла до шага растяжения 15 % по обеим осям, что согласуется с экспериментальными данными [1] о возможности обратимого изгиба вдоль грани (001), то есть плоскости **a0b**.

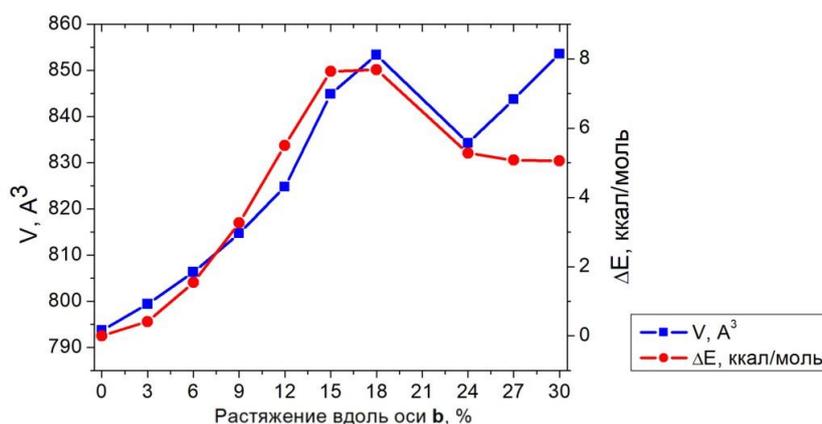


Рис. 9. Характеристики кристалла целекоксиба при виртуальном растяжении вдоль оси **b**

Таблица 7

Изменение длины связей кристалла целекоксиба при растяжении вдоль оси **b**

Связь/шаг	0 %	3 %	6 %	9 %	12 %	15 %	18 %	24 %	27 %	30 %
$H_1...O_2$	1,914	1,898	1,892	1,895	1,896	1,878	1,902	2,135	2,121	2,084
$H_3...N_1$	2,034	2,073	2,127	2,201	2,326	–	–	–	–	–
$H_5...N_3$	2,664	2,683	2,714	2,748	2,753	2,536	2,393	2,632	2,629	2,607
$H_{12}...O_1$	2,385	2,385	2,408	2,440	2,464	2,275	2,126	2,024	2,029	2,035
$H_{13}...N_1$	2,543	2,577	2,613	–	–	–	–	–	–	–
$O_1...O_1$	3,115	3,129	3,177	3,237	3,262	2,992	2,799	2,813	2,812	2,813
$H_6...F_3$	2,627	2,670	2,703	2,736	2,760	2,904	–	–	–	–
$H_9...F_1$	2,521	2,564	2,610	2,662	2,724	–	–	–	–	–
$H_2...F_2$	2,468	2,461	2,458	2,453	2,446	2,408	2,412	2,366	2,378	2,393
$H_3...F_1$	–	–	2,848	2,795	2,752	2,871	2,523	2,440	2,474	2,507
$H_{14}...F_3$	–	–	–	–	–	–	–	2,568	2,493	2,453

При растяжении кристалла целекоксиба вдоль оси **c** наблюдается постепенное увеличение расстояния между фрагментами молекул, а именно плоскостями пиразольного и метилбензольного колец, чего не происходит при растяжении вдоль других осей. В процессе роста деформации данное явление приводит к появлению трещины вдоль всего кристалла на шаге 27 % растяжения, вытянутой вдоль кристаллографической оси **b** (рис. 10). То есть, по данному направлению

проявляются явно хрупкие свойства кристалла при высоком значении растяжения. С этим также согласуется факт, что на зависимости изменения энергии от величины растяжения можно увидеть, что в диапазоне 27–30 % изменение энергии становится несколько меньше, начинает проявляться возможный выход на плато (рис. 11), а объём ячейки, наоборот, скачкообразно увеличивается.

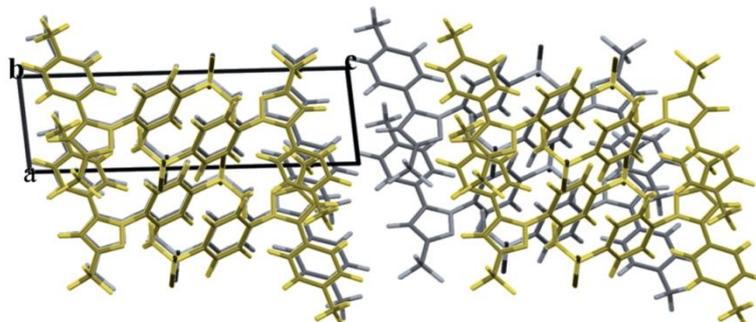


Рис. 10. Различие растянутой вдоль оси с на шаге 3 % структуры кристалла цецекоксиба (серый цвет) со структурой при растяжении вдоль оси с на шаге 27 % (желтый цвет)

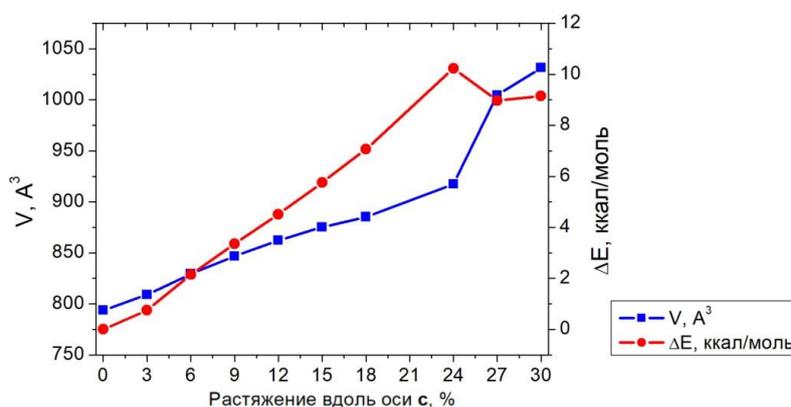


Рис. 11. Характеристики кристалла цецекоксиба при виртуальном растяжении вдоль оси с

По изменению набора связей в ходе растяжения в данном направлении трудно оценить, является ли трещина, поскольку ещё на начальных этапах растяжения перестают наблюдаться только слабые связи  $H_5...N_3$ ,  $H_6...F_3$ ,  $H_9...F_1$  (табл. 8). Однако о возможном образовании трещины можно судить по резкому увеличению длин связей  $H_1...O_2$ ,  $H_2...F_2$ ,  $H_{13}...N_1$  при 27 % растяжении, а в особенности связи  $H_{12}...O_1$ , которая во всем испытанном диапазоне усиливалась с уменьшением длины, но при 27 % резко ослабевает. Данный факт был отмечен (см. выше по тексту) при визуальном анализе структуры.

Таблица 8

Изменение длины связей кристалла цецекоксиба при растяжении вдоль оси с

Связь/шаг	0 %	3 %	6 %	9 %	12 %	15 %	18 %	21 %	24 %	27 %	30 %
$H_1...O_2$	1,914	1,915	1,922	1,915	1,910	1,906	1,899	1,895	1,898	1,917	1,918
$H_2...F_2$	2,468	2,721	2,949	2,938	2,928	2,920	2,916	2,910	2,907	2,960	2,962
$H_3...N_1$	2,034	2,054	2,050	2,054	2,058	2,062	2,069	2,082	2,079	2,051	2,048
$H_5...N_3$	2,664	2,876	—	—	—	—	—	—	—	2,621	2,620
$H_6...F_3$	2,627	2,800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$H_9...F_1$	2,521	2,515	2,791	—	—	—	—	—	—	—	—
$H_{12}...O_1$	2,385	2,361	2,267	2,214	2,179	2,154	2,137	2,134	2,134	2,418	2,419
$H_{13}...N_1$	2,543	2,525	2,518	2,505	2,489	2,474	2,459	2,441	2,439	2,580	2,580
$O_1...O_1$	3,115	3,068	2,887	2,803	2,753	2,718	2,696	2,686	2,686	3,170	3,168

### Выводы

Исходя из теоретического анализа тензора жесткости целекоксиба, можно сделать следующие выводы. Для прогноза механических свойств кристалла целекоксиба недостаточно использовать только характеристики, полученные из тензора жесткости, поскольку они не подтверждают однозначно конкретные свойства кристалла. Значения индексов анизотропии упругости указывают на возможную гибкость целекоксиба. О вероятной гибкости кристалла мы можем также судить по ориентации оси измерения минимального значения модуля сдвига, которая почти параллельна плоскости  $aOb$ , то есть (001). Если рассматривать значения модуля Юнга по пространственным направлениям, то в направлении оси  $c$  это значение больше (16,4 ГПа), чем в направлениях осей  $a$  (10,8 ГПа) и  $b$  (8,2 ГПа). Поэтому можно утверждать, что кристалл целекоксиба нельзя считать мягким. Следует отметить, что рассчитанное на двух уровнях теории значение модуля Юнга практически совпадает с экспериментальным значением модуля Юнга для грани (001), то есть вдоль оси  $c$  – 16,27 ГПа, полученным методом наноиндентации [1]. Ориентация оси максимального значения модуля Юнга, с одной стороны, не совпадает с направлениями как молекулярной цепи, так и сильных водородных связей. Но, с другой стороны, это направление достаточно близко к плоскости фенильного и пиразольного колец молекулы целекоксиба, то есть причиной максимального сопротивления одноосной деформации может быть жесткость из-за ориентации ароматических колец.

По результатам виртуального теста на растяжение кристалла целекоксиба можно отметить, что теоретический анализ поведения нековалентных связей при проведении теста подтверждает экспериментально наблюдаемые характерные особенности различающегося поведения эластичных, пластичных и хрупких кристаллов при растяжении [9, 10]. Полученные результаты также соответствуют экспериментальным наблюдениям [1], что кристалл может проявлять эластичные свойства вдоль кристаллографической плоскости  $aOb$  наряду с явной хрупкостью вдоль оси  $a$ , в то время как вдоль оси  $c$  кристалл не может быть эластичным.

### Список источников

1. Wang K., Mishra M.K., Sun C.C. // Chem. Mater. 2019. V. 31, No. 5. P. 1794. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00040.
2. Perger W.F., Criswell J., Civalieri B., Dovesi R. // Comp. Phys. Comm. 2009. V. 180, No. 10. P. 1753. DOI: 10.1016/j.cpc.2009.04.022.
3. ELATE: Elastic Tensor Analysis, <http://progs.coudert.name/elate>.
4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Крист-Компресс (Cryst-Compress). RU 2024617291, дата регистрации 01.04.2024.
5. Ranganathan S.I., Ostojja-Starzewski M. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 055504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.055504.
6. Kube C.M. // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 095209. DOI: 10.1063/1.4962996.
7. Topos Pro. A Comprehensive system for geometrical and topological analysis of crystal structures, <https://topospro.com/software/topospro/>.
8. Zhurko G.A. Chemcraft – graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia, 2005. <https://chemcraftprog.com>.
9. Masunov A.E., Wiratmo M., Dyakov A.A., Matveychuk Y.V., Bartashevich E.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20, No. 9. P. 6093. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00798.
10. Masunov A.E., Wiratmo M., Dyakov A.A., Matveychuk Y.V., Bartashevich E.V. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22, No. 7, P. 4546. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00449.

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

**Юрченко Артём Сергеевич** – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: yourchenko10@mail.ru.

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

*Статья поступила в редакцию 29 августа 2024 г.  
The article was submitted 29 August 2024.*

## DEVELOPING NANOSTRUCTURED COMPOSITE OF TITANIUM DIOXIDE AND POLY(TRIAZINE IMIDE) FOR SELECTIVE PHOTOOXIDATION

**M.S. Golovin, A.T. Mironova, V.P. Zakharchenkova, S.A. Sozykin, O.I. Bol'shakov**  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia  
✉ golovinms@susu.ru

**Abstract.** Pristine semiconductors are rarely suggested as efficient heterogenous photocatalysts, as they exhibit low efficiency, due to high recombination rate and narrow adsorption spectrum. Instead, various composites are proposed where intimate contact between two phases creates heterojunction, that improves photoactivity. In this report, we disclose a stepwise development of a grain-based hierarchical structure of photoactive composite based on anatase and poly(triazine imide) (PTI). This nanocomposite was efficient in benzyl alcohol (BA) oxidation and provided targeted benzaldehyde (BAI) with 94 % selectivity at 100 % conversion.

**Keywords:** poly(triazine imide), titanium dioxide, photocatalysis

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

**For citation:** Golovin M.S., Mironova A.T., Zakharchenkova V.P., Sozykin S.A., Bol'shakov O.I. Developing nanostructured composite of titanium dioxide and poly(triazine imide) for selective photooxidation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):184–190. DOI: 10.14529/chem240418

Научная статья  
УДК 544.478-03  
DOI: 10.14529/chem240418

## РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПОЛИ(ТРИАЗИН ИМИДА) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ФОТООКИСЛЕНИЯ

**М.С. Головин, А.Т. Миронова, В.П. Захарченкова, С.А. Созыкин, О.И. Большаков**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
✉ golovinms@susu.ru

**Аннотация.** Немодифицированные полупроводники редко применяются в качестве гетерогенных фотокатализаторов, поскольку они демонстрируют низкую эффективность из-за высокой скорости рекомбинации и узкого спектра поглощения света. Вместо этого предлагаются различные композиты, в которых тесный контакт между двумя фазами создает гетеропереход, улучшающий фотоактивность. В этом отчете мы описываем разработку фотоактивного композита на основе анатаза и поли(триазинимида) (ПТИ), который показал 100 % конверсию и 94 % селективность бензальдегида (БА).

**Ключевые слова:** поли(триазин имид), диоксид титана, фотокатализ

**Благодарности.** Эта работа финансировалась Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-1135) и Южно-Уральским государственным университетом.

**Для цитирования:** Developing nanostructured composite of titanium dioxide and poly(triazine imide) for selective photooxidation / M.S. Golovin, A.T. Mironova, V.P. Zakharchenkova et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 184–190. DOI: 10.14529/chem240418

**Introduction.** Selective oxidation of alcohols to aldehydes is one of the most important reactions in the industrial synthesis of organic compounds. Such processes, as a rule, are quite complex to implement

and are harmful to the nature as it consumes hazardous reagents. For this reason, it is necessary to search for new, greener ways to synthesize these substances [1]. Benzaldehyde is an indispensable component in the production of a wide range of medicines, perfumes, dyes, and food flavors. The industrial production of this aldehyde is based on the selective catalytic oxidation of toluene. The reaction is quite simple, but its disadvantages are harsh reaction conditions and consumption of additional reagents [2–4]. Photoactivated chemical processes seem as a reasonable response to a growing demand for environmentally benign chemical technologies [5]. The advantages of photocatalysis over classical synthesis are mild conditions: room temperature, atmospheric pressure, reagentlessness.

Poly(triazine imide) (PTI) is a highly crystalline polymorph of carbon nitride. It is an affordable, inexpensive semiconductor, which is resistant to photocorrosion [6]. Its structure contains basic Lewis and Brønsted centers, which increase its activity in various catalytic processes [7]. The photocatalytic use of PTI is mainly limited to laboratory due to the disadvantage of rapid charge recombination. The optimal way to increase the photoactivity of carbon nitride is to produce composite photocatalysts with another semiconductor. This way, higher efficiency is achieved by improved charge separation, preventing charge recombination [8] and widened adsorption spectrum [9].

Titanium dioxide is one of the most promising materials for the formation of photoactive composites with PTI with type 2 heterojunction [10]. Optimal promising method of composite formation is hydrothermal treatment. It allows to ensure intimate contact of 2 phases [11, 12]. In this work, a series of TiO<sub>2</sub>@PTI composites were prepared and showed excellent results in photo oxidation of BA.

### Experimental part

**Equipment.** JEOL JSM 7001F, Rigaku Ultima IV diffractometer, Netzsch 449 F1, Shimadzu IRAffinity-1S FTIR sp., Shimadzu UV-2700 UV-vis sp., HPLC Shimadzu Prominence LC-20.

**Synthesis of TiO<sub>2</sub>@PTI composite.** Ti-peroxo complex was prepared to be the precursor of the TiO<sub>2</sub> phase. For this, 5 mL of aqueous ammonia (NH<sub>3(aq)</sub>, 30%) was added to the 15 mL solution containing 0.4 g of titanium oxysulfate (TiOSO<sub>4</sub>). The resulting colloidal titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was then centrifuged, washed with deionized water 8 times and redissolved with 4 mL of Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%). The pH of the solution was adjusted to (3, 5, 7 or 9) with aqueous ammonia (NH<sub>3(aq)</sub>, 30%), and the volume was filled up to 20 mL with distilled water. Then, this solution was put into a 40 mL autoclave with the PTFE lining containing a different amount of PTI powder (50, 100, 200 or 400 mg). The autoclave was heated at a specified temperature and treatment time. After cooling, the obtained solid was washed 3 times and dried at 100 °C.

**Photocatalytic reaction.** The photocatalytic performance of was studied in the oxidation of benzyl alcohol (BA) to benzaldehyde (BAI) in acetonitrile on air. Benzyl alcohol solution in acetonitrile (30 ml, 2 mM) together with 50 mg of photocatalyst were placed into a water jacketed quartz reactor. The quartz reactor was irradiated with thirty 1 Wt UV-diodes with a sharp luminosity peak at 395 nm, a light power of 600 W/m<sup>2</sup> and constant stirring on a magnetic stirrer; the irradiation time was 5 hours, on air at 20 °C. Samples were filtered through a PTFE syringe filter prior to HPLC analysis. An HPLC calibration curve was established using BA and BAI with concentrations: 2, 1.5, 1, 0.5, 0.2, and 0.1 mM.

### Results and discussion

**Photocatalytic studies.** In search of the optimal composite photocatalyst, we adapted hydrothermal synthesis employing Ti-peroxo complex as a precursor of TiO<sub>2</sub> mixed with prefabricated PTI. Various parameters of hydrothermal synthesis was considered for screening, which were all optimized step by step. Efficiency criterion was the yield of the benzaldehyde in a standard single-stage reaction of photocatalytic oxidation of BA involving synthesized composites as photocatalysts. Also, before each experiment, the photocatalyst and reaction mixture were stirred for half an hour in the dark to establish adsorption equilibrium. No significant change was detected in the concentration of reagents in the mixture. Table 1 shows the results of photocatalytic tests of samples with different optimization parameters. To begin with, a previously developed method of composite formation was used, in which the Ti-peroxo complex equilibrated at pH 9 was hydrothermally treated with 200 mg of PTI for 3 days [13]. Firstly, the effect of hydrothermal treatment time on the photocatalytic properties of the samples was studied. Sample after 3 days of treatment showed the best result. Next, we studied the effect of the starting Ti-peroxo complex pH on the photocatalyst functional properties. We did not try a higher pH of the media, as it

dissolves the PTI [14]. The next optimization parameter was the temperature of the hydrothermal synthesis. A set of obtained samples showed that the lower the temperature provided the most efficient photocatalyst. Photocatalytic tests were also carried out with a batch of samples which were synthesized with various amounts of PTI at fixed amount of Ti-peroxo complex. An increase in the starting PTI content in the starting mixtures leads to an improvement in photocatalytic characteristics.

Table 1

Optimization of hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>@PTI composite

Entry	Condition parameters	BA conversion, %	Selectivity to BAI, %	BAI yield, %	Other products, %	Pseudo 1 <sup>st</sup> order cons., h <sup>-1</sup>	AQE, %
Effect of hydrothermal treatment time							
1	1 day	49.8	99.6	49.6	0.2	0.138	0.170
2	3 days	<b>56.4</b>	<b>99.9</b>	<b>56.4</b>	<b>0</b>	<b>0.166</b>	<b>0.197</b>
3	5 days	48.4	93.8	45.4	3	0.132	0.150
Effect of pH of Ti-peroxo complex							
4	pH3	33.3	99.5	33.1	0.2	0.081	0.124
5	pH5	30.4	98.9	30.1	0.3	0.072	0.112
6	pH7	39.0	99.0	38.6	0.2	0.042	0.070
7	pH9	<b>56.4</b>	<b>99.9</b>	<b>56.4</b>	<b>0</b>	<b>0.166</b>	<b>0.197</b>
Effect of synthesis temperature							
8	100 °C	<b>56.4</b>	<b>99.9</b>	<b>56.4</b>	<b>0</b>	<b>0.166</b>	<b>0.197</b>
9	140 °C	9.0	19.8	1.8	7.2	0.019	0.007
10	180 °C	23.6	49.1	11.6	12	0.054	0.040
Effect of the amount of added PTI during synthesis							
11	50 mg	32.8	87.3	28.7	4.1	0.080	0.112
12	100 mg	29.6	95.5	28.3	1.3	0.070	0.103
13	200 mg	56.4	99.9	56.4	0	0.166	0.197
14	400 mg	<b>71.9</b>	<b>99.5</b>	<b>71.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.253</b>	<b>0.267</b>
Comparison of the composite with pristine phase samples							
15	TiO <sub>2</sub>	38.1	99.9	38.1	0	0.096	0.145
16	PTI	76.8	87.3	67.0	9.8	0.270	0.251

**Physicochemical characteristics of TiO<sub>2</sub>@PTI composite.** Figures 1a,b depict microphotographs where photocatalyst is represented by nanostructured titanium dioxide grains that envelop the surface of poly(triazine imide) aggregates. Nanograins are 200–300 nm in length and 60–80 nm in width.

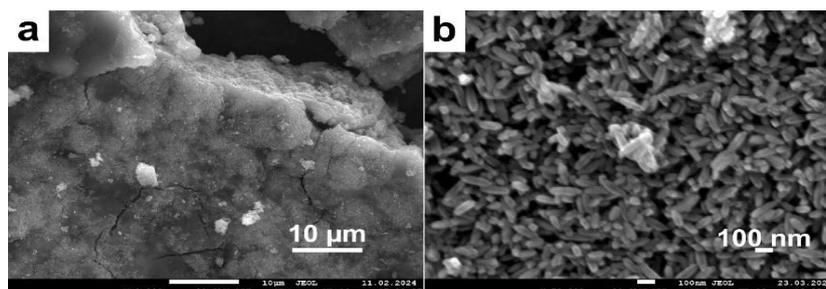


Fig. 1. SEM images of composite TiO<sub>2</sub>@PTI sample (a) x2000 (a) x50000

X-ray diffraction (Fig. 2a) was used to characterize the TiO<sub>2</sub>@PTI sample. The composite's pXRD profile exhibits reflexes of two phases. Anatase phase (JCPDS Card no. 21-1272) is manifested by reflexes at 25.2°, 37.7°, 47.9°, 53.8°, 54.9° 2θ degrees [15,16]. Poly(triazine imide) phase is represented by a series of peaks at 12.0°, 20.9° and 32.1° 2θ degrees [17], respectively. TiO<sub>2</sub>@PTI shows a significant change in the reflex positions, such that the most intense one at 26.5° is shifted by 0.9° toward larger angles compared to pristine phase. It shows partial incorporation of titanium dioxide particles into the PTI matrix, changing of distance between layers and the formation of a composite [18].

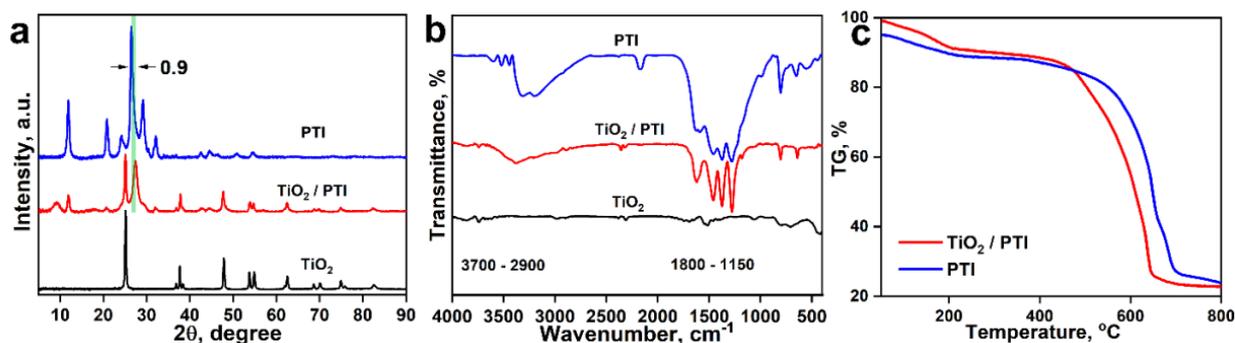


Fig. 2 (a) XRD patterns; (b) FTIR spectra of samples; (c) Comparison TG curves of samples

IR spectra of the samples are shown in Fig. 2b. Spectra of  $\text{TiO}_2$  demonstrate broad bands near  $3700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ , related to the vibrations of OH groups and  $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to vibrations of the Ti–O–Ti lattice [19]. The composite's absorption bands related to  $\text{TiO}_2$  are not visible because of their low intensity compared to the vibrations of the organic fragments of PTI. Absorption bands of poly(triazine imide) and composites in the “fingerprint region” up to  $1800\text{ cm}^{-1}$  exhibit same profile. The peak at  $808\text{ cm}^{-1}$  is the “breathing mode” of triazine units, bands at  $1800\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  correspond to the stretching vibrations of s-triazine units [20]. The differences in the spectra of  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  and pristine PTI is the absence of a peak at  $2170\text{ cm}^{-1}$  related to vibrations of cyano groups, as well as a narrowed set of bands at  $1800\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ . Their hydrolysis of cyano fragment at alkaline conditions could be one of the explanation.

Thermal analysis of the  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  are shown in Fig. 2c. Three main stages can be distinguished on the TG curves. The first stage (up to  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) is physisorbed water desorption. The second stage is a partial oxidation of organic substances (up to  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Third stage is combustion of PTI (higher  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). The significant difference in the combustion temperature of the PTI phase resembles the low-temperature shift in the decomposition of the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  phase in its composites [21]. With this thermal behavior of the synthesized sample, we assume the composite is formed by close contact between phases.

UV spectroscopy studies of the samples (Fig. 3 a,b) revealed the several adsorption maxima composites in the composite material, which indicates the presence of several band gaps [22, 23]. The optical band gap was calculated from the linear approximation of the largest straight segment of the spectrum after the Kubelka-Munk transformation [24]. The calculated main band gap of the composite was found to be  $2.11\text{ eV}$ , which was a significant drop, compared to pristine PTI ( $2.85\text{ eV}$ ) and  $\text{TiO}_2$  ( $3.25\text{ eV}$ ).

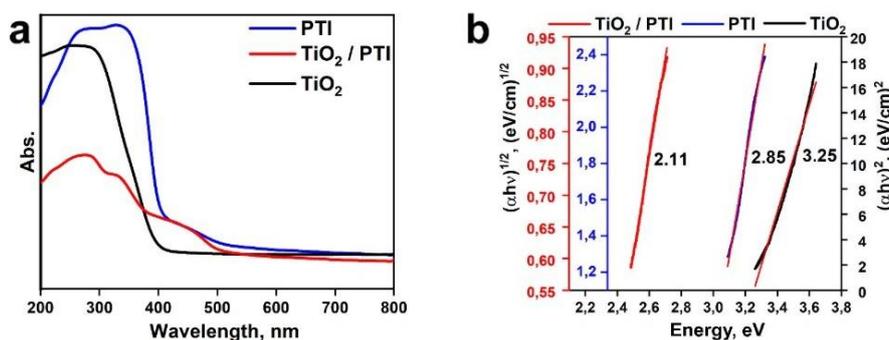


Fig. 3 (a) UV-vis spectra of PTI,  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$ ,  $\text{TiO}_2$ ; (b) Optical band gap of samples

**Practical applicability** of the optimal  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  photocatalyst was examined at prolonged irradiation. The complete conversion was achieved after 10 hours of irradiation, providing with a good selectivity of 94% Fig. 4a. The reaction is described by a pseudo-first-order kinetic model, as shown in Fig. 4b, in agreement with previous reports about heterogeneous photocatalysts. Figure 4c shows a comparison of chromatograms of commercial BA and the reaction mixture after photocatalysis (at 9.8 min) using a  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  composite. The chromatogram of the reaction mixture shows benzoic acid (8.1 min), but the peak area is insignificant.

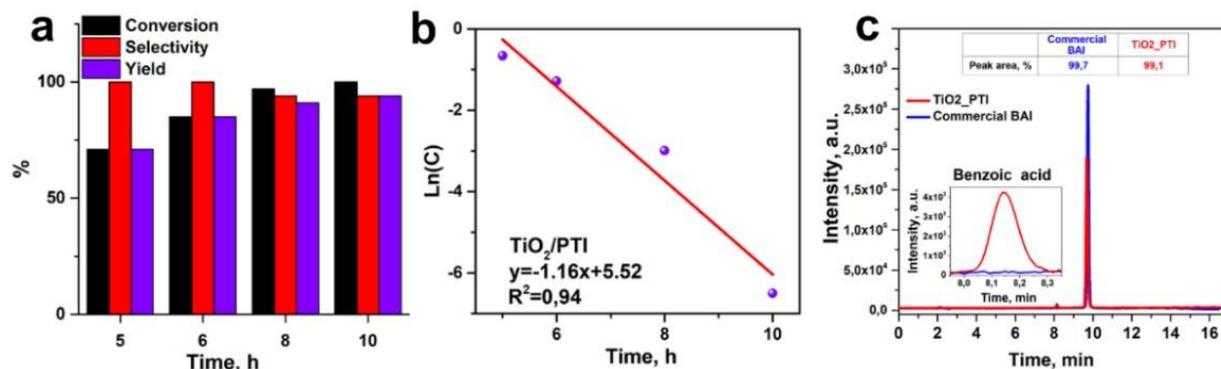


Fig. 4. (a) Kinetics of BA photooxidation using  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$ ; (b) linear fit of the quasi-first-order kinetic model; (c) HPLC chromatograms of commercial BAI and reaction mixture using  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  sample

Scavenger test (Table 2) revealed that p-Benzoquinone diminished selectivity. It speaks for active  $\text{O}_2\cdot$  radical involvement in the selective oxidation. Application of methanol alcohol used to “trap”  $\text{OH}\cdot$  radicals showed a decrease in conversion by 2 times, showing their major role in the reaction [25]. Based on obtained data, we hypothesize that the reaction follows a complex mechanism: exposure of the  $\text{TiO}_2\text{@PTI}$  material with light causes the formation of a pair of photoseparated charges (an electron, a “hole”). An electron, interacting with  $\text{O}_2$ , forms a superoxide radical. “Hole” reacts with BA, forms a BA radical. Further, the resulting superoxide radical and BA radical react to form BAI [25]. Reaction with sun light showed 24,1% conversion.

Table 2

Influence of scavengers and solar irradiation on photocatalytic oxidation of benzyl alcohol

Entry	Scavenger	BA conver., %	Selectivity to BAI, %	BAI yield, %	Other products, %	Pseudo 1 <sup>st</sup> order cons., h <sup>-1</sup>	AQE, %
	$\text{TiO}_2\text{@PTI}$ (pure)	71.9	99.5	71.5	0.4	0.253	0.267
1	p-Benzoquinone	61.9	80.9	50.0	11.9	0.193	0.186
2	MeOH	32.0	99.9	32.0	0	0.077	0.120

## Conclusions

For the first time, a composite nanomaterial based on titanium dioxide and poly(triazine imide) was used for the photocatalytic synthesis of BA. Photocatalytic properties were optimized by screening hydrothermal conditions, providing material with improved selectivity. Major factor influencing photoactivity of the resulting composite was the starting ratio of components and the temperature of the synthesis. The photocatalyst comprised discrete 200–300 nm long and 60–80 nm wide grains. Strong interaction between phases was confirmed with pXRD, thermal analysis and UV-spectroscopy, creating a heterojunction for widened adsorption spectrum. The photocatalyst showed the highest value of conversion (100%) and selectivity (94%).

## References

1. Belousov A.S., Suleimanov E.V. // G. Ch. The R. S. of Ch., 2021. V. 23, No 17. P. 6172. DOI: 10.1039/D1GC01690C.
2. Fazlı H., Akkol Ç., Osmanoğulları S. et al. // J. Organomet. Chem. Elsevier, 2023. V. 983. P. 122553. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2022.122553.
3. Song H., Liu Z., Wang Y. et al. // Green Energy Environ., 2019. V. 4, No 3. P. 278. DOI: 10.1016/J.GEE.2018.09.001.
4. Bao X., Lv X., Wang Z. et al. // Int. J. Hyd. En. P., 2021. V. 46, No 76. P. 37782. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.052.
5. Pomilla F., García-López E., Marci G. et al. // M. T. Sustain., 2021. V. 13. P. 100071. DOI: 10.1016/j.mtsust.2021.100071.
6. Morozov R., Golovin M., Uchaev D. et al. // JCSS., 2021. V. 133, No 133. P. 1. DOI: 10.1007/S12039-021-01999.

7. Thomas A., Fischer A., Goettmann F. et al. // J. Mater. Chem. The Royal S. of Chem., 2008. V. 18, No. 41. P. 4893–4908. DOI: 10.1039/B800274F.
8. Tay Q., Wang X., Zhao X. et al. // Journal of Catalysis, 2016. V. 342. P. 55. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.07.007.
9. Marschall R. // Adv. F. Mat. John Wiley & Sons, Ltd, 2014. V. 24, No 17. P. 2421. DOI: 10.1002/ADFM.201303214.
10. Baca M., Kukulka W., Cendrowski K. et al. // C.SusChem.2019. V. 12, No 3. P. 612. DOI: 10.1002/cssc.201801642.
11. Yan H., Yang H. // J. Alloys Compd. Elsevier, 2011. V. 509, No 4. P. L26. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.201.
12. Zárate R., Fuentes S., Wiff J. et al. // J. Phys. Ch. Solids. 2007. V. 68, No 4. P. 628. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.02.011.
13. El-Akaad S., Morozov R., Golovin M. et al. // Talanta. 2022. V. 238. P. 123025. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.123025.
14. Horvath-Bordon E., Kroke E., Svoboda I. et al. // DT. The RS. Ch., 2004. No 22. P. 3900. DOI: 10.1039/B412517G.
15. Theivasanthi T., Alagar M. // Chemical Physics, 2013. arXiv:1307.1091 <https://arxiv.org/abs/1307.1091v1>.
16. Wei X, Zhu G, Fang J. et al. // Int. J. P. J. Wiley & Sons, Ltd, 2013. V. 2013, No 1. P. 726872. DOI: 10.1155/2013/726872.
17. Ham Y., Maeda K., Cha D. // Chem. – An Asian J. J. W. & Sons, Ltd, 2013. V. 8, No 1. P. 218. DOI: 10.1002/ASIA.201200781.
18. Yan X., Ning G., Zhao P. // MDPI., 2019. V. 9, No 1. P. 55. DOI:10.3390/CATAL9010055.
19. Zhang B., Wang Q., Zhuang J. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2018. V. 362. P. 1. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.009>.
20. Zhu Z., Pan H., Gong J. et al. // Appl. Catal. B Env., Elsevier, 2018. V. 232. P. 19. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.03.035.
21. Tseng I., Sung Y., Chang P. et al. // Polymers (Basel). 2019. V. 11, No 1. P. 1. DOI: 10.3390/polym11010146.
22. Li J., Liu Y., Li H. et al. // JPP. A Chem., 2016. V. 317. P. 151. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2015.11.008.
23. Wang C., Zhu W., Xu Y. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40, No 8. P. 11627. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2014.03.156
24. Valencia S., Marín J.M., Restrepo G. // TOM. Sc. J., 2010. V. 4, No 2. P. 9. DOI: 10.2174/1874088X01004020009.
25. Zhao L., Zhang B., Xiao X. et al. // J. M. C. A Ch., 2016. V. 420. P. 82. DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2016.03.012.

**Mikhail S. Golovin** – research associate of Nanotechnology Research and Education Centre, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: golovinms@susu.ru

**Anastasiya T. Mironova** – laboratory researcher, Research & Innovation Services, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: mironovaat@susu.ru

**Valeriya P. Zakharchenkova** – student of Department of Ecology and Chemical Technology, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: lerazakhar@gmail.com

**Sergey A. Sozykin** – Ph.D. (Physical and Mathematical Sciences), docent, Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: sozykinsa@susu.ru

**Oleg I. Bol'shakov** – Ph.D. (Chemistry), senior researcher of Nanotechnology Research and Education Centre, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: bolshakovoi@susu.ru

**Головин Михаил Сергеевич** – научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: golovinms@susu.ru

**Миронова Анастасия Тарасовна** – лаборант-исследователь УНИД, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mironovaat@susu.ru

**Захарченкова Валерия Петровна** – студент, кафедра «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lerazakhar@gmail.com

**Созыкин Сергей Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика наноразмерных систем», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sozykinsa@susu.ru

**Большаков Олег Игоревич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: bolshakovoi@susu.ru

*The article was submitted 22 August 2024.*

*Статья поступила в редакцию 22 августа 2024 г.*

## Краткие сообщения Brief Reports

Краткое сообщение

УДК 546.865+547.53.024+547-304.6+547.56

DOI: 10.14529/chem240419

### НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С 2,3-ДИФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА

**В.В. Шарутин**

Южно-Уральский университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействием трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1) в эфире получен с выходом 12 % 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. PCA проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические характеристики элементарной ячейки соединения следующие: пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 9,859(6)$ ,  $b = 10,180(6)$ ,  $c = 14,332(9)$  Å,  $\alpha = 84,15(2)^\circ$ ,  $\beta = 83,09(2)$ ,  $\gamma = 68,56(4)^\circ$ ,  $V = 1326,6(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,470$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 2,079$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 588,0$ , размер кристалла  $0,32 \times 0,2 \times 0,09$  мм, диапазон сбора данных по  $2\theta$ , град:  $5,74\text{--}61,36$ , диапазон индексов  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-20 \leq l \leq 20$ , число измеренных рефлексов 83031, число независимых рефлексов 8118,  $R_{\text{int}} = 0,0387$ ,  $GOOF = 1,037$ , число параметров 325,  $R_1 = 0,0287$ ,  $wR_2 = 0,0597$ . По данным PCA, атомы сурьмы в соединении имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатной группы в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbO составляет  $177,90(5)^\circ$ . Сумма экваториальных углов CSbC равна  $357,04(9)^\circ$ , расстояния Sb–C<sub>экр</sub> [2,119(2), 2,124(2), 2,126(2) Å] значительно короче длин связей Sb–C<sub>акс</sub> [2,164(2) Å] и Sb–O [2,2799(18) Å]. Организация молекул в кристалле соединения **1** обусловлена водородными связями и CH $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями колец арильных и карбоксильных лигандов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217060; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Ключевые слова:** трифенилсурьма, 2,3-дифторбензойная кислота, гидропероксид трет-бутила, 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы, синтез, строение

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Необычная реакция трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 191–197. DOI: 10.14529/chem240419

Brief report

DOI: 10.14529/chem240419

### UNUSUAL REACTION OF TRIPHENYLANTIMONY WITH 2,3-DIFLUOROBENZOIC ACID IN THE PRESENCE OF TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE

**V. V. Sharutin**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The interaction of triphenylantimony with 2,3-difluorobenzoic acid in the presence of tert-butyl hydroperoxide (molar ratio 1:2:1) in ether yielded 12 % tetraphenylantimony 2,3-

© Шарутин В.В., 2024.

difluorobenzoate (**1**), which was identified by IR spectroscopy and X-ray structural analysis. X-ray diffraction analysis was performed on a D8 QUEST diffractometer from Bruker. The crystallographic characteristics of the unit cell of the compound are as follows: space group  $P-1$ ,  $a = 9,859(6)$ ,  $b = 10,180(6)$ ,  $c = 14,332(9)$  Å,  $\alpha = 84,15(2)^\circ$ ,  $\beta = 83,09(2)$ ,  $\gamma = 68,56(4)^\circ$ ,  $V = 1326,6(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1,470$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 2,079$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 588,0$ , crystal size 0,32×0,2×0,09 mm, data collection range for  $2\theta$  deg: 5,74–61,36, index range  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-20 \leq l \leq 20$ , number of measured reflections 83031, number of independent reflections 8118,  $R_{\text{int}} = 0,0387$ ,  $GOOF = 1,037$ , number of parameters 325,  $R_1 = 0,0287$ ,  $wR_2 = 0,0597$ . According to X-ray diffraction data, the antimony atoms in the compound have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atom of the carboxylate group in the axial position. The axial angle CSbO is 177,90(5)°. The sum of the equatorial angles CSbC is 357,04(9)°, the Sb–C<sub>eq</sub> distances [2,119(2), 2,124(2), 2,126(2) Å] are significantly shorter than the Sb–S<sub>ax</sub> [2,164(2) Å] and Sb–O [2,2799(18) Å] bond lengths. The organization of molecules in the crystal of compound **1** is due to hydrogen bonds and C⋯H  $\pi$ -interactions of the rings of the aryl and carboxyl ligands. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2217060; deposit@ccdc.cam.ac.uk or [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Keywords:** triphenylantimony, 2,3-difluorobenzoic acid, *tert*-butyl hydroperoxide, tetraphenylantimony 2,3-difluorobenzoate, synthesis, structure

**For citation:** Sharutin V.V. Unusual reaction of triphenylantimony with 2,3-difluorobenzoic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):191–197. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240419

## Введение

Дикарбоксилаты триарилсурьмы, получаемые, как правило, по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, карбоновой кислоты и гидропероксида *трет*-бутила (мольное соотношение 1:2:1 соответственно), являются хорошо изученным с точки зрения строения классом органических соединений сурьмы [1]. Среди структурно охарактеризованных соединений сурьмы общей формулы Ar<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> преобладают фенильные производные с карбоксилатными лигандами разнообразного строения [2]. Анализ структурных данных дикарбоксилатов триарилсурьмы показал, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации их молекул в значительной степени определяется как природой карбоксилатных остатков, так и заместителей в арильных группах [3–20]. Взаимодействие эквимольных количеств исходных реагентов по этой схеме приводит к образованию мостиковых биядерных соединений сурьмы [Ar<sub>3</sub>SbOC(O)R]<sub>2</sub>O, в которых атомы сурьмы также имеют тригонально-бипирамидальное строение с атомами кислорода в аксиальных положениях [18, 19]. К третьему классу наиболее известных арильных соединений пентавалентной сурьмы с ацильными лигандами относят монокарбоксилаты тетраарилсурьмы, которые синтезируют из пентаарилсурьмы и карбоновой кислоты или дикарбоксилата триарилсурьмы [18, 19]. Отметим антилейшманиозную активность фторированных карбоксилатов, более всего проявляющаяся для производных с четырьмя *пара*-толильными лигандами при атоме сурьмы *p*-Tol<sub>4</sub>SbOC(O)R<sup>F</sup> [21], по сравнению с соединениями *p*-Tol<sub>3</sub>Sb[OC(O)R<sup>F</sup>]<sub>2</sub> [22]. К эффективному методу синтеза карбоксилатов тетраарилсурьмы относят также и реакцию перераспределения лигандов, когда целевой продукт получают из дикарбоксилатов триарилсурьмы и пентаарилсурьмы [18, 19, 23, 24].

С целью изучения влияния природы карбоновой кислоты на строение продукта реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, *трет*-бутилгидропероксида и 2,3-дифторбензойной кислоты, содержащей в ароматическом ядре два электроотрицательных атома фтора, которые могли бы обеспечить необычное протекание реакции окислительного присоединения, изучено их взаимодействие в растворе эфира при мольном соотношении 1:1:2 соответственно.

## Экспериментальная часть

Синтез 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы (**1**) осуществляли по методике реакции окислительного присоединения, описанной в работе [25].

**Ph<sub>4</sub>SbOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3.** Выход 12 %, т. пл. 189 °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3097, 3064, 3043, 2987, 1633, 1625, 1587, 1570, 1521, 1479, 1435, 1352, 1321, 1269, 1220, 1188, 1159, 1149, 1101, 1064, 1020, 997, 950, 833, 815, 779, 758, 736, 692, 669, 653, 623, 516, 468, 451, 426. Найдено, %: С 63,24; Н 3,95. С<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Sb. Вычислено, %: С 63,37; Н 3,92.

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

**РСА** кристалла **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [26]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [27] и OLEX2 [28]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217060; 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
Стехиометрическая формула	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Sb
<i>M</i>	587,24
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,859(6)
<i>b</i> , Å	10,180(6)
<i>c</i> , Å	14,332(9)
$\alpha$ , град.	84,15(2)
$\beta$ , град.	83,09(2)
$\gamma$ , град.	68,56(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1326,6(14)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,470
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2,079
<i>F</i> (000)	588,0
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,2 × 0,09
Диапазон сбора данных по 2 $\theta$ , град.	5,74–61,36
Диапазон индексов	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число измеренных рефлексов	83031
Чисто независимых рефлексов	8118
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0387
GOOF	1,037
Число параметров	325
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0597
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0408, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0631
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0,37/-0,36

Таблица 2

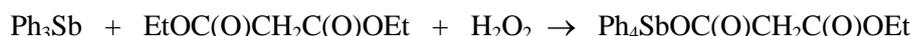
Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
Sb(1)–O(1)	2,2799(18)	C(21)–Sb(1)–O(1)	86,05(8)
Sb(1)–C(1)	2,126(2)	C(21)–Sb(1)–C(1)	113,16(8)
Sb(1)–C(21)	2,119(2)	C(21)–Sb(1)–C(11)	129,35(9)
Sb(1)–C(11)	2,124(2)	C(21)–Sb(1)–C(31)	94,31(8)
Sb(1)–C(31)	2,164(2)	O(1)–Sb(1)–C(1)	83,06(7)
O(1)–C(47)	1,279(2)	C(1)–Sb(1)–C(31)	98,68(8)
O(2)–C(47)	1,224(2)	C(11)–Sb(1)–C(1)	114,52(9)
F(3)–C(48)	1,344(3)	C(31)–Sb(1)–O(1)	177,90(6)
F(4)–C(43)	1,351(3)	C(47)–O(1)–Sb(1)	116,44(12)
Sb(1)⋯O(2)	3,183(15)	O(1)–C(47)–O(2)	125,28(18)

### Обсуждение результатов

Из введения настоящей статьи следует, что реакции окислительного присоединения, независимо от соотношения исходных реагентов протекают без изменения группировки  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ . Однако в условиях реакций перераспределения лигандов группировки  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  превращаются в  $\text{Ph}_4\text{Sb}$ -группы [18, 19].

Так, взаимодействие эквимольных количеств трифенилсурьмы, малонового эфира и пероксида водорода в растворе эфира приводит к образованию ониевого соединения сурьмы [29]. Наличие в ИК-спектре полученного комплекса интенсивных полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (дублет в области  $1725$  и  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ ), свидетельствовало о присутствии в нем неэквивалентных карбонильных групп [30]. Качественная реакция на наличие в соединении **1**  $\text{Ph}_4\text{Sb}$ -группировки и данные РСА подтверждали строение этилмалоната тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{C(O)OEt}$ , выход которого составил 13 %.

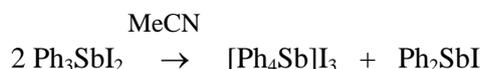


Найдено, что при перекристаллизации дигидроксида трифенилсурьмы из хлороформа в атмосфере воздуха имело место образование триклинной модификации карбоната тетрафенилсурьмы [31], в котором формирование фрагмента  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  можно объяснить, как и в предыдущей реакции, только переходом фенильных заместителей между атомами сурьмы.

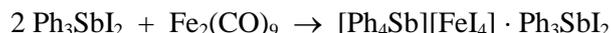
Авторы работы [32], изучая строение оксалата трифенилсурьмы, полученного из дихлорида трифенилсурьмы и оксалата серебра, показали, что данное соединение имеет солеобразное строение  $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Ph}_2\text{SbOx}]_2$  ( $\text{Ox} = \text{O}_2\text{CCO}_2$ ) и предложили следующую схему его образования.



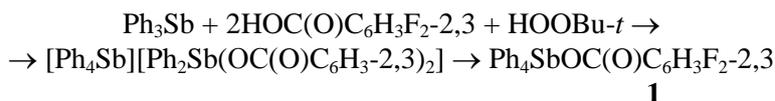
Весьма необычная реакция, позволявшая переходить от диiodида трифенилсурьмы к триiodиду тетрафенилсурьмы, была открыта в 1994 году [33]. Показано, что при растворении диiodида трифенилсурьмы в ацетонитриле имеет место следующая реакция диспропорционирования.



Другим примером реакции перераспределения лигандов является взаимодействие диiodида трифенилсурьмы с карбонилем железа  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  в диэтиловом эфире [34].



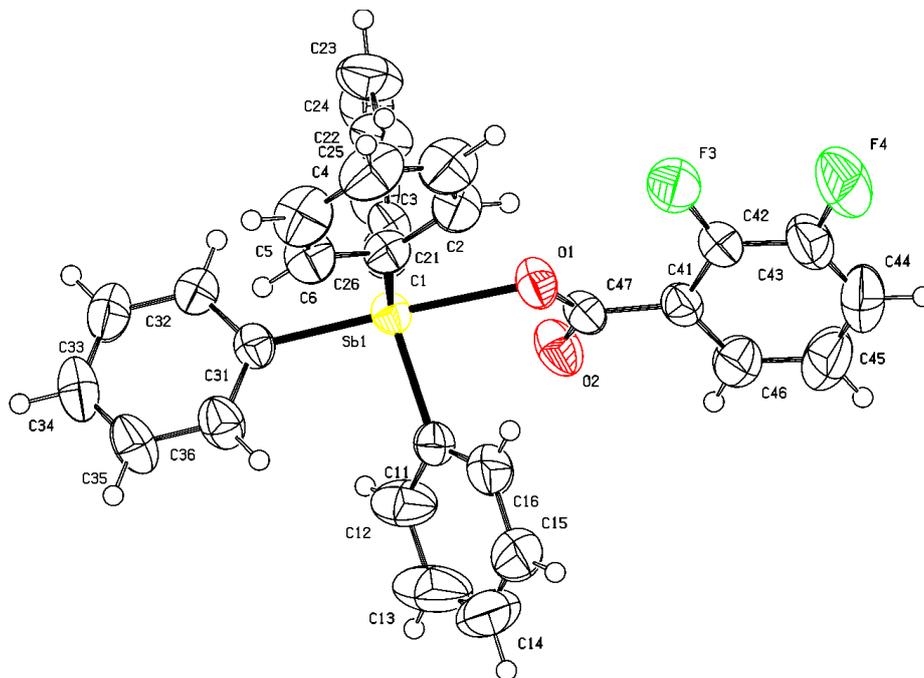
При изучении реакции трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире можно было ожидать, как и в большинстве реакций окислительного присоединения образование дикарбоксилата трифенилсурьмы. Однако из реакционной смеси был выделен с выходом 12 % 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы (**1**). Образование столь необычного продукта реакции окислительного присоединения можно объяснить промежуточным образованием ионного интермедиата, разлагающегося далее до 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы:



В ИК-спектре соединения **1** наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний фрагмента  $\text{SbC}_3$  при  $451$ ,  $468$   $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $1625$ ,  $1633$   $\text{cm}^{-1}$  характеризуют колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [30]. ИК-спектры соединений также содержат полосы валентных колебаний углеродного скелета арильных групп:  $1479$ ,  $1435$   $\text{cm}^{-1}$ . Валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  отве-

чала полоса поглощения средней интенсивности при  $3064\text{ см}^{-1}$ , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – интенсивные полосы при  $736$  и  $692\text{ см}^{-1}$ .

С целью подтверждения строения столь неожиданного продукта, полученного по реакции окислительного присоединения, было проведено его рентгеноструктурное исследование. По данным РСА атом сурьмы в соединении **1** имеет тригонально-бипирамидальную координацию (см. рисунок). Ранее о строении этого соединения, полученного из пентафенилсурьмы и 2,3-дифторбензойной кислоты, либо дикарбоксилата трифенилсурьмы, сообщалось в работе [35], однако в настоящей работе структура комплекса уточнена до  $R = 3\%$ .



Строение соединения **1**

В аксиальном положении находится атом кислорода ацилатного заместителя, угол  $\text{OSbC}_{\text{акс}}$  равен  $177,90(6)^\circ$  (табл. 2). Интервал валентных углов  $\text{OSbC}_{\text{экв}}$  составляет  $83,06(7)–86,05(8)^\circ$ , атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости на  $0,211\text{ \AA}$  в сторону аксиального атома углерода. Сумма углов  $\text{CSbC}$  в экваториальной плоскости равна  $357,04^\circ$ , при этом углы между экваториальными арильными заместителями неравноценны и составляют  $113,16(8)$ ,  $114,52(9)$ ,  $129,35(0)^\circ$ . Длины связей  $\text{Sb–C}_{\text{экв}}$  [ $2,119(2)–2,126(2)\text{ \AA}$ ] меньше расстояния  $\text{Sb–C}_{\text{акс}}$  [ $2,164(2)\text{ \AA}$ ]. Расстояние  $\text{Sb–O}$  составляет  $2,2799(18)\text{ \AA}$  и близко к подобным расстояниям в карбоксилатах тетраарилсурьмы [1]. В молекуле соединения **1**, как и в других ацилатах тетраарилсурьмы, расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  ( $3,183\text{ \AA}$ ) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов ( $3,7\text{ \AA}$  [36]).

### Выводы

Таким образом, взаимодействием трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной в присутствии трет-бутилпероксида (мольное соотношение 1:2:1) в эфире с выходом 12% получен 2,3-дифторбензоат тетрафенилсурьмы (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атомы сурьмы в соединении **1** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода в аксиальном положении.

### Список источников

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2022. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

2. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
3. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2011. № 33, № 6. С. 47. EDN: OJSELX
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
5. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
7. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Акулова Е.В. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 12. С. 1999. EDN: PAIKMJ
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 396. EDN: DLCCED
9. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636. EDN: XJGAB
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 11. С. 843. EDN: OVBNEB
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 1. С. 31. EDN: HPHZKQ
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 10. С. 750. EDN: OOFNQH
13. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 54. EDN: OWFPWL
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. EDN: NYFYMV
15. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 11. С. 1789. EDN: OIXLFD
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782. EDN: OJHAOP
18. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
19. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
20. Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 54. DOI: 10.14529/chem240102
21. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
22. 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
23. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE
24. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. 427 с.
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
26. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
27. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

29. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 6. С. 426. EDN: OWBOMB
30. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
31. Ferguson G., Hawley D.M. // Acta Cryst. 1974. V. B30, N. 1. P. 103. DOI: 10.1107/S0567740874002299
32. Millington P.L., Sowerby D.B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992. P. 1199. DOI: 10.1039/DT9920001199
33. Bricklebank N., Godfrey S.M., Lane H.P. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 1759. DOI: 10.1039/DT9940001759
34. Lane H.P., Godfrey S.M., McAuliffe C.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 3249. DOI: 10.1039/DT9940003249
35. Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 51. DOI: 10.14529/chem200402
36. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

**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 24 июня 2024 г.  
The article was submitted 24 June 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, № 4  
2024

16+

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.10.2024. Дата выхода в свет 28.10.2024. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 275/343. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.