

ВЕСТНИК



ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2026
Т. 18, № 1

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

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

Бамбуров В.Г., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
(Екатеринбург);
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);
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

2026
Vol. 18, no. 1

“CHEMISTRY”

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

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

South Ural State University

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

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

Editorial board

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

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;

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С., ШАРУТИНА О.К. Реакции иодидов алкилтрифенилфосфония с трийодидом висмута	5
ГУЩИН А.В., ХОТИНА Д.А., КИПЕЛКИН Е.В., ВАХИТОВ В.Р., ЗАПЕВАЛОВА М.В. Исследование некоторых реакций образования оксида три- <i>пара</i> -толилсурьмы методом ЯМР	14
ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИН В.В., МАЛЮТИНА Е.М., ЖИЖИНА А.И. Синтез и строение комплексов карбоксилато- <i>трис</i> (трифенилстибин)серебра	27
ШАРУТИН В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 7	35
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., АРТЕМЬЕВА Е.В., ЗУБАРЕВА В.В., ГРЕМИЦКИХ С.А. Реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с фторированными карбоновыми кислотами. Строение продуктов реакции $[3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)(CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$, $[3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$, $[4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)(CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$ и $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$..	41
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., БЯНКИНА М.Р., КУДРЯШОВ М.В., СОМОВ Н.В. Окисление <i>трис</i> (2-метоксифенил)сурьмы <i>трет</i> -бутилгидропероксидом в присутствии 2-хлор-4-фторфенола	52
ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., СОМОВ Н.В., КУДРЯШОВ М.В. Реакция оксида трифенилфосфина с дихлородицианоуратом калия	59

Неорганическая химия

ЗЮБАНОВА В.И., ТИТОВА О.В., КОЧЕГАРОВА Л.П., ЕРШОВ А.В., БОРИСОВ В.Н., СМИРНОВ Ю.Г., ЛЫСЕНКО О.В., СЕДОВ Е.В. Улетучивание борной кислоты, образованной на поверхности компактированных образцов СВС-системы бор – титан	66
--	----

Органическая химия

ГОЛОВИНА А.В., РЫБАКОВА А.В. Синтез 1,3,5-триазинтионов(онов) и возможность их практического применения	75
РЫБАКОВА А.В., ВАТОЛИНА С.Е., КРИНОЧКИН А.П., ГАВИКО В.С., ШАБУНИНА О.В., САЙФУТДИНОВА Ю.М., МАРКИНА А.С., АЛЕКСЕЕВА А.С., КОПЧУК Д.С., ЗЫРЯНОВ Г.В. Структура 1,1'-(2,6-пиридиндиил) <i>бис</i> [6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5 <i>H</i> -циклопента[<i>c</i>]пиридина	137

Физическая химия

KLYUEV I.V., BARTASHEVICH E.V. The types of silicon–oxygen bonds from the perspective of descriptors based on one-electron potentials	144
ВИХАРЕВА И.Н., ТАРАСОВА Н.М. Влияние адипинатов оксиэтилированных спиртов на реологию расплавов ПВХ-компаундов	154
ГУДКОВА С.А., ШРАМКОВ Е.А., ЗИРНИК Г.М., ВИННИК Д.А. Квантово-химическое моделирование процесса замещения марганцем в гексаферрите бария М-типа.....	162
АВДИН В.В., КУВАЕВА А.О., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., УЧАЕВ Д.А. Влияние мощности ультрафиолетового излучения на структурообразование оксигидроксида циркония.....	167
ВИХАРЕВА И.Н. Синергизм бинарных систем пластификаторов для создания миграционно-стойких композиций ПВХ	177

Краткие сообщения

ШАРУТИН В.В., СЛЕПУХИН П.А. Строение бромиды бромбутилтрифенилфосфония	185
ШАРУТИН В.В., ЕФРЕМОВ А.Н., СЕНЧУРИН В.С., ШАРУТИНА О.К., КУДРЯШОВ М.В., СОМОВ Н.В. Синтез и особенности строения арильных производных сурьмы: $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC(O)C}_6\text{F}_5]_2$	189

CONTENTS

Organometallic chemistry

SHARUTIN V.V., SENCHURIN V.S., SHARUTINA O.K. Reactions of alkyltriphenylphosphonium iodides with bismuth triiodide	5
GUSHCHIN A.V., KHOTINA D.A., KIPELKIN E.V., VAKHITOV V.R., ZAPEVALOVA M.V. Investigation of some formation reactions of tri- <i>para</i> -tolylantimony oxide by the NMR method	14
EFREMOV A.N., SHARUTIN V.V., MALYUTINA E.M., ZHIZHINA A.I. Synthesis and structure of <i>tris</i> (triphenylstibine)silver carboxylate complexes	27
SHARUTIN V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 7	35
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., ARTEMYEVA E.V., ZUBAREVA V.V., GREMITSKIKH S.A. Oxidative addition reactions of triaryl antimony compounds with fluorinated carboxylic acids. Structure of reaction products $[3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)(CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$, $[3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$, $[4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)(CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\text{O}$, $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_2\text{O}$	41
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., BYANKINA M.R., KUDRYASHOV M.V., SOMOV N.V. Oxidation of <i>tris</i> (2-methoxyphenyl)antimony by <i>tert</i> -butyl hydroperoxide in the presence of 2-chloro-4-fluorophenol	52
SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., SOMOV N.V., KUDRYASHOV M.V. Reaction of triphenylphosphine oxide with potassium dichlorodicyanoaurate	59

Inorganic chemistry

ZYUBANOVA V.I., TITOVA O.V., KOCHEGAROVA L.P., ERSHOV A.V., BORISOV V.N., SMIRNOV Yu.G., LYSENKO O.V., SEDOV E.V. Volatilization of boric acid formed on the surface of compacted samples of the boron–titanium SHS-system	66
--	----

Organic chemistry

GOLOVINA A.V., RYBAKOVA A.V. Synthesis of 1,3,5-triazinethiones(ones) and their potential for practical application	75
RYBAKOVA A.V., VATOLINA S.E., KRINOKHIN A.P., GAVIKO V.S., SHABUNINA O.V., SAYFUTDINOVA Yu.M., MARKINA A.S., ALEKSEEVA A.S., KOPCHUK D.S., ZYRYANOV G.V. The structure of 1,1'-(2,6-pyridindiyil) <i>bis</i> [6,7-dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-5 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]pyridine]	137

Physical chemistry

KLYUEV I.V., BARTASHEVICH E.V. The types of silicon–oxygen bonds from the perspective of descriptors based on one-electron potentials	144
VIKHAREVA I.N., TARASOVA N.M. The effect of ethoxylated alcohol adipates on the rheology of PVC compound melts	154
GUDKOVA S.A., SHRAMKOV E.A., ZIRNIK G.M., VINNIK D.A. Quantum chemical modeling of the manganese substitution process in M-type barium hexaferrite	162
AVDIN V.V., KUVAEVA O.A., ZHEREBTSOV D.A., UCHAEV D.A. The influence of ultraviolet radiation power on the structure formation of zirconium oxyhydroxide	167
VIKHAREVA I.N. Synergy of binary plasticizer systems for creating migration-resistant PVC compositions	177

Brief reports

SHARUTIN V.V., SLEPUKHIN P.A. Structure of bromobutyl triphenylphosphonium bromide	185
SHARUTIN V.V., EFREMOV A.N., SENCHURIN V.S., SHARUTINA O.K., KUDRYASHOV M.V., SOMOV N.V. Synthesis and structural features of aryl derivatives of antimony: $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb(OC}_6\text{F}_5)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb[OC(O)C}_6\text{F}_5]_2$	189

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Научная статья

УДК 546.185+546.151+546.87+547.53.024+548.312

DOI: 10.14529/chem260101

РЕАКЦИИ ИОДИДОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНΙΑ С ТРИИОДИДОМ ВИСМУТА

В.В. Шарутин[✉], В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием иодидов алкилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде или ацетоне синтезированы комплексы висмута: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (**3**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (**4**), строение которых установлено методом РСА. Атомы Р в фосфониевых катионах **1,2** и двух пар кристаллографически независимых катионов комплексов **3,4** имеют искаженную тетрагональную координацию [СРС 107,36(16)–113,04(16)°, Р–С 1,787(4)–1,800(3) Å в **1**, 106,60(14)–111,53(16)°, 1,765(3)–1,801(3) Å в **2**, 106,21(19)–112,11(18)°, 1,779(4)–1,814(4) Å в **3**, 105(2)–114(3)°, 1,73(5)–1,83(6) Å в **4**]. В октаэдрических центросимметричных анионах $[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ комплекса **1** атомы иода занимают экваториальные положения [Bi–I 3,0190(3)–3,1029(3) Å], а в аксиальных позициях находятся молекулы диметилсульфоксида, координированные на атом металла атомами кислорода [Bi···O=SMe₂ 2,346(2), 2,382(3) Å]. Атомы висмута в биядерных центросимметричных анионах комплекса **2** имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию, причем атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода [μ_2 -I–Bi 3,1679(3) и 3,2576(3) Å], которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода (Bi–I_{терм} 2,9560(3), 2,9797(3) Å. Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода [Bi–I 2,9849(3) Å (**2**)] и молекула *n*-лиганда (Bi···O 2,457(2) Å. Цис-углы BiI в биядерных анионах равны 93,531(8) и 95,671(8)°, транс-углы BiI и OBi составляют 168,815(7), 171,351(8)°. Продуктом реакции иодида метоксиметилтрифенилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (мольное соотношение 2:3) является комплекс **3**, состоящий из двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов алкилтрифенилфосфония и анионов $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$, в которых атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (транс-углы BiI составляют 168,924(8)–176,511(8)), концевые группировки BiI₃ симметрично располагаются у четырехядерного остова. Расстояния между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (2,996–3,444 Å) длиннее подобных терминальных связей (2,864–2,884 Å). При мольном соотношении иодида ацетонилтрифенилфосфония и трииодида висмута 1:2 образуется комплекс висмута **4** с октаэдрическим анионом, в котором анионы $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей Bi–I заметно различаются и расстояния Bi–I_{терм} изменяются в интервале 2,860(6)–2,919(6) Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями [μ_2 -I–Bi 3,024(7)–3,065(6) Å], [μ_3 -I–Bi 3,137(6)–3,374(7) Å]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов **1–4** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2362566 (**1**), 2362615 (**2**), 2362596 (**3**), 2332810 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция, иодид ацетонил-, пропенил-, метоксиметилтрифенилфосфония, трииодид висмута, присоединение, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Реакции иодидов алкилтрифенилфосфония с трииодидом висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 5–13. DOI: 10.14529/chem260101

REACTIONS OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM IODIDES WITH BISMUTH TRIIODIDE

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

Abstract. The bismuth complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (**3**) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (**4**) were synthesized by the interaction of alkyltriphenylphosphonium iodides with bismuth triiodide in dimethyl sulfoxide or acetone. The structures of these complexes were established by X-ray diffraction. The P atoms in phosphonium cations **1**, **2** and two pairs of crystallographically independent cations of complexes **3**, **4** have a distorted tetragonal coordination [CPC 107.36(16)°–113.04(16)°, P–C 1.787(4)–1.800(3) Å in **1**, 106.60(14)°–111.53(16)°, 1.765(3)–1.801(3) Å in **2**, 106.21(19)°–112.11(18)°, 1.779(4)–1.814(4) Å in **3**, 105(2)°–114(3)°, 1.73(5)–1.83(6) Å in **4**]. In the octahedral centrosymmetric anions $[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ of complex **1**, the iodine atoms occupy equatorial positions [Bi–I 3.0190(3)–3.1029(3) Å], and in the axial positions there are dimethyl sulfoxide molecules coordinated to the metal atom by the oxygen atoms [Bi⋯O=SMe₂ 2.346(2), 2.382(3) Å]. The bismuth atoms in the binuclear centrosymmetric anions of complexes **2** have a slightly distorted octahedral coordination, with the bismuth atoms linked to each other by two bridging iodine atoms [μ_2 -I–Bi 3.1679(3) and 3.2576(3) Å (**2**)], which are coplanar with four terminal iodine atoms (Bi–I_{term} 2.9560(3), 2.9797(3) Å (**2**)). The two remaining positions at the bismuth atoms are occupied by an iodine atom [Bi–I 2.9849(3) Å] and an *n*-ligand molecule (Bi⋯O 2.457(2) Å). The IBiI *cis*-angles in binuclear anions are 93.531(8) and 95.671(8)°, the IBiI and OBiI *trans*-angles are 168.815(7)°, 171.351(8)°. The product of the reaction of methoxymethyltriphenylphosphonium iodide with bismuth iodide in acetone (molar ratio 2:3) is complex **3**, consisting of two types of crystallographically independent tetrahedral alkyltriphenylphosphonium cations and the $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ anions, in which the Bi atoms have octahedral coordination (the IBiI *trans*-angles are 168.924(8)°–176.511(8)°), the terminal groups of BiI₃ are symmetrically located near the tetranuclear skeleton. The distances between the bismuth atoms and the bridging iodine atoms (2.996–3.444 Å) are longer than similar terminal bonds (2.864–2.884 Å). At the molar ratio of acetyltriphenylphosphonium iodide and bismuth triiodide of 1:2, a bismuth complex **4** is formed with the octahedral anion $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, in which the eight-nuclear anions $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ consist of four pairs of octahedra united along a common face with central hexacoordinated bismuth atoms, and the lengths of the Bi–I bonds differ significantly. The Bi–I_{term} distances vary in the range of 2.860(6)–2.919(6) Å, while the bridging iodine atoms are linked to the bismuth atoms by weaker bonds. [μ_2 -I–Bi 3.024(7)–3.065(6) Å], [μ_3 -I–Bi 3.137(6)–3.374(7) Å]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles of nitrates **1–4** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2362566 (**1**), 2362615 (**2**), 2362596 (**3**), 2332810 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: reaction, acetyl-, methoxymethyl-, propenyltriphenylphosphonium iodide, bismuth triiodide, addition, complex, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Reactions of alkyltriphenylphosphonium iodides with bismuth triiodide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):5–13. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260101

Введение

Повышенное внимание к галогенидным комплексам висмута обусловлено их различными практически значимыми свойствами [1]. С теоретической точки зрения интерес представляет разработка надежных методов синтеза комплексов с заданным составом и строением. Проблема заключается в том, что висмут-, галоген-содержащие анионы характеризуются исключительным разнообразием дизайна. Так, анионы с иодидными лигандами могут быть моно-, би-, три-, тетра-, пента- и полиядерные, при этом строение анионов с одинаковым содержанием металла может меняться за счет изменения координационных чисел иода [2–14]. Формирование анионов управляется такими факторами как природа и мольное соотношение реагентов при синтезе,

природа катиона и растворителя. Установлено, например, что взаимодействие иодида тетрафенилстибония с трииодидом висмута (1:1 мольн.) в растворе ацетона приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$, в то время как с аренсульфонатами тетрафенилстибония образуется комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{18}]$ [15]. Анионы комплексов с трифенилалкилфосфониевыми катионами в зависимости от строения алкильного радикала, синтезированные в ацетоне при мольном соотношении исходных реагентов 1:1, имеют состав $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2]^{2-}$, $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ [16], $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ [17]. В настоящей работе продолжено изучение реакций трииодида висмута с иодидами ацетонил-, пропенил- и метоксиметилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде и ацетоне. Целью работы было установление влияния растворителя, концентрации в нем иодид-анионов и природы алкильного радикала при атоме фосфора на формирование состава аниона кристаллов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры комплексов **1–4** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде. Смесь 0,10 г (0,224 ммоль) иодида ацетонилтрифенилфосфония и 0,132 г (0,224 ммоль) трииодида висмута растворяли при перемешивании в 5 мл ДМСО. После испарения растворителя получили 0,24 г (90 %) оранжевых кристаллов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**) с т. пл. 77 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 3018, 2999, 2989, 2945, 2910, 2825, 2719, 1718, 1585, 1481, 1436, 1408, 1396, 1365, 1341, 1310, 1281, 1196, 1159, 1146, 1109, 1069, 1028, 995, 974, 941, 912, 829, 795, 781, 743, 716, 687, 664, 615, 592, 550, 511, 501, 488, 473, 442, 405. Найдено, %: С 25,09; Н 2,81. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BiI}_4\text{O}_3\text{PS}_2$. Вычислено, %: С 25,16; Н 2,68.

Взаимодействие иодида пропенилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде. Оранжевые кристаллы **2** получали аналогично (т. пл. 149 °С, 96 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 3040, 3021, 2994, 2968, 2924, 2913, 2872, 2853, 2799, 1607, 1587, 1578, 1549, 1483, 1474, 1437, 1406, 1389, 1337, 1314, 1288, 1250, 1184, 1161, 1115, 1072, 1059, 1026, 997, 982, 961, 935, 903, 849, 816, 743, 725, 687, 660, 594, 565, 534, 515, 509. Найдено, %: С 25,06; Н 2,45. $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{BiI}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 25,14; Н 2,37.

Взаимодействие иодида метоксиметилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне. Смесь 0,10 г (0,23 ммоль) иодида метоксиметилтрифенилфосфония и 0,20 г (0,34 ммоль) трииодида висмута (мольное соотношение исходных реагентов 2:3) растворяли при перемешивании в 20 мл ацетона. После медленного испарения растворителя получили 0,26 г (86 %) оранжево-красных кристаллов **3** с т. пл. 210 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2994, 2982, 2947, 2928, 2884, 2874, 2859, 2824, 2776, 1585, 1481, 1437, 1400, 1358, 1333, 1308, 1217, 1186, 1163, 1115, 1099, 1026, 997, 943, 880, 845, 791, 739, 723, 685, 669, 615, 592, 577, 530, 500, 442, 424. Найдено, %: С 18,08; Н 1,54. $\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{BiI}_{12}\text{O}_4\text{P}_4$. Вычислено, %: С 18,20; Н 1,52.

Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне. Аналогично при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 получали красно-коричневые кристаллы **4** (т. пл. 208 °С, 92 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 3036, 3005, 2990, 2951, 2926, 2907, 2872, 2824, 2795, 1719, 1701, 1684, 1609, 1585, 1522, 1458, 1437, 1420, 1358, 1339, 1314, 1279, 1240, 1225, 1190, 1163, 1148, 1111, 1072, 997, 988, 943, 875, 841, 786, 770, 741, 686, 614, 582, 569, 547, 530, 503, 458, 441, 419, 408. Найдено, %: С 15,43; Н 1,25. $\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{P}_4\text{I}_{28}\text{Bi}_8$. Вычислено, %: С 15,50; Н 1,23.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1–4** проводили на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур **1–4** выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [18–20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	C ₂₅ H ₃₂ BiI ₄ O ₃ PS ₂	C ₂₃ H ₂₆ BiI ₄ OPS	C ₄₀ H ₄₀ Bi ₃ I ₁₁ O ₂ P ₂	C ₄₂ H ₄₀ O ₂ P ₂ I ₁₄ Bi ₄
<i>M</i>	1192,18	1098,05	2637,50	3251,20
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	9,1697(3)	9,2560(4)	18,5792(5)	10,91(2)
<i>b</i> , Å	13,5333(5)	13,5776(6)	16,1485(3)	16,98(4)
<i>c</i> , Å	27,8361(7)	13,7262(4)	21,7792(6)	19,58(4)
α , град.	90,00	115,721(4)	90,00	95,90(11)
β , град.	90,544(2)	101,391(3)	111,541(3)	98,95(8)
γ , град.	90,00	94,108(4)	90,00	101,02(10)
<i>V</i> , Å ³	3454,20(19)	1499,12(10)	6077,9(3)	3485(12)
<i>Z</i>	4	2	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,292	2,433	2,882	3,098
μ , мм ⁻¹	8,870	10,136	14,334	16,345
<i>F</i> (000)	2192,0	996,0	4632,0	2824,0
Размер кристалла, мм	0,58×0,48×0,1	0,45×0,2×0,17	0,5×0,14×0,05	0,58×0,33×0,16
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,14–55	6,02–55	6,3–55	5,64–54,52
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Измерено отражений	23689	16491	39880	69877
Независимых отражений	7907	6866	13832	15340
<i>R</i> _{int}	0,0276	0,0259	0,0269	0,1723
Переменных уточнения	331	284	525	579
GOOF	1,111	1,054	1,048	1,063
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0240, <i>wR</i> ₂ = 0,0468	<i>R</i> ₁ = 0,0206, <i>wR</i> ₂ = 0,0425	<i>R</i> ₁ = 0,0196, <i>wR</i> ₂ = 0,0369	<i>R</i> ₁ = 0,1723, <i>wR</i> ₂ = 0,3847
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0298, <i>wR</i> ₂ = 0,0491	<i>R</i> ₁ = 0,0228, <i>wR</i> ₂ = 0,0433	<i>R</i> ₁ = 0,0266, <i>wR</i> ₂ = 0,0390	<i>R</i> ₁ = 0,2739, <i>wR</i> ₂ = 0,4480
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,78/-1,47	0,97-1,31	1,17/-0,79	5,42/-6,66

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Bi1–I4	3,0190(3)	I4–Bi1–I3	86,796(7)
Bi1–I3	3,1029(3)	I4–Bi1–I2	175,582(8)
Bi1–I2	3,0974(3)	I2–Bi1–I3	90,935(7)
Bi1–I1	3,0180 (3)	I1–Bi1–I4	93,937(7)
Bi1–O3	2,346(2)	I1–Bi1–I3	176,394(8)
Bi1–O2	2,382(3)	I1–Bi1–I2	88,096(7)
S2–O3	1,543(2)	O3–Bi1–I4	84,76(6)
S2–C29	1,779 (4)	O3–Bi1–O2	173,48(9)
S2–C30	1,783(4)	O3–S2–C30	103,42(17)
S1–O2	1,541(3)	O2–S1–C28	104,29(18)
S1–C27	1,776(4)	C28–S1–C27	98,4(2)
S1–C28	1,775(4)	C7–P1–C11	107,64(16)
P1–C7	1,798(4)	C1–P1–C7	108,98(17)
P1–C1	1,787(4)	C1–P1–C21	113,04(16)
P1–C21	1,790(4)	C1–P1–C11	107,36(16)

Окончание табл. 2

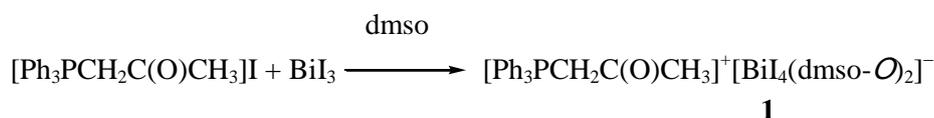
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
P1–C11	1,800(3)	C21–P1–C7	111,23(17)
O1–C8	1,207(4)	C21–P1–C11	108,37(16)
2			
Bi1–I2 ¹	3,2576(3)	I2–Bi1–I2 ¹	86,834(8)
Bi1–I2	3,1679(3)	I1–Bi1–I2 ¹	96,300(7)
Bi1–I1	2,9849(3)	I4–Bi1–I2	168,815(7)
Bi1–I4	2,9797(3)	I3–Bi1–I2	95,671(8)
Bi1–I3	2,9560(3)	I3–Bi1–I2 ¹	171,351(8)
Bi1–O1	2,457(2)	O1–Bi1–I1	170,90(5)
Bi1 ¹ –I2	3,2576(3)	O1–Bi1–I4	92,26(6)
S1–O1	1,530(2)	O1–S1–C32	104,75(15)
S1–C32	1,783(3)	C21–P1–C11	106,27(14)
S1–C31	1,780(3)	C7–P1–C21	111,47(15)
P1–C21	1,799(3)	C7–P1–C11	110,67(16)
P1–C7	1,765(3)	C7–P1–C1	110,12(15)
P1–C11	1,801(3)	C1–P1–C21	111,53(16)
P1–C1	1,790(3)	C1–P1–C11	106,60(14)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 1–y, 1–z			
3			
Bi1–I4	3,2139(3)	I1–Bi1–I4	172,934(8)
Bi1–I4 ¹	3,3885(3)	I1–Bi1–I4 ¹	86,154(8)
Bi1–I6 ¹	3,2168(3)	I1–Bi1–I4 ¹	86,154(8)
Bi1–I1	2,9658(3)	I1–Bi1–I6 ¹	90,850(8)
Bi1–I2	2,8335(3)	I1–Bi1–I3	88,297(8)
Bi1–I3	2,9968(3)	I2–Bi1–I4 ¹	175,058(8)
Bi3–I11	2,8643(3)	I3–Bi1–I6 ¹	176,511(8)
Bi3–I1 ¹	3,3457(3)	I9–Bi3–I1 ¹	173,577(9)
Bi3–I10	2,8794(3)	I5–Bi2–I6	168,924(8)
Bi3–I9	2,8844(3)	I8–Bi2–I3	171,410(8)
Bi2–I4	3,3205(3)	I7–Bi2–I4	161,806(8)
Bi2–I6	3,3901(3)	C21–P1–C7	106,78(18)
P2–C41	1,779(4)	C11–P1–C7	107,60(17)
P2–C37	1,814(4)	C51–P2–C31	111,50(18)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, 2–y, 1–z			
4			
Bi3–I3 ¹	3,308(6)	I9–Bi3–I1 ¹	174,24(11)
Bi3–I6	3,374(7)	I10–Bi3–I3 ¹	166,94(11)
Bi3–I9	3,0214(7)	I11–Bi3–I6	176,54(13)
Bi3–I1 ¹	3,210(7)	I4–Bi1–I3	173,61(11)
Bi3–I10	2,919(6)	I1–Bi1–I6	173,18(11)
Bi3–I11	2,860(6)	I8–Bi2–I4	172,99(14)
Bi1–I3	3,214(7)	I5–Bi2–I9	173,76(12)
Bi1–I6	3,137(6)	Bi3–I9–Bi2	100,00(17)
Bi1–I4	2,983(7)	C1–P1–C11	107(2)
Bi1–I1	3,065(6)	C1–P1–C7	114(3)
Bi1–I2	2,861(6)	C1–P1–C21	107(3)
Bi4–I13	2,876(7)	C11–P1–C21	106(2)
P1–C1	1,73(5)	C7–P1–C11	113(2)
P2–C41	1,83(6)	C31–P2–C41	105(2)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, –y, 1–z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2362566 (1), 2362615 (2), 2362596 (3), 2332810 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Интерес к получению комплексных соединений висмута обусловлен найденными для некоторых из них ценными свойствами: сегнетоактивность, сверхпроводимость, различные по природе фазовые переходы [21]. При изучении взаимодействия аренсульфонатов тетрафенилвисмута и -сурьмы с трийодидом висмута были обнаружены новые аспекты реакций перераспределения лигандов. Установлено, что избыток аренсульфоната тетрафенилсурьмы и -висмута фенилирует иодид висмута (ацетон, 20 °С, 24 ч) с образованием комплексов, содержащих анионы $[\text{Ph}_2\text{M}_2\text{I}_6]^{2-}$ (M = Sb, Bi) [22, 23], но фенилирования BiI_3 не наблюдается в реакциях иодидов натрия, аммония, фосфония и трийодида висмута, при этом ядерность образовавшихся анионов комплексов зависит от соотношения исходных реагентов и растворителя, в котором проводят реакцию [6–10, 24, 25].

Комплекс **1** был нами получен из эквимолярных количеств иодида ацетонилтрифенилфосфония и трийодида висмута в диметилсульфоксиде при перемешивании (20 °С, 18 ч). С течением времени кристаллы исходных реагентов растворялись и при концентрировании раствора имело место образование оранжевых кристаллов ионного целевого продукта **1** с моноядерным анионом.



По данным РСА в тетраэдрических катионах алкилтрифенилфосфония **1** валентные углы СРС составляют 107,36(16)–111,23(17)°, длины связей Р–С равны 1,787(3)–1,800(3) Å (рис. 1).

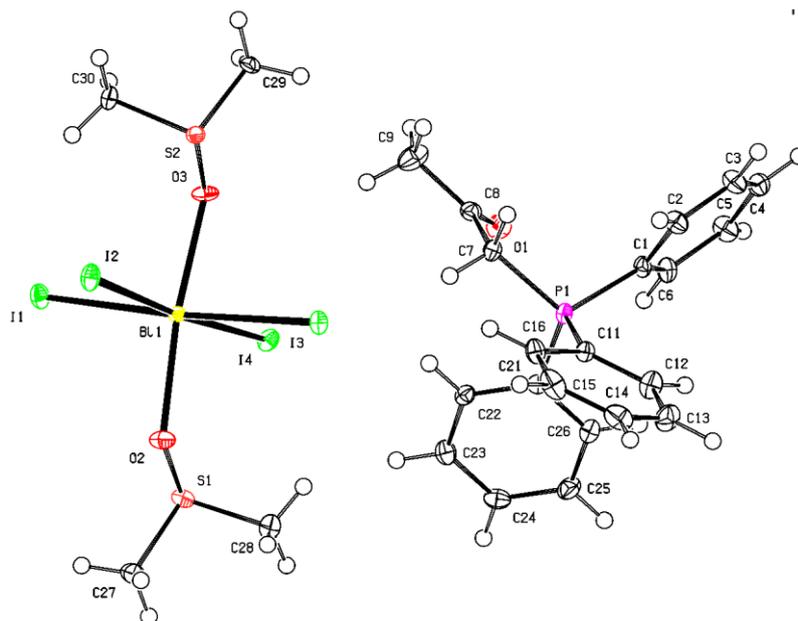
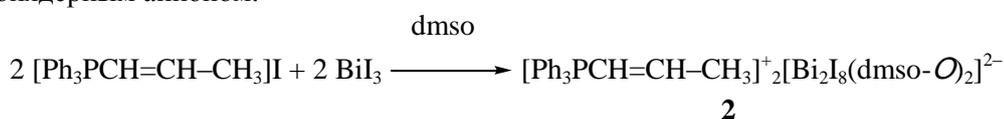


Рис. 1. Строение комплекса **1**

Четыре атома иода и атом висмута аниона комплекса **1** лежат практически в экваториальной плоскости BiI_4 [длины связей $\text{Bi}-\text{I}$ составляют 3,0180–3,1029(3) Å], с каждой стороны которой располагаются по молекуле диметилсульфоксида, которые связаны с атомом металла прочными связями $\text{Bi}-\text{O}$ 2,346(2) и 2,382(3) Å.

Изменение природы алкильного заместителя в исходной соли фосфония изменяет структуру аниона в образовавшемся комплексе. Так, реакция эквимолярных количеств иодида пропен-1-илтрифенилфосфония с BiI_3 в диметилсульфоксиде (24 ч, 20 °С) приводит к образованию комплекса **2** с биядерным анионом.



По данным РСА в тетраэдрических катионах алкилтрифенилфосфония **2** валентные углы СРС составляют $106,60(14)^\circ$ – $111,47(15)^\circ$, длины связей Р–С равны $1,790(3)$ – $1,801(3)$ Å (рис. 2).

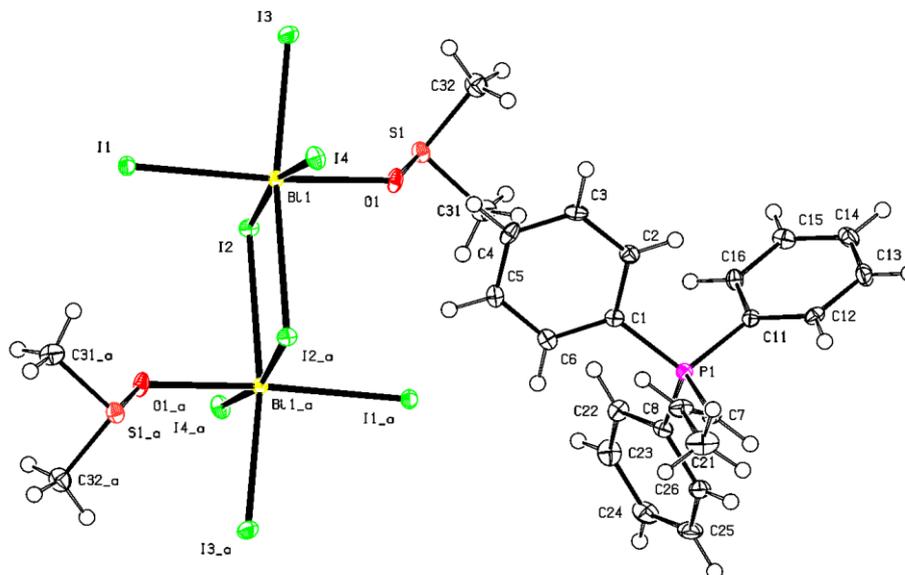


Рис. 2. Строение комплекса **2**

Шесть атомов иода и два атома висмута centrosymmetric аниона комплекса **2** лежат практически в одной плоскости, с каждой стороны которой располагаются по атому иода и молекуле диметилсульфоксида. Атомы висмута имеют координацию искаженного октаэдра [угол $\text{OVi}_{\text{акс}}$ равен $170,90(5)^\circ$]. Связь Bi–O в кристалле **2** ($2,457(2)$ Å) более прочная, чем аналогичная связь в подобных комплексах [22]. В анионах комплекс **2** наблюдается эффект *транс*-влияния аксиально расположенных атомов иода и кислорода: короткой связи Bi–O соответствует длинная связь Bi–I [$2,9849(3)$ Å] и наоборот.

Показано, что при увеличении концентрации трииодида висмута в реакционной смеси строение образующегося комплекса изменяется. Так, продуктом реакции иодида метоксиметилтрифенилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (молярное соотношение 2:3) являлся комплекс **3**, состоящий из двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов алкилтрифенилфосфония и анионов $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (рис. 3).

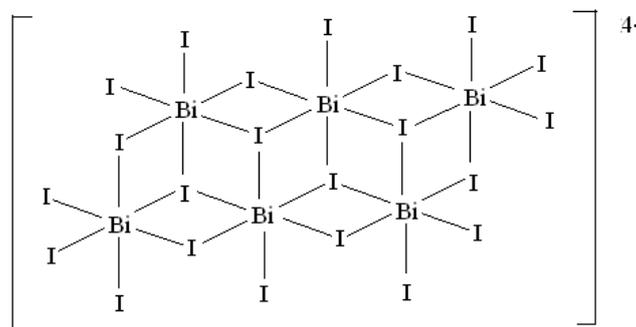
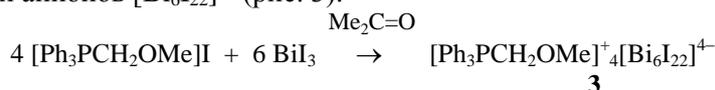
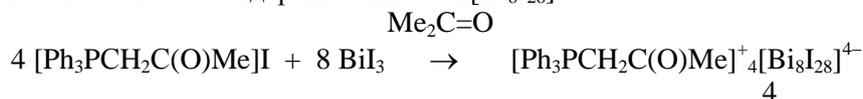


Рис. 3. Строение аниона в комплексе **3**

Координация атомов фосфора в катионах $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+$ приближается к тетраэдрической [углы СРС $106,21(19)$ – $112,11(18)^\circ$, расстояния Р–С $1,779(4)$ – $1,814(4)$ Å]. В гексаядерных анионах $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (транс-углы IBiI составляют $168,924(8)$ – $176,511(8)$], концевые группировки BiI_3 симметрично располагаются

у четырехядерного остова. Расстояния между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (2,996–3,444 Å) длиннее терминальных связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ (2,864–2,884 Å).

При дальнейшем увеличении концентрации трииодида висмута в реакционной смеси строение аниона образующегося комплекса усложняется. Так, продуктом реакции иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне (молярное соотношение исходных реагентов 1:2) образуется комплекс висмута с двумя типами кристаллографически независимых тетраэдрических катионов и октаядерным анионом $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$.



В восьмиядерном анионе $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, как и в предыдущем анионе, две цепочки из атомов висмута и иодных мостиков соединяются друг с другом через атомы иода (рис. 4).

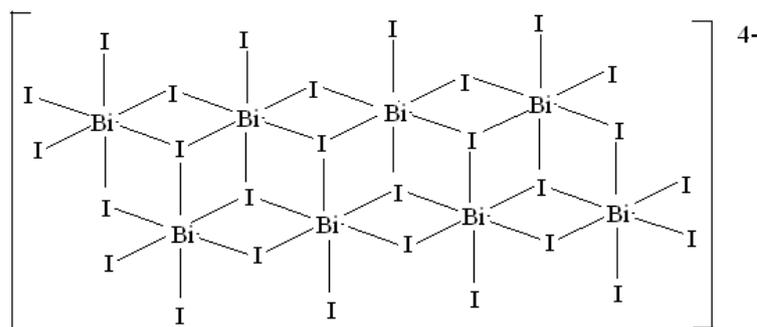


Рис. 4. Строение аниона в комплексе 4

Координация атомов фосфора в катионах фосфония близка к тетраэдрической [углы CPC изменяются в интервалах $105(2)^\circ$ – $114(3)^\circ$, расстояния $\text{P}-\text{C}$ составляют 1,73(6)–1,83(6) Å]; восьмиядерные анионы $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей $\text{Bi}-\text{I}$ заметно различаются. Расстояния $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ изменяются в интервале 2,860(6)–2,919(6) Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями [μ_2 - $\text{I}-\text{Bi}$ 3,024(7)–3,065(6) Å, μ_3 - $\text{I}-\text{Bi}$ 3,137(6)–3,374(7) Å].

Выводы

Таким образом, взаимодействие эквимольных количеств иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в растворе диметилсульфоксида приводит к образованию ионного продукта присоединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (1). Продуктом подобной реакции иодида пропенилтрифенилфосфония с трииодидом висмута (молярное соотношение реагентов 1:1) в растворе диметилсульфоксида является комплекс висмута с биядерным анионом $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (2). Увеличение концентрации трииодида висмута в реакциях иодида метоксиметилтрифенилфосфония в растворе ацетона благоприятствует образованию комплекса, содержащего шестиядерные анионы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]_4^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (3). Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в растворе ацетона при молярном соотношении 1:2 синтезирован комплекс с восьмиядерным анионом $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_4^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (4). Строение комплексов 1–4 доказано элементным анализом, методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
2. Peng Y., Lu S., Wu D. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2000. V. 56. P. e183. DOI: 10.1107/S0108270100005230
3. Krautscheid H. // Z. anorg. allg. Chem. 1999. V. 625, No. 2. P. 192. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(199902)625:2<192::AID-ZAAC192>3.0.CO;2-6

4. Charmant J.P.H., Norman N.C., Starbuck J. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2002. V. 58. P. m144. DOI: 10.1107/S1600536802003136
5. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1999. V. 54, No. 3. P. 305.
6. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621, No. 1. P. 47. DOI: 10.1002/zaac.19956210110
7. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1995. V. 50, No. 11. P. 1591.
8. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. V. 620, No. 9. P. 1559. DOI: 10.1002/zaac.19946200911
9. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621, No. 12. P. 2049. DOI: 10.1002/zaac.19956211212
10. Pohl S., Peters M., Haase D., Saak W. // Z. Naturforsch. 1994. Bd. 49b. S. 741.
11. Robertson B.K., McPherson W.G., Meyers E.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3531. DOI: 10.1021/j100870a028
12. Lindqvist O. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2943. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-2943
13. Geiser U., Wade E., Wang H.H., Williams J.M. // Acta Crystallogr. 1990. V. C46. P. 1547. DOI: 10.1107/S0108270190003006
14. Clegg W., Errington R.J., Fisher G.A. et al. // Chem. Ber. 1991. Bd. 124. S. 2457. DOI: 10.1002/cber.19911241115
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 925. DOI: 10.1007/s11173-005-0042-1
16. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 1. С. 53. EDN: JVFXTM
17. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 7. С. 1174. EDN: MSQQVV
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
21. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1995. Т. 21, № 11. С. 819.
22. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 9. С. 1576. EDN: LHGSBV
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Хисамов Р.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8. № 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem160307
24. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
25. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 2. С. 274. EDN: JVSKEN

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

Сенчуринов Владислав Станиславович – доктор химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senvl@rambler.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

*Статья поступила в редакцию 16 октября 2025 г.
The article was submitted 16 October 2025.*

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ МЕТОДОМ ЯМР

А.В. Гушчин[✉], Д.А. Хотина, Е.В. Кипелкин, В.Р. Вахитов, М.В. Запевалова
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
[✉] gushchin4@yandex.ru

Аннотация. Работа направлена на получение оксида три-пара-толилсурьмы, являющегося аналогом Ph_3SbO , хорошо известного и широко применяемого в качестве катализатора различных процессов синтеза органических, высокомолекулярных соединений. Оксид три-пара-толилсурьмы, выделенный в твердом виде после реакции щелочного гидролиза $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ в хлороформе, или реакции окисления $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ трет-бутилгидропероксидом в ТГФ, представляет смесь трех различных форм, которые различаются положением сигналов протонов пара-толильных групп. Оксид три-пара-толилсурьмы, полученный по реакции окисления $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ трет-бутилгидропероксидом в CDCl_3 представляет собой в зависимости от времени смесь сначала двух, затем трех таких же форм. Соотношение различных форм $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ зависит от условий синтеза. Нагревание $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ при 120 °С приводит к перераспределению соотношения форм в сторону более устойчивых форм. Повышение температуры до 200 °С приводит к деструкции $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$. Действие дихлоруксусной кислоты на полученный $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ при комнатной температуре приводит к $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$, и активность трех форм различается. Щелочной гидролиз Me_3SbCl_2 при комнатной температуре приводит к образованию $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, который при нагревании с уксусной кислотой ацилируется до $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ через промежуточное образование $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$.

Ключевые слова: оксид три-пара-толилсурьмы, три-пара-толилсурьма, диацетат три-пара-толилсурьмы, ЯМР

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект FSWR-2023-0025).

Для цитирования: Исследование некоторых реакций образования оксида три-пара-толилсурьмы методом ЯМР / А.В. Гушчин, Д.А. Хотина, Е.В. Кипелкин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 14–26. DOI: 10.14529/chem260102

Original article
DOI: 10.14529/chem260102

INVESTIGATION OF SOME FORMATION REACTIONS OF TRI-PARA-TOLYLANTIMONY OXIDE BY THE NMR METHOD

A.V. Gushchin[✉], D.A. Khotina, E.V. Kipelkin, V.R. Vakhitov, M.V. Zapevalova
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
[✉] gushchin4@yandex.ru

Abstract. The study is aimed at obtaining tri-para-tolylantimony oxide, which is an analog of Ph_3SbO , a well-known and widely used catalyst for various synthesis processes of organic, macromolecular compounds. Tri-para-tolylantimony oxide, isolated in solid form after the alkaline hydrolysis reaction of $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ in chloroform, or the oxidation reaction of $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ with *tert*-butyl hydroperoxide in THF, is a mixture of three different forms that differ in the position of proton signals of the *para*-tolyl groups. Tri-para-tolylantimony oxide obtained by the oxidation reaction of $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ with *tert*-butyl hydroperoxide in CDCl_3 is a mixture of the first two, then three of the same forms, depending on time. The ratio of different forms of $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ depends on synthesis conditions. Heating $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ at 120 °C leads to redistribution of the form ratio towards more stable forms. An increase in temperature up to 200 °C leads to destruction of $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$. The effect of dichloroacetic acid on the resulting $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ at room temperature leads

to $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$, and activity of three forms differs. Alkaline hydrolysis of Me_3SbCl_2 at room temperature leads to formation of $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, which is acylated to $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$, when heated with acetic acid, through the intermediate formation of $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$.

Keywords: tri-*para*-tolylantimony oxide, tri-*para*-tolylantimony, tri-*para*-tolylantimony diacetate, NMR.

Acknowledgments. The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state assignment (project FSWR-2023-0025).

For citation: Gushchin A.V., Khotina D.A., Kipelkin E.V., Vakhitov V.R., Zapevalova M.V. Investigation of some formation reactions of tri-*para*-tolylantimony oxide by the NMR method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):14–26. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260102

Памяти академика
Григория Алексеевича Разуваева
посвящается

Введение

Работа посвящается памяти академика РАН Григория Алексеевича Разуваева (23.08.1895–12.02.1989), который всю жизнь самоотверженно трудился над развитием химии элементоорганических соединений непереходных и переходных металлов, создал известную в мире школу нижегородских химиков-элементооргаников, насчитывающую сегодня сотни докторов и кандидатов наук. В 2025 году отмечается 130 лет со дня его рождения. Он проявил себя выдающимся организатором науки. С 1946 года, когда он появился на Нижегородской земле, Г.А. Разуваев возглавлял НИИ химии Горьковского государственного университета (1956–1962), кафедру органической химии ГГУ (1946–1971), академическую лабораторию стабилизации полимеров (1966), Институт химии Академии наук СССР (1969), затем Институт металлоорганической химии РАН (1988), носящий с 2013 г. его имя. Долгим и блестящим был его путь в химии, открытия его в области элементоорганической, координационной, органической химии и химии высокомолекулярных соединений принесли славу нижегородской земле и отечественной химии. Обладая поразительным научным чутьем и широчайшими познаниями в разных отраслях химии, Г.А. Разуваев часто оказывался первым в открытии новых веществ и закономерностей, которые постепенно легли в основу создания современных материалов. Одной из крупинок его достижений явилась реакция окисления трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом до оксида трифенилсурьмы, простого и одновременно сложного и загадочного вещества, которому посвящена эта статья.

Оксид трифенилсурьмы Ph_3SbO представляет большой интерес для химии элементоорганических, органических, координационных и высокомолекулярных соединений. Он применяется в качестве компонента катализатора каталитического крекинга тяжелых углеводородов с образованием бензина [1, 2], катализатора олиго- и полимеризации этиленоксида и пропиленоксида [3, 4], стирола и ненасыщенных полиэфиров [5], ряда процессов конденсации, таких как получение полиэтилентерефталата [6, 7], конденсация 2-аминоспиртов с CO_2 до 2-оксазолидинонов [8], ацилирование аминов кислотами до амидов и дипептидов [9], превращение изоцианатов в карбодимиды [10], получение 1,3-тиазолин-2-тионов и *N,N*-диалкилтиомочевин на основе гидроксидитиокарбаминовых кислот [11], конверсия тиогликолевых кислот в *Sb*, *S*-содержащие гетероциклы [12], получение циклических карбонатов на основе алкилзамещенных этиленоксидов и CO_2 [13]. Каталитическая система $\text{Ph}_3\text{SbO}/\text{P}_4\text{S}_{10}$ позволяет осуществлять взаимодействие CO_2 с аминами с выделением *N,N*-диалкилмочевин [14], CO_2 с диаминами с образованием *N*-алкилмочевин [12], ацилирование аминов до амидов [15], ацилирование спиртов до сложных эфиров [16], превращение аминокислот в дипептиды [11], карбоновых кислот в тиокарбоновые *S*-кислоты [17]. Малые добавки Ph_3SbO в полипропилене, нейлоне-6, полистироле стабилизируют термоокислительную деструкцию указанных полимеров, и проявляют синергизм с фенольными антиоксидантами [18]. В стехиометрических количествах Ph_3SbO использован в синтезе моно- и полициклических полиоксометаллатов, содержащих звенья SbOCS [12] и SbOCP [19], он способен окислять триэтиламин до диэтиламина и ацетальдегида в условиях УФ-облучения в присутствии TiO_2 [20]. Столь широкое применение обусловлено достаточно высокой полярностью и реакционной способно-

стью связи Sb-O в молекуле Ph₃SbO, высокой стабильностью фрагмента Ph₃Sb(V) и простотой получения этого вещества.

Синтез оксида трифенилсурьмы Разуваевым Г.А. и сотрудниками кафедры органической химии ГГУ им. Н.И. Лобачевского проведен по реакции окисления трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в бензоле при комнатной температуре, выделив Ph₃SbO (94 %, т. пл. 219 °С), и *t*-BuOH (95 %) [21]:



Относительно пути протекания этой реакции авторы приняли предложенную ранее схему действия *t*-BuOOH на алкильные соединения Alk₃Sb (Alk = Me, Et), включающую нуклеофильную атаку пероксида атомом Sb(III), промежуточное образование ионной пары [Alk₃SbOH⁺ *t*-BuO⁻] и депротонирование стибониевого катиона *трет*-бутилат анионом [22]. В 1975 году в работе Hiatt реакция Ph₃Sb с *t*-BuOOH проведена в этаноле и гексане, указано полимерное строение Ph₃SbO, проведено сопоставление скорости реакции пероксидного окисления аналогов Ph₃M до Ph₃MO (M = P, As, Sb) УФ-спектрофотометрией [23]. Позднее в работе Shulman кинетика подобных реакций изучена полярографическим методом в смеси бензола и метанола без выделения образующихся оксидов [24]. В 2015 г. в исследовании Шарутина кристаллический димерный (*p*-Tol₃SbO)₂ синтезирован взаимодействием *p*-Tol₃SbO и *t*-BuOOH в эфире при комнатной температуре [25].

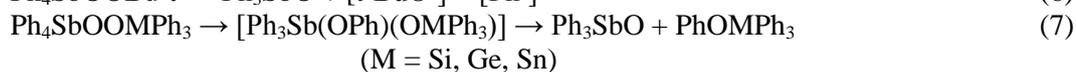
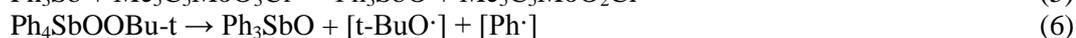
Пероксид водорода в растворе ацетона легко окисляет Ph₃Sb до Ph₃SbO при до 0–5 °С по уравнению



В 1962 г. в работе Monagle сообщил о получении таким образом Ph₃SbO с т. пл. 249–251 °С, причем первоначально образующийся в растворе ацетона Ph₃Sb(OH)₂ необходимо дегидратировать нагреванием в кипящем бензоле с азеотропной отгонкой воды [10]. Однако в 1966 г. Briles воспроизвел данную методику и обнаружил, что продукт в уксуснокислой среде окисляет KI до I₂ и допустил присутствие в продукте примеси непрореагировавшего пероксида [26], привел аналогичные сообщения о возможной примеси пероксида в продукте Ph₃SbO от Nerdel [27–29]. В 1972 г. в работе Venezky использовали ИК-, рамановскую, ЯМР-спектроскопию, количественный анализ растворимости в органических растворителях, масс-спектрометрию, ДТА, ТГ, рентгенофазовый анализ порошков, сравнили образцы Ph₃SbO, полученные различными методами, и подтвердили полимерное строение продукта с невысокой степенью полимеризации [30]. В 1986 г. Bordner установил закономерность, что оксид трифенилсурьмы, полученный в ацетоне с применением H₂O₂, имеет хорошую растворимость и низкую т. пл. 165–167 °С, кристаллизуется из ацетона с захватом 1 молекулы растворителя в форме 3,3-дигидро-5,5-диметил-3,3,3-трифенил-1,2,4,3-триоксастиболана (РСА), однако при промывании продукта другими растворителями (бензол, толуол, ксилол, ССl₄, СНCl₃), при перекристаллизации происходят существенные изменения в оксиде, потеря включенного ацетона. При азеотропной отгонке воды с бензолом в течение 3 ч получается полимерный продукт с высокой т. пл. 280–285 °С, но накладывается частичное разложение продукта с потерей фенильной группы, о чем свидетельствует понижение содержания углерода. Интересно, что если не охлаждать реакционную смесь Ph₃Sb и H₂O₂ в ацетоне, или заменить ацетон на этанол или ацетонитрил, то сразу образуется аморфный полимерный Ph₃SbO [31]. В 1996 г. опубликована работа Carmalt, в которой методом рентгеновской порошковой дифракции EXAFS установлено, что высокоплавкий полимерный оксид, полученный с применением пероксида водорода и других реакций, характеризуется тригонально-бипирамидальной координацией центрального атома сурьмы [32].

Известны и другие реакции окисления Ph₃Sb, приводящие к получению Ph₃SbO. Пероксида сульфат калия в водном ацетонитриле дает Ph₃SbO, который не плавится до 280 °С и соответствует полимерному продукту окисления Ph₃Sb пероксидом водорода [33]. При использовании оксида Se(IV) получается Ph₃SbO с т. пл. 209 °С, после очистки от малой примеси одновременно образующегося Ph₃SbSe [34]. Пероксокомплекс пентаметилциклопентадиенилмолибдена восстанавливается трифенилсурьмой [35]. Работами Г.А. Разуваева установлено, что *трет*-бутилперокситетрафенилсурьма разлагается под действием УФ до Ph₃SbO и продуктов превращений высвобождающихся фенильного и *трет*-бутоксидного радикалов [36]. В отличие от этого

биэлементоорганические пероксиды кремния, германия и олова $\text{Ph}_4\text{SbOOMPh}_3$ претерпевают молекулярное термическое разложение при 100 °С до Ph_3SbO и феноксипроизводных этих элементов, причем на промежуточной стадии происходит перегруппировка пероксида в феноксипроизводное трифенилсурьмы [36].



Гидрокситетрафенилсурьма разлагается при нагревании в течение 4 дней при 70–80 °С в ксилоле в атмосфере аргона в отсутствие света с образованием Ph_3SbO (т. пл. 221,5–222 °С, выход 90 %) и бензола [26].



Метоксипроизводное тетрафенилсурьмы, как показано в 1968 г. в работе Doak, в тех же условиях, что и Ph_4SbOH (ксилон, 80 °С), разлагается до оксида трифенилсурьмы (т. пл. 221,5–222 °С) и бензола. Авторы подтвердили этот факт результатами разложения целого ряда аналогов Ph_4SbOR (R = Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu, *t*-Bu), и во всех случаях характеристики выделенного Ph_3SbO совпадали. Схема реакции и другие продукты распада авторами не обсуждались [37]. В 1969 г. в работе McEwen была предложена альтернативная интерпретация этой реакции, включающая стадии гидролиза легкогидролизующихся алкоксидов сурьмы. Согласно предположению McEwen первоначально метоксид Ph_4SbOMe подвергается алкоголизу кипящим метанолом до диметоксида $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$, который затем гидролизуеться с образованием Ph_3SbO по уравнениям (9), (10). Возможность превращения Ph_4SbOMe в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$ доказана McEwen в условиях длительного нагревания Ph_4SbOMe в кипящем метаноле. Согласно другому предположению McEwen, возможно, что Ph_4SbOMe первоначально гидролизуеться до Ph_4SbOH по уравнению 11, а последний разлагается на бензол и Ph_3SbO по уравнению (8) [38].



Несмотря на эти логичные предположения, сам метоксид Ph_4SbOMe способен распадаться до Ph_3SbO , и это подтверждено в последующей работе Bordner и Doak, которые воспроизвели данный процесс распада Ph_4SbOMe в условиях, исключающих присутствие влаги [31].

В 1976 г. в работе Пинчук описано получение кристаллического Ph_3SbO по реакции обмена между имидом сурьмы и бензальдегидом по уравнению (12). Продукт с т. пл. 220–221 °С имел димерное строение, что подтверждено эбулиоскопическим определением молярной массы в кипящем бензоле ($M_r = 780$) и дихлорэтано (705) [39].



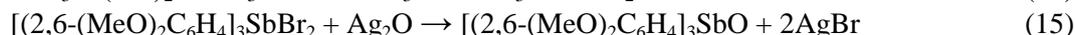
Оксид трифенилсурьмы можно получать щелочным гидролизом дигалогенидов трифенилсурьмы. В работе Venezky 0,2-молярный спиртовой раствор щелочи прибавлялся к раствору дигалогенидов трифенилсурьмы до щелочной среды по pH-метру, растворители частично удаляли, добавляли избыток воды, выпавший Ph_3SbO промывали водой, сушили и прогревали при 150 °С до исчезновения сигналов гидрокси-групп в ИК-спектре. Несмотря на простоту синтеза авторами отмечено необъяснимое существенное расхождение характеристик Ph_3SbO , полученного в одинаковых условиях из дихлорида или дибромидом трифенилсурьмы по т. пл., ДТА, масс-спектрометрии, порошковой рентгеновской дифракции. Интересно, что в масс-спектре оксида зафиксированы сигналы $m/z = 368$ и 370, и они интерпретированы не как молекулярные ионы мономерного Ph_3SbO^+ , а как продукты фрагментации малостабильного иона $\text{Ph}_6\text{Sb}_2\text{O}_2^+$ [31].



Имеются сообщения других авторов, подтверждающие ограниченность данной реакции как синтетического подхода к синтезу Ph_3SbO [10, 27, 40]. В работе Bernstein гидролиз Ph_3SbCl_2 проводили кипящей водой, в том числе H_2O и H_2^{18}O , без использования щелочи в течение нескольких дней, и методом ИК подтверждено отсутствие мономерной формы $\text{Ph}_3\text{Sb}=\text{O}$ [41].

Диметокситрифенилсурьма легко гидролизуеться влажным ацетоном по уравнению (10) с образованием оксида трифенилсурьмы с т. пл. 221,5–222 °С [42, 26].

Если в *орто*-положение фенильных колец трифенилсурьмы ввести объемные заместители, то свойства сурьмаорганического соединения изменяются, реакционная способность уменьшается из-за пространственного экранирования центрального атома металла, ослабляются межмолекулярные взаимодействия, ассоциация. Тримезитилсурьма в отличие от трифенилсурьмы окисляется пероксидом водорода с образованием стабильной мономерной дигидрокситримезитилсурьмы, как показано в работе Huber. Только при добавлении сильной бензолсульфоновой кислоты отщепляется вода и выделяется мономерный кристаллический комплекс $\text{Mes}_3\text{SbO}\cdot\text{HO}_3\text{SPh}$ по уравнению (14), подтвержденный результатами РСА, аналогичный комплекс дает трифтометансульфокислота, хотя он не кристаллизуется [43]. Мономерным является оксид *трис*(2,6-диметоксифенил)сурьмы, полученный из дибромид триарилсурьмы и оксида серебра в диметилсульфоксиде (уравнение (15)) в работе Егоровой, его кристаллическое строение изучено методом РСА [44]. При наличии только одного заместителя в орто-положении фенильной группы соответствующий оксид триарилсурьмы устойчив только в димерной форме. Например, дихлорид *трис*(2-метоксифенил)сурьмы при действии *трет*-бутилата калия и затем воды превращается в димерный (РСА) оксид триарилсурьмы по уравнению (16) [45]. Три-*орто*-толилсурьма при окислении пероксидом водорода превращается в димерный (РСА) оксид Sb(V) по уравнению (17) [44]. (Оксиди-2,1-фенилен)(2-феноксифенил)сурьма окисляется кислородом воздуха в смеси дихлорметана и петролейного эфира в димерный (РСА) оксид по уравнению (18) [46].



Итак, к настоящему времени известно много способов получения оксида трифенилсурьмы, продукты разных синтезов анализировались физико-химическими методами анализа в различных мировых центрах. В случаях, когда удалось вырастить кристаллы и сделать рентгеноструктурный анализ, установлено димерное строение Ph_3SbO . Однако в большинстве экспериментов продукт был аморфным, плохо растворимым, имеющим полимерное либо олигомерное строение $(\text{Ph}_3\text{SbO})_n$ и высокую т. пл. с разложением. Все исследователи заключили, что $\text{Ph}_3\text{Sb}=\text{O}$ не может существовать в мономерной форме в отличие от аналогов фосфора и мышьяка. Лишь в одной работе лаборатории McEwen определение молярной массы парофазной осмометрией в бензоле для Ph_3SbO , полученного термолизом Ph_4SbOH в ксилоле, показало значение 367, что соответствует расчетному значению для Ph_3SbO (369) [47].

Степень полимеризации может влиять на реакционную способность оксида трифенилсурьмы. Так, в работе Nomiga проанализирована каталитическая активность Ph_3SbO , полученного разными методами, в реакции полимеризации этиленоксида [4]. Авторами установлено, что полимерный аморфный высокоплавкий Ph_3SbO , синтезированный из Ph_3Sb и H_2O_2 [30], обеспечивает очень высокую скорость реакции, но требуется значительный индукционный период 50 ч, в отличие от этого низкомолекулярный низкоплавкий Ph_3SbO , полученный из Ph_3Sb и *t*-BuOOH [21] или гидролизом $\text{Ph}_3\text{Sb(OEt)}_2$ [4], малоактивен (скорость примерно в 100 раз ниже), но работает без индукционного периода. Nomiga нашел эффективные добавки, обеспечивающие уменьшение индукционного периода в первом случае и ускорение реакции во втором случае. В отдельных работах найдены пути изменения степени олигомеризации Ph_3SbO как в меньшую, так и в большую сторону с применением фенилфосфиновой, дифенилфосфиновой [19] и нитрофенилсульфоновых [48] кислот, которые деполимеризуют Ph_3SbO до димерных или тримерных фрагментов и встраиваются по краям молекулы. Кислоты Льюиса также деполимеризуют димерный Ph_3SbO [49].

Целью настоящей работы было исследование оксида три-пара-толилсурьмы методом ЯМР. В многочисленных работах, посвященных Ph_3SbO , почти не исследовались ЯМР-спектры этих соединений, это объясняется низкой информативностью мультиплетных сигналов фенильных протонов, находящихся в области 7,28–7,68 м. д. (растворитель – CCl_4) [26, 30].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Agilent DD2 400.

Трет-бутилгидропероксид получали из коммерческого 70%-ного водного раствора: сушили над безводным MgSO_4 с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Концентрация трет-бутилгидропероксида составила 99 %. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1,23 (s, *t*-Bu).

Трифенилсурьма получена по методике [50]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7,44 (m, 6H, *o*- C_6H_5), 7,33 (m, 9H, *m,p*- C_6H_5).

Дибромид трифенилсурьмы получен по методике [50]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 8,22 (m, 6H, *o*- C_6H_5), 7,48 (m, 9H, *m,p*- C_6H_5).

Три-пара-толилсурьма получена по методике [50]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7,36 (d, $J = 7,7$ Hz, 6H, *o*- C_6H_4), 7,16 (d, $J = 7,9$ Hz, 6H, *m*- C_6H_4), 2,36 (s, 9H).

Диацетат три-пара-толилсурьмы получен по методике [51]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7,87 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H, *o*- C_6H_4), 7,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, *m*- C_6H_4), 2,39 (s, 9H, MeC_6H_4), 1,83 (s, 6H, AcO).

Тримезитилсурьма получена по методике [50]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 6,83 (s, 6H, *m*- C_6H_2), 2,29 (s, 18H, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$), 2,27 (s, 9H, 4- MeC_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 144,90 (*o*- C_6H_2), 137,93, 136,78, 128,97 (*m*- C_6H_2), 25,46 (2- MeC_6H_2), 21,02 (4- MeC_6H_2).

Дихлорид тримезитилсурьмы. К раствору 1,198 г (0,0025 моль) Me_3Sb в 12,5 мл CH_2Cl_2 добавляли по каплям раствор 0,2 мл SO_2Cl_2 (0,0025 моль) в 2,5 мл CH_2Cl_2 и оставляли в темноте на 45 мин. Окончание реакции было установлено методом ТСХ по отсутствию Me_3Sb . Полученный Me_3SbCl_2 перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 и гексана (1:4), выход 91 %, $m = 1,25$ г, т. пл. 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ : 7,00 (s, 6H, *m*- C_6H_2), 2,66 (s, 18H, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$), 2,31 (s, 9H, 4- MeC_6H_2).

Реакция дибромид трифенилсурьмы со щелочью в CHCl_3 . Ph_3SbBr_2 0,513 г (1 ммоль) растворяли в 8 мл CHCl_3 , прибавляли 1 мл воды, 40 мл 0,1-молярного раствора NaOH, перемешивали 30 мин при 20 °С, органический слой отделяли, сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении, получали 0,332 г Ph_3SbO (90 %). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 8,23 (m), 7,99 (d, $J = 6,9$ Hz), 7,77 (d, $J = 6,6$ Hz), 7,64 (m), 7,51 (m), 7,37 (m).

Реакция трифенилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в ТГФ. Ph_3Sb 1,589 г (4,5 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ, прибавляли *t*-BuOOH 4,5 ммоль, оставляли при 20 °С в отсутствие света на 48 ч, растворитель отгоняли при пониженном давлении, твердый остаток промывали петролейным эфиром 3 раза по 5 мл, получали 1,46 г Ph_3SbO (88 %). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 8,22 (m), 7,98 (d, $J = 7,6$ Hz), 7,76 (d, $J = 6,7$ Hz), 7,66 (m), 7,50 (m), 7,37 (m).

Реакция диацетата три-пара-толилсурьмы со щелочью в CHCl_3 . *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ 0,128 г (0,25 ммоль) растворяли в 2 мл CHCl_3 , прибавляли 1 мл воды, 5,4 мл 0,1-молярного раствора NaOH, перемешивали 30 мин при 20 °С, органический слой отделяли, сушили над Na_2SO_4 , растворитель испаряли при 20 °С, получали 0,093 г *p*- ToI_3SbO (90 %), т. пл. 243 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 8,08 (d, $J = 8,0$ Hz, *o*- C_6H_4 формы В), 7,64 (d, $J = 7,8$ Hz, *o*- C_6H_4 формы А), 7,55 (d, $J = 6,9$ Hz, *o*- C_6H_4 формы Б), 7,31 (d, $J = 7,9$ Hz, *m*- C_6H_4 формы В), 7,17 (m, *m*- C_6H_4 формы Б), 7,15 (d, $J = 7,8$ Hz, *m*- C_6H_4 формы А), 2,39 (s, MeC_6H_4 формы В), 2,36 (s, MeC_6H_4 формы Б), 2,34 (s, MeC_6H_4 формы А).

Продукт *p*- ToI_3SbO 0,053 г нагревали с 0,4 г ледяной уксусной кислоты 30 мин при 40 °С, отгоняли кислоту при пониженном давлении при 40 °С, получали твердый *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$, содержащий остаточную AcOH. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 7,86 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, *o*- C_6H_4), 7,28 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, *m*- C_6H_4), 2,38 (s, 9H, MeC_6H_4), 2,17 (s, AcOH), 1,82 (s, 6H, AcOSb). Сигнал 2,17 (s, AcOH) подтвержден специальным опытом с добавлением AcOH. По данным [52] $\delta = 2,10$ м. д.

Реакция три-*пара*-толилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в ТГФ. *p*-Tol₃Sb 1,778 г (4,5 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ, прибавляли *t*-BuOOH 4,5 ммоль, оставляли при 20 °С в отсутствие света на 72 ч, растворитель отгоняли при пониженном давлении, твердый остаток промывали петролейным эфиром 3 раза по 5 мл, получали 1,32 г *p*-Tol₃SbO (72 %). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,56 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,18 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 3,75 (m, OCH₂CH₂ ТГФ), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,36 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,86 (m, OCH₂CH₂ ТГФ).

Навеску твердого продукта *p*-Tol₃SbO 0,2 г нагревали в бюксе 10 ч при 120 °С, перемешивали, отбирали пробу 0,03 г на анализ. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,56 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,18 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 3,75 (m, OCH₂CH₂ ТГФ), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,36 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,86 (m, OCH₂CH₂ ТГФ).

Оставшийся твердый продукт *p*-Tol₃SbO 0,197 г нагревали в бюксе дополнительно 72 ч при 120 °С, перемешивали, отбирали пробу 0,03 г на анализ. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,56 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,18 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 3,75 (m, OCH₂CH₂ ТГФ), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,36 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,86 (m, OCH₂CH₂ ТГФ).

Навеску твердого продукта *p*-Tol₃SbO 0,5 г нагревали в бюксе 9 ч при 200 °С, перемешивали полученный коричневый порошок, анализировать методом ЯМР не удалось.

Реакция три-*пара*-толилсурьмы с трет-бутилгидропероксидом в CDCl₃. *p*-Tol₃Sb 0,288 г (0,073 ммоль) растворяли в 1 мл CDCl₃, прибавляли *t*-BuOOH 0,073 ммоль, выдерживали при 20 °С и проводили мониторинг методом ЯМР через разные промежутки времени.

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси через 2,5 ч (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,28 (s, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси через 96 ч (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,54 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,17 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,36 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,28 (s, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси через 268 ч (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 8,08 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,64 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,54 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,31 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,17 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,15 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,36 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,34 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,28 (s, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси через 268 ч, после добавления в ЯМР ампулу 0,037 ммоль СНCl₂COOH (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 7,96 (d, *J* = 8,1 Hz, *o*-C₆H₄ формы В), 7,89 [d, *o*-C₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 7,58 (d, *J* = 7,7 Hz, *o*-C₆H₄ формы Б), 7,48 (d, *J* = 7,9 Hz, *o*-C₆H₄ формы А), 7,36 [d, *m*-C₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 7,33 (d, *J* = 7,9 Hz, *m*-C₆H₄ формы В), 7,25 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы Б), 7,09 (d, *J* = 7,7 Hz, *m*-C₆H₄ формы А), 2,42 [s, MeC₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 2,39 (s, MeC₆H₄ формы В), 2,38 (s, MeC₆H₄ формы Б), 2,37 (s, MeC₆H₄ формы А), 1,28 (s, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси через 268 ч, после добавления в ЯМР ампулу 0,219 ммоль СНCl₂COOH (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 7,88 [d, *o*-C₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 7,36 [d, *m*-C₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 2,41 [s, MeC₆H₄ *p*-Tol₃Sb(O₂CCHCl₂)₂], 1,28 (s, *t*-Bu).

Реакция дихлорида тримезитилсурьмы со щелочью. К раствору 0,1 г Me₃SbCl₂ (0,18 ммоль) в 3 мл хлороформа по каплям добавляли 7,4 мл 0,0976М NaOH (0,72 ммоль). Отделяли органический слой и сушили над безводным Na₂SO₄. После упаривания растворителя получали 0,066 г бесцветного кристаллического Me₃Sb(OH)₂. Выход 71 %, т. пл. 196–202 °С, что со-

ответствует данным [43]. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 6.97 (s, 6H), 2.57 (s, 18H), 2.31 (s, 9H), 1.15 (br).

Реакция дигидроксида тримезитилсурьмы с уксусной кислотой при 50 °С. Раствор 0,05 г (0,1 ммоль) $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ в 1 мл AcOH нагревали 5 мин при 50 °С, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, отгоняли AcOH при пониженном давлении на теплой водяной бане. Получили смесь $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ и $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$ (2:1). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ : 6,98 [s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$], 6,96 [s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$], 2,51 [s, 2- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$, 2- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$], 2,31 [s, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$], 2,30 [s, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{Sb}(\text{OAc})_2$], 1,93 [s, $(\text{AcO})_2\text{SbMes}_3$], 1,74 [s, $(\text{AcO})(\text{OH})\text{SbMes}_3$].

Реакция дигидроксида тримезитилсурьмы с уксусной кислотой при 100 °С. Раствор 0,05 г (0,1 ммоль) $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ в 0,5 мл AcOH нагревали 2,5 ч при 100 °С, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, отгоняли AcOH при пониженном давлении на теплой водяной бане. Получили 0,039 г $\text{Mes}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ : 6,95 [s, 6H, *m*- C_6H_2], 2,52 [s, 18H, 2- MeC_6H_2], 2,30 [s, 9H, 4- MeC_6H_2], 1,88 [s, 6H, AcOSb].

Обсуждение результатов

Для исследования нами использован Ph_3SbO , синтезированный щелочным гидролизом Ph_3SbBr_2 водным раствором NaOH по уравнению (13). В ^1H ЯМР-спектре полученного соединения, снятого в CDCl_3 , присутствовали интенсивный мультиплет *мета*- и *пара*-протонов 7,37 м. д., дублет *орто*-протонов 7,76 м. д., а также значительное количество других сигналов меньшей интенсивности в широком интервале 7,20–8,25 м. д. Данные ЯМР спектра приведены в приложении к статье. Естественно было предположить наличие в Ph_3SbO примеси исходного Ph_3SbBr_2 , однако против этого свидетельствует отсутствие мультиплета *мета*- и *пара*- протонов Ph групп 7,48 м. д. [32].

Также Ph_3SbO получен нами по известной реакции Ph_3Sb и *t*-BuOOH с применением в качестве растворителя ТГФ. В ЯМР спектре продукта аналогично предыдущему опыту кроме указанных двух сигналов при 7,37; 7,77 м. д. присутствовало значительное количество других пиков малой интенсивности в широком интервале 7,20–8,25 м. д. Примеси непрореагировавшей трифенилсурьмы не было, об этом свидетельствовало отсутствие мультиплета *орто*-протонов 7,45 м. д.

В дальнейшей работе мы перешли с Ph_3SbO на *p*- ToI_3SbO , который по строению аналогичен [25], но выгодно отличается простотой ^1H ЯМР спектра. *Пара*-толильная группа в *p*- ToI_3Sb проявляется одним синглетом метильных протонов 2,36 м. д. и двумя хорошо разрешенными дублетами протонов в положениях 3 и 2 ароматического кольца, на 7,16 и 7,36 м. д., соответственно.

Мы проанализировали спектр продукта щелочного гидролиза диацетата три-*пара*-толилсурьмы (уравнение (13)) в области 2,3–2,4 м. д., где находятся сигналы метильных протонов *пара*-толильной группы, связанной с атомом сурьмы. Ожидалось, что синглетный сигнал 2,39 м. д. исходного *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ исчезнет, однако мы обнаружили три синглета на 2,34, 2,36 и 2,39 м. д. с интенсивностями в соотношении 0,63:0,17:0,20 (таблица 1, оп. 1). Каждому из трех синглетов 2,34, 2,36 и 2,39 м. д. соответствовала пара дублетов (7,15 и 7,64; 7,17 и 7,55; 7,31 и 8,08 м. д., соответственно), причем соотношение интенсивности синглета и соответствующих ему 2 дублетов была равна 9:6:6, как и должно быть по количеству протонов. В спектре отсутствовал дублет *мета*-протонов толильных групп 7,28 м. д., это показало, что исходный *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ прореагировал полностью, а сигнал 2,39 м. д. принадлежит одной из 3 образовавшихся форм *p*- ToI_3SbO после гидролиза по уравнению (13).

Нами показано, что все три формы *p*- ToI_3SbO превращаются в *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ при нагревании с избытком AcOH :



Высушенный при пониженном давлении при нагревании на теплой водяной бане твердый продукт ацилирования по ЯМР-спектру представлял собой *p*- $\text{ToI}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$, включающий остаточную уксусную кислоту, идентифицированную по синглету 2,17 м. д.

Нами также синтезирован $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ окислением три-*пара*-толилсурьмы гидропероксидом *трет*-бутила в ТГФ. У полученного твердого продукта в спектре ЯМР тоже наблюдались три синглета толильных метилов 2,34; 2,36; 2,39 м. д. с интенсивностями в отношении 0,52:0,24:0,24, что близко к результату у оксида, полученного щелочным гидролизом $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ (табл. 1, оп. 1, 2).

Таблица 1

Соотношение изомерных форм А-В оксида $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$

№ оп.	Исходные реагенты для синтеза	Дополнительные условия	А ¹	Б ²	В ³
1	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2, \text{NaOH}$	–	0,63	0,17	0,20
2	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	–	0,52	0,24	0,24
3	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	120 °С, 10 ч	0,71	0,22	0,07
4	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{ТГФ}$	120 °С, 82 ч	0,78	0,15	0,07
5 ⁴	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 2,5 ч	0,63	0	0,37
6 ⁴	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 96 ч	0,32	0,38	0,30
7 ⁴	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}, t\text{-BuOOH}, \text{CDCl}_3$	20 °С, 268 ч	0,25	0,37	0,38

Примечание: ¹ δ, м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,15 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,34 (s, 9H, C₆H₄-Me);

² δ, м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,17 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,36 (s, 9H, C₆H₄-Me);

³ δ, м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,31 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,39 (s, 9H, C₆H₄-Me);

⁴ Реакция в ЯМР-ампуле.

Установлено, что изменение температуры вызывает взаимное превращение указанных форм оксида. При выдерживании твердого $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ при 120 °С наблюдалось увеличение доли преобладающей формы А с 0,52 до 0,71 (10 ч) и 0,78 (82 ч) за счет медленного снижения доли формы Б с 0,24 до 0,22 и 0,15 и резкого падения содержания формы В с 0,24 до 0,07 (см. табл. 1, оп. 2–4). Нагревание твердой смеси оксидов при более высокой температуре (200 °С, 9 ч) привело к частичному разложению их с образованием сложной смеси продуктов, анализировать которую было затруднительно.

Нами также изучено взаимодействие $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ с *t*-BuOOH в дейтерохлороформе в ЯМР ампуле с периодическим мониторингом методом ЯМР. Через 2,5 ч после начала реакции вся $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ прореагировала, в спектре наблюдались сигналы только 2 форм образовавшегося $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ А и В в массовых долях 0,63 и 0,37, а форма Б отсутствовала. Через 96 ч уже появилась форма Б и содержание всех трех форм стало примерно одинаковым, 0,30–0,38. Через 268 ч основу смеси составляли формы Б и В (0,37–0,38), а доля формы А снизилась до 0,25 (см. табл. 1, оп. 5–7).

Ожидалось, что добавление к реакционной смеси дихлоруксусной кислоты приведет к ацилированию $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ с образованием карбоксилатных производных Sb(V). При использовании избытка кислоты (3 эквивалента) все формы $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ прореагировали и единственным продуктом стал $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ (табл. 2, оп. 1, 3):

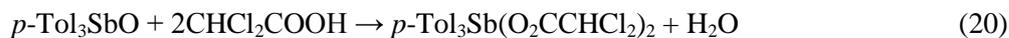


Таблица 2

Влияние добавки CHCl_2COOH на соотношение изомерных форм А-В оксида $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$

№ оп.	CHCl_2COOH , экв.	А ¹	Б ²	В ³	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$
1	0	0,25	0,37	0,38	0
2	0,5	0,14	0,34	0,29	0,23
3	3	0	0	0	1

Примечание: ¹ δ, м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,15 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,34 (s, 9H, C₆H₄-Me);

² δ, м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,17 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,36 (s, 9H, C₆H₄-Me);

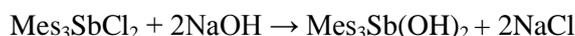
³ δ, м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,31 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,39 (s, 9H, C₆H₄-Me).

Если же кислоту брали в недостатке (0,5 экв.), то не все формы $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ в равной мере подвергались ацилированию. По истечении 1,5 ч при комнатной температуре кислота прореагировала полностью, о чем свидетельствовало отсутствие сигнала свободной кислоты 5,9 м. д. Как видно из таблицы, кислота мало затронула оксид Б, доля его снизилась с 0,37 до 0,34, т. е. на 8 %.

Более выраженным оказалось действие кислоты на оксид В (снижение доли на 24 %). Наиболее активно прореагировал оксид А, его доля понизилась на 44 %. Продукт ацилирования $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ получился с выходом 0,23 моль на 1 моль $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ (см. табл. 2, оп. 2).

В литературе нет сведений о реакции щелочного гидролиза дигалогенидов тримезитилсурьмы. Нами синтезирован дихлорид тримезитилсурьмы и исследовано взаимодействие его с водным раствором щелочи в условиях, применявшихся при получении оксида три-пара-толилсурьмы. Для получения Me_3SbCl_2 мы попытались воспользоваться реакцией прямого хлорирования Me_3Sb в CHCl_3 при комнатной температуре, хорошо известной для различных стиббинов Ar_3Sb [50], однако реакция прошла лишь частично, и чистый продукт не был выделен. Известны другие способы получения Me_3SbCl_2 окислением Me_3Sb под действием PhICl_2 в CH_2Cl_2 [53, 54], а также одностадийной реакцией Me_3Sb с Mg в эфире [55]. Нами использован метод хлорирования Me_3Sb сульфурилхлоридом по аналогии с описанным ранее синтезом Me_3BiCl_2 [56].

Синтезированный таким образом Me_3SbCl_2 обработан избытком щелочи при комнатной температуре, в результате чего получился $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, по анализам совпадающий с ранее полученным дигидроксидом тримезитилсурьмы по реакции окислительного присоединения пероксида водорода к Me_3Sb [57, 58]:



Таким образом, полученные результаты подтвердили, что пространственно затрудненным мезитильным производным $\text{Sb}(\text{V})$ характерно образование дигидроксида, а не оксида, в отличие от пара-толильных соединений $\text{Sb}(\text{V})$.

Установлено, что $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ при действии избытка уксусной кислоты ацилируется при температуре 100 °С за 2,5 ч до $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$. В более мягких условиях (50 °С, 5 мин) наряду с $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ образуется также $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$, соотношение продуктов составило 2:1, соответственно.

Выводы

1. Оксид три-пара-толилсурьмы, выделенный в твердом виде после реакции щелочного гидролиза $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ в хлороформе, или реакции окисления $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ трет-бутилгидропероксидом в ТГФ, представляет смесь трех различных форм, которые различаются положением сигналов протонов пара-толильных групп: форма А [δ , м. д.: 7,64 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,15 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,34 (s, 9H, C₆H₄-Me)], форма Б [δ , м. д.: 7,55 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,17 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,36 (s, 9H, C₆H₄-Me)], форма В [δ , м. д.: 8,08 (d, 6H, *o*-C₆H₄), 7,31 (d, 6H, *m*-C₆H₄), 2,39 (s, 9H, C₆H₄-Me)].

2. Оксид три-пара-толилсурьмы, полученный по реакции окисления $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ трет-бутилгидропероксидом в CDCl_3 представляет собой в зависимости от времени смесь двух (А, В) или трех таких же форм (А, Б, В).

3. Соотношение различных форм $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ зависит от условий синтеза.

4. Нагревание $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ при 120 °С приводит к перераспределению соотношения форм в сторону более устойчивых форм Б и В, повышение температуры до 200 °С приводит к деструкции $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$.

5. Действие дихлоруксусной кислоты на полученный $p\text{-Tol}_3\text{SbO}$ при комнатной температуре приводит к $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$, и активность трех форм различается: А > В > Б.

6. Щелочной гидролиз Me_3SbCl_2 при комнатной температуре приводит к образованию $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, который при нагревании с уксусной кислотой ацилируется до $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ через промежуточное образование $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OAc})$.

Список источников

1. *Dwight L. McKay*. Passivation of metals contaminating a cracking catalyst with trihydrocarbylan-timony oxide and process for converting hydrocarbons: US Patent. 4,257,876; Filed: Nov. 2, 1979. Mar. 24, 1981.

2. *Dwight L. McKay*. Method for passivating contaminant metals on a cracking catalyst and cracking process. European Patent Applicaton. 0 051 689 A1; Filed: 10.11.80; Publ. 19.05.82. Bulletin 82/20.

3. *Nomura R., Hisada H., Ninagawa A. et al.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 135. DOI: 10.1002/marc.1980.030010301.
4. *Nomura R., Shiomura Y., Ninagawa A. et al.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 184. P. 1163. DOI:10.1002/macr.1983.021840605.
5. *Schnell H., Rudolph H., Reinking K.* Adducts of hydrogen peroxide and phosphine arsine, or stibine oxide as polymerization catalysts. Germany Patent DE1270816. Publication Date 1968-06-20.
6. *Carlson O.K., Hook M., Price J.A.* Organo-antimony oxides and sulfides as polycondensation catalysts. US Patent 3,415,787. Filed: Nov. 7, 1966, Ser. No. 592,3429.
7. *Maerov S.B.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. P. 4033. DOI: 10.1002/pol.1979.170171223.
8. *Nomura R., Baba A., Nomura R. et al.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985. V. 24. P. 239. DOI: 10.1021/i300018a013.
9. *Nomura R., Yamada Y., Matsuda H.* // Appl. Organomet. Chem. 1988. V. 2–6. P. 557. DOI: 10.1002/aoc.590020610.
10. *Monagle J.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27, No. 11. P. 3851. DOI: 10.1021/jo01058a022.
11. *Nomura R., Yamada Y., Matsuda H.* // Appl. Organomet. Chem. 1989. V. 3–4. P. 355. DOI: 10.1002/aoc.590030410.
12. *Nomura R., Yamamoto M., Matsuda H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1056. DOI: 10.1021/ie00066a002.
13. *Nomura R., Ninagawa A., Matsuda H.* // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3735. DOI: 10.1021/jo01307a002.
14. *Nomura R., Hasegawa Y., Ishimoto M. et al.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 7339. DOI: 10.1021/jo00052a060.
15. *Nomura R., Nakano T., Yamada Y. et al.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56, No. 12. P. 4076. DOI: 10.1021/jo00012a058.
16. *Nomura R., Miyazaki S.-I., Nakano T. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 1991. V. 5. P. 513. DOI: 10.1002/aoc.590050609.
17. *Nomura R., Miyazaki S.-I., Nakano T. et al.* // Chem. Ber. 1990. V. 123. P. 2081. DOI: 10.1002/cber.19901231023.
18. *Ohseki Takao, Watanabe Masahiko.* Oxidation-resistant polymers. Mitsubishi Rayon Co., Ltd. Japan, JP46022104 B 1971-06-23.
19. *Srungavruksham N.K., Baskar V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V.24. P. 4345. DOI: 10.1002/ejic.201300348.
20. *Somasundaram N., Srinivasan C.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61(8). P. 2895. DOI: 10.1021/jo951990n.
21. *Razuvaev G.A., Brilkina T.G., Krasilnikova E.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 1972. V. 40. P. 151. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87000-X.
22. *Davies A. G., Hook S. C. W.* // J. Chem. Soc (C). 1971. P. 1660. DOI: 10.1039/J39710001660.
23. *Hiatt R., McColeman C., Howe G.R.* // Can. J. Chem. 1975. V. 53. No. 4. P. 559. DOI: 10.1139/v75-077.
24. *Shulman J.I.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42, No. 24. P. 3970. DOI: 10.1021/jo00444a045.
25. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V. et al.* // Bull. South. Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 23. DOI: 10.14529/chem150404.
26. *Briles George H., McEwen William E.* // Tetrahedron Lett. 1966. V. 7, No. 43. P. 5299. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)89274-1.
27. *Nerdel F., Buddrus J., Hoher K.* // Chem. Ber. 1964. V. 97. P. 124. DOI: 10.1002/cber.19640970117.
28. *Rieche A., Dahlmann J., List K.* // Liebigs Ann. Chem. 1964. V. 678. P. 167. DOI: 10.1002/jlac.19646780118.
29. *Rieche A., Dahlmann J., List K.* // Angew. Chem. 1961. V. 73, No. 14. P. 494. DOI: 10.1002/ange.19610731410.
30. *Venezky D. L., Sink C. W., Nevett B. A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1972. V. 35, No. 1. P. 131. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86891-6.
31. *Bordner J., Doak G. O., Everett T. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108, No. 14. P. 4206. DOI: 10.1021/ja00274a059.

32. Carmalt C.J., Crossley J.G., Norman N.C. *et al.* // Chem. Commun. 1996. No. 14. P. 1675. DOI: 10.1039/cc9960001675.
33. Srinivasan C., Pitchumani K. // International Journal of Chemical Kinetics. 1982. V. 14, No. 12. P. 1315. DOI: 10.1002/kin.550141204.
34. Mel'nikov N.N., Bokil'skaya M.S. // Russ. J. Gen. Chem. 1938. V. 8. P. 834.
35. Faller J.W., Yinong Ma. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 368. P. 45. DOI: 10.1016/0022-328X(89)80117-2.
36. Razuvaev G.A., Brilkina T.G. // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45, No. 12. P. 1135. DOI: 10.1070/RC1976v045n12ABEH002767.
37. Doak G.O., Long G.G., Leon D. // J. Organomet. Chem. 1968. V. 12. P. 443. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)88697-0.
38. McEwen W.E., Briles G.H., Giddings B.E. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91, No. 25. P. 7079. DOI: 10.1021/ja01053a031.
39. Pinchuk A.M., Kuplennik Z.I., Belaya Zh.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1976. V. 46. P. 2242.
40. Jensen K. A. // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1943. V. 250, No. 3–4. P. 257–267. DOI: 10.1002/zaac.19432500305.
41. Bernstein J., Halmann M., Pinchas S. *et al.* // J. Chem. Soc. 1964. V. 821, No. 157. DOI: 10.1039/jr9640000821.
42. Briles George H., McEwen William E. // Tetrahedron Lett. 1966. No. 42. P. 5191. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)89304-7.
43. Huber F., Westhoff T., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 323, No. 2. P. 173. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80366-2.
44. Egorova I. V., Zhidkov V. V., Grinishak I. P. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 11. P. 2484. DOI: 10.1134/S1070363216110141.
45. Matano Y., Nomura H., Hisanaga T. *et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 23, No. 23. P. 5471. DOI: 10.1021/om0494115.
46. Breunig H.J., Probst J., Ebert K.H. *et al.* // Chem. Ber./Recueil. 1997. V. 130. P. 959. DOI: 10.1002/cber.19971300724.
47. Schulz D.N., Mcewen W.E. Ph.D. Thesis, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, February. 1971.
48. Ruther R., Huber F., Preut H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1987. V.26, No. 9. P. 906. DOI: 10.1002/anie.198709061.
49. Kather R., Svoboda T., Wehrhahn M. *et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51, No. 27. P. 5932. DOI: 10.1039/C5CC00738K.
50. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
51. Gushchin A.V., Vakhitov V.R., Shatalin L.A. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2025. V. 95, No. 1, P. 96. DOI: 10.1134/S1070363224613267.
52. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. *et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 29, No. 9. P. 2176. DOI: 10.1021/om100106e.
53. Wenger J.S. Discovery and Investigation of the First Unsupported Monomeric Stibine Oxides: A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. University of California, Santa Cruz. 2024. 464 p.
54. Yang M., Gabbai F.P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 15. P. 8644. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00293.
55. Ates M., Breunig H.J., Soltani-Neshan *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 41, No. 3. P. 321. DOI: 10.1515/znb-1986-0305.
56. Matano Y., Nomura H., Suzuki H. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, No. 44. P. 10954. DOI: 10.1021/ja003623l.
57. Huber Wenger J.S., Weng M., George G.N. *et al.* // Nat. Chem. 2023. V. 15. P. 633. DOI: 10.1038/s41557-023-01160-x.
58. Wenger J.S., Johnstone T.C. // Chem. Commun. 2021. V. 57, No. 28. P. 3484. DOI: 10.1039/D1CC00619C.

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

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

Кипелкин Евгений Валерьевич – студент химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; Нижний Новгород, Россия. E-mail: kipelkin_e@mail.ru

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

Запезалова Мария Владимировна – младший научный сотрудник химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: maria.1999.zapevalova@gmail.com

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2025 г.
The article was submitted 5 September 2025.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИЛАТО-ТРИС(ТРИФЕНИЛСТИБИН)СЕРЕБРА

А.Н. Ефремов[✉], В.В. Шарутин, Е.М. Малютина, А.И. Жижина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] efremov_an94@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств нитрато-трис(трифенилстибин)-серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в присутствии триэтиламина в смеси растворителей метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.) синтезированы комплексы карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебра $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$ (**3**). Комплексы **1–3** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и РСА. Кристаллографические характеристики **1** [$\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$, $M = 1324,11$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,43(3)$ Å, $b = 13,84(2)$ Å, $c = 15,04(2)$ Å, $\alpha = 91,28(6)^\circ$, $\beta = 91,88(10)^\circ$, $\gamma = 103,91(7)^\circ$, $V = 2711(9)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³; $\mu = 1,833$ мм⁻¹; $F(000) = 1296,0$; обл. сбора по 2θ : $5,66\text{--}54,28^\circ$; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 19$; всего отражений 37821; независимых отражений 11289 ($R_{\text{int}} = 0,0625$); $GOOF = 1,046$; R -фактор = $0,1729$]; **2** [$\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$, $M = 1324,11$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,302(8)$ Å, $b = 14,019(13)$ Å, $c = 15,001(10)$ Å, $\alpha = 91,54(3)^\circ$, $\beta = 92,26(2)^\circ$, $\gamma = 104,88(4)^\circ$, $V = 2699(4)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,628$ г/см³; $\mu = 1,891$ мм⁻¹; $F(000) = 1295,0$; обл. сбора по 2θ : $6,02\text{--}57^\circ$; $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 20$; всего отражений 148716; независимых отражений 13652 ($R_{\text{int}} = 0,0500$); $GOOF = 1,051$; R -фактор = $0,0778$]; **3** [$\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$, $M = 2530,64$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,592(17)$ Å, $b = 14,088(16)$ Å, $c = 14,767(18)$ Å, $\alpha = 82,68(6)^\circ$, $\beta = 87,65(7)^\circ$, $\gamma = 76,11(4)^\circ$, $V = 2722(6)$ Å³, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч}} = 1,544$ г/см³; $\mu = 1,888$ мм⁻¹; $F(000) = 1239,0$; обл. сбора по 2θ : $5,992\text{--}53,718^\circ$; $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$; всего отражений 57445; независимых отражений 11587 ($R_{\text{int}} = 0,0666$); $GOOF = 1,059$; R -фактор = $0,1345$]. В комплексах **1–3** атомы серебра и сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Углы SbAgSb в соединениях **1–3** изменяются в диапазоне: $107,80(11)\text{--}113,10(8)^\circ$ (**1**), $109,33(5)\text{--}113,49(3)^\circ$ (**2**), $110,52(8)^\circ\text{--}115,22(9)^\circ$ (**3**), при этом углы OAgSb составляют $78,9(9)\text{--}121,5(7)^\circ$ (**1**), $90,5(3)\text{--}128,7(3)^\circ$ (**2**), $89,6(8)\text{--}121,6(8)^\circ$ (**3**). Углы OAgSb [$96,5(12)\text{--}123,4(4)^\circ$ (**1**), $96,0(5)\text{--}104,4(3)^\circ$ (**2**), $97,1(8)\text{--}101,8(6)^\circ$ (**3**)] изменяются в широком диапазоне и вносят наибольший вклад в искажение координационного полиэдра атома серебра. Валентные углы CSbAg больше, чем углы CSbC во всех структурах. Расстояния $\text{Ag}\text{--}\text{O}(1)$ в соединениях **1–3** превышает сумму ковалентных радиусов серебра и кислорода ($2,00$ Å) и составляют $2,30(3)$, $2,291(10)$ и $2,43(3)$ Å соответственно. При этом расстояния между атомом серебра и карбонильным атомом кислорода $\text{Ag}\cdots\text{O}(2)$ составляют $3,06(3)$ (**1**), $3,03(1)$ (**2**), $3,04(3)$ (**3**) Å. Длины связей $\text{Ag}\text{--}\text{Sb}$ в комплексах **1–3** имеют значения $2,693(4)$, $2,728(4)$, $2,796(4)$ Å; $2,7242(17)$, $2,686(2)$, $2,7770(17)$ Å; $2,753(3)$, $2,701(3)$, $2,721(3)$ Å соответственно. Расстояния $\text{C}\text{--}\text{Sb}$ варьируют в пределах: $2,111(12)\text{--}2,193(18)$ Å, $2,059(5)\text{--}2,216(7)$ Å, $2,10(3)\text{--}169(19)$ Å для соединений **1–3** соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2340012 (**1**), 2340008 (**2**) и 2340026 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: синтез, комплекс, карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебро, реакция, нитрато-трис(трифенилстибин)серебро, карбоновая кислота, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и строение комплексов карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебра / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, Е.М. Малютина, А.И. Жижина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 27–34. DOI: 10.14529/chem260103

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *TRIS*(TRIPHENYLSTIBINE)SILVER CARBOXYLATE COMPLEXES

A.N. Efremov[✉], V.V. Sharutin, E.M. Malyutina, A.I. Zhizhina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] efremov_an94@mail.ru

Abstract. Several *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate complexes (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-2,5 (**1**), (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-3,4 (**2**) and (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₄Cl-2 (**3**) were synthesized by the interaction of equimolar amounts of nitrate-*tris*(triphenylstibine)silver with 2,5-difluorobenzoic acid, 3,4-difluorobenzoic acid and 2-chlorobenzoic acid in the presence of triethylamine in a methanol-acetonitrile solvent mixture (1:1 vol/vol). Complexes **1–3** were identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction. Crystallographic characteristics are: **1** [C₆₁H₄₈AgF₂O₂Sb₃, *M* = 1324.11; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 13.43(3) Å, *b* = 13.84(2) Å, *c* = 15.04(2) Å, α = 91.28(6)°, β = 91.88(10)°, γ = 103.91(7)°, *V* = 2711(9) Å³, *Z* = 2; σ_{calc} = 1.622 g/cm³; μ = 1.833 mm⁻¹; *F*(000) = 1296.0; collection area by 2 θ : 5.66–54.28°; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 19$; total reflections 37821; independent reflections 11289 (*R*_{int} = 0.0625); *GOOF* = 1.046; *R*-factor = 0.1729]; **2** [C₆₁H₄₈AgF₂O₂Sb₃, *M* = 1324.11; triclinic syngony, space group *P*-1; Cell parameters: *a* = 13.302(8) Å, *b* = 14.019(13) Å, *c* = 15.001(10) Å, α = 91.54(3)°, β = 92.26(2)°, γ = 104.88(4)°, *V* = 2699(4) Å³, *Z* = 2; σ_{calc} = 1.628 g/cm³; μ = 1.891 mm⁻¹; *F*(000) = 1295.0; collection area by 2 θ : 6.02–57°; $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 20$; Total reflections 148716; Independent reflections 13652 (*R*_{int} = 0.0500); *GOOF* = 1.051; *R*-factor = 0.0778]; **3** [C₁₁₇H₉₇Ag₂ClNO₂Sb₆, *M* = 2530.64; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 13.592(17) Å, *b* = 14.088(16) Å, *c* = 14.767(18) Å, α = 82.68(6)°, β = 87.65(7)°, γ = 76.11(4)°, *V* = 2722(6) Å³, *Z* = 1; σ_{calc} = 1.544 g/cm³; μ = 1.888 mm⁻¹; *F*(000) = 1239.0; collection area by 2 θ : 5.992–53.718°; $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$; total reflections 57445; independent reflections 11587 (*R*_{int} = 0.0666); *GOOF* = 1.059; *R*-factor = 0.1345]. In complexes **1–3**, the silver and antimony atoms have a distorted tetrahedral coordination. The SbAgSb angles in compounds **1–3** vary in the ranges: 107.80(11)–113.10(8)° (**1**), 109.33(5)–113.49(3)° (**2**), 110.52(8)–115.22(9)° (**3**). The OAgSb angles vary in the ranges: 78.9(9)–121.5(7)° (**1**), 90.5(3)–128.7(3)° (**2**), 89.6(8)–121.6(8)° (**3**). The OAgSb angles vary in a wide range and make the greatest contribution to distortion of the coordination polyhedron of the silver atom. The angles at the antimony atoms vary in the ranges of 96.5(12)–123.4(4)° (**1**), 96.0(5)–104.4(3)° (**2**), 97.1(8)–101.8(6)° (**3**). The CSbAg valence angles are larger than the CSbC angles in all structures. The Ag–O(1) distances in compounds **1–3** exceed the sum of the covalent radii of silver and oxygen (2.00 Å) and equal 2.30(3), 2.291(10), and 2.43(3) Å, respectively. The Ag···O(2) distances to the carbonyl oxygen atom are 3.06(3) (**1**), 3.03(1) (**2**), and 3.04(3) (**3**) Å. In all compounds the Ag···O(2) distance exceeds the Ag–O(1) bond length; therefore, the carboxylate ligand is monodentate. The Ag–Sb bond lengths in complexes **1–3** are equal to 2.693(4), 2.728(4), 2.796(4) Å; 2.7242(17), 2.686(2), 2.7770(17) Å; 2.753(3), 2.701(3), 2.721(3) Å, respectively. The C–Sb distances vary within the ranges: 2.111(12)–2.193(18) Å, 2.059(5)–2.216(7) Å, 2.10(3)–2.169(19) Å for compounds **1–3**, respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and valence angles of compounds **1–3** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2340012 (**1**), 2340008 (**2**) and 2340026 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: synthesis, complex, *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate, reaction, nitrate-*tris*(triphenylstibine)silver, carboxylic acid, X-ray diffraction analysis

For citation: Efremov A.N., Sharutin V.V., Malyutina E.M., Zhizhina A.I. Synthesis and structure of *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate complexes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):27–34. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260103

Введение

В настоящее время особый интерес представляют комплексы серебра с производными сурьмы, содержащие связи Ag–Sb. Такие соединения синтезируют взаимодействием солей серебра (AgX) с триарильными производными сурьмы в полярных растворителях. Варьирование мольных соотношений реагентов и условий синтеза позволяет получать структуры с разным числом связей Ag–Sb

(от одной до четырех). Наиболее распространенным лигандом в таких комплексах является трифенилсурьма, которая благодаря своей стерической и электронной гибкости способствует образованию устойчивых координационных соединений. В литературе описаны как мономерные, так и полимерные структуры, где количество связей Ag–Sb варьируется от одной до четырех [1–13].

Исследование комплексов со связями Ag–Sb обусловлено как их структурным разнообразием, так и потенциальной биологической активностью. Некоторые из этих соединений проявляют антимикробные и противоопухолевые свойства, что делает их перспективными для фармакологических исследований. Кроме того, подобные комплексы могут использоваться в качестве катализаторов и прекурсоров для получения наноматериалов [14–18].

В настоящей работе описан способ получения и особенности молекулярного строения новых комплексов: $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2} \cdot \text{MeCN}$ (**3**).

Экспериментальная часть

2,5-Дифторбензоато-трис(трифенилстибин)серебро $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**1**).

К раствору 98 мг (0,08 ммоль) нитрато-трис(трифенилстибин)серебра в 3 мл смеси метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.), приливали раствор 13 мг (0,08 ммоль) 2,5-дифторбензойной кислоты в 3 мл той же смеси растворителей и перемешивали. Затем добавляли 0,5 мл (3,5 ммоль) триэтиламина. Смесь оставляли на сутки в темном месте. Выход бесцветных кристаллов составил 103 мг (96 %). $T_{\text{пл}} = 132$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3065, 2940, 2739, 2677, 2492, 1960, 1883, 1815, 1599, 1568, 1487, 1477, 1431, 1385, 1360, 1302, 1252, 1240, 1184, 1065, 1018, 997, 820, 731, 694, 453.

Кристаллы $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ ($M = 1324,11$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,43(3)$ Å, $b = 13,84(2)$ Å, $c = 15,04(2)$ Å, $\alpha = 91,28(6)^\circ$, $\beta = 91,88(10)^\circ$, $\gamma = 103,91(7)^\circ$, $V = 2711(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³. Измерено 37821 отражений ($5,66^\circ \leq 2\theta \leq 54,28^\circ$), 11289 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,1729$ и $R_w = 0,2487$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,15; Н 3,74. Для $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ вычислено (%): С 55,32; Н 3,66.

По аналогичной реакции получали соединения **2** и **3**.

3,4-Дифторбензоато-трис(трифенилстибин)серебро $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (**2**).

Бесцветные кристаллы, выход 90 %, $T_{\text{пл}} = 129$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3061, 2677, 1960, 1894, 1819, 1614, 1570, 1512, 1476, 1427, 1375, 1275, 1065, 995, 775, 733, 694, 635, 567, 451.

Кристаллы $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ ($M = 1324,11$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,302(8)$ Å, $b = 14,019(13)$ Å, $c = 15,001(10)$ Å, $\alpha = 91,54(3)^\circ$, $\beta = 92,26(2)^\circ$, $\gamma = 104,88(4)^\circ$, $V = 2699(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,628$ г/см³. Измерено 148716 отражений ($6,02^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$), 13652 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0778$ и $R_w = 0,1091$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,18; Н 3,72. Для $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ вычислено (%): С 55,32; Н 3,66.

Сольват 2-хлорбензоато-трис(трифенилстибин)серебра с ацетонитрилом $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2} \cdot \text{MeCN}$ (**3**).

Бесцветные кристаллы, выход 94 %, $T_{\text{пл}} = 148$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3048, 2677, 2251, 1958, 1881, 1815, 1713, 1589, 1576, 1477, 1431, 1385, 1300, 1157, 1067, 1049, 1020, 997, 835, 731, 694, 650, 453.

Кристаллы $\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$ ($M = 2530,64$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,592(17)$ Å, $b = 14,088(16)$ Å, $c = 14,767(18)$ Å, $\alpha = 82,68(6)^\circ$, $\beta = 87,65(7)^\circ$, $\gamma = 76,11(4)^\circ$, $V = 2722(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 1,544$ г/см³. Измерено 57445 отражений ($5,992^\circ \leq 2\theta \leq 53,718^\circ$), 11587 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,1345$ и $R_w = 0,3466$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,41; Н 3,94. Для $\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$ вычислено (%): С 55,52; Н 3,87.

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

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

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [19]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены

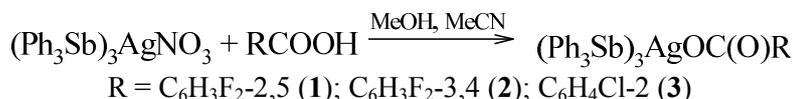
по программам SHELXL/PC [20] и OLEX2 [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эки}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217059 для **1**, № 2084130 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Длины связей и валентные углы соединений **1–3** приведены в таблице.

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

Связь d , Å		Угол ω , град	
1			
Sb(1)–Ag(1)	2,693(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	107,80(11)
Sb(2)–Ag(1)	2,796(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,10(8)
Sb(3)–Ag(1)	2,728(4)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	110,10(13)
Ag(1)–O(1)	2,30(3)	O(1)Ag(1)Sb(1)	118,4(6)
Ag(1)⋯O(2)	3,06(3)	O(1)Ag(1)Sb(2)	78,9(9)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	121,5(7)
2			
Sb(1)–Ag(1)	2,7242(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	110,21(5)
Sb(2)–Ag(1)	2,7770(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,49(3)
Sb(3)–Ag(1)	2,686(2)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	109,33(5)
Ag(1)–O(1)	2,291(10)	O(1)Ag(1)Sb(1)	90,5(3)
Ag(1)⋯O(2)	3,03(1)	O(1)Ag(1)Sb(2)	102,7(3)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	128,7(3)
3			
Sb(1)–Ag(1)	2,7242(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	110,21(5)
Sb(2)–Ag(1)	2,7770(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,49(3)
Sb(3)–Ag(1)	2,686(2)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	109,33(5)
Ag(1)–O(1)	2,291(10)	O(1)Ag(1)Sb(1)	90,5(3)
Ag(1)⋯O(2)	3,03(1)	O(1)Ag(1)Sb(2)	102,7(3)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	128,7(3)

Обсуждение результатов

Установлено, что при смешении растворов нитрато-трис(трифенилстибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в мольном соотношении 1:1 в смеси метанол–ацетонитрил (1:1 объемн.) в присутствии триэтиламина образуются комплексы $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,5 (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -2 (**3**).



Комплексы **1–3** представляют собой кристаллические вещества с четкой температурой плавления. Выход продуктов реакций близок к количественному.

Как следует из справочных данных валентные колебания связи Ag–O обнаруживаются в ИК-спектрах полосой поглощения слабой интенсивности при 574 см^{-1} и полосой средней интенсивности при 540 см^{-1} [22, 23]. В спектре соединения **1** присутствуют две полосы – при 534 см^{-1} и 574 см^{-1} , слабая полоса поглощения при 574 см^{-1} обнаруживается в ИК-спектре соединения **3**, при 554 см^{-1} – спектре соединения **2**. Вторая полоса поглощения не обнаруживается, что может быть связано с координационным характером связи и большими расстояниями Ag–O.

В ИК-спектрах соединений **1–3** валентным колебаниям связей Sb–C_{Ar} соответствует полоса поглощения при 449 см^{-1} (**1**), 452 см^{-1} (**2**) и 452 см^{-1} (**3**). Валентные колебания ароматических колец характеризуются полосами поглощения в области 1599 – 1431 см^{-1} в ИК-спектрах соединений **1–3** [24]. Полосы поглощения деформационных колебаний связей C_{Ar}–H фенольных лигандов наблюдаются при 735 – 731 см^{-1} и 694 – 691 см^{-1} и валентных колебаний этих же связей в интервале 3080 – 3030 см^{-1} .

В молекулах карбоновых кислот и их производных присутствует карбонильная группа, полосы поглощения которой являются характеристическими. Согласно справочным данным карбонильная полоса поглощения в ИК-спектрах карбоновых кислот лежит в области $1700\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ (насыщенные алифатические кислоты), $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ (α -галогензамещенные алифатические кислоты), $1680\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (ароматические кислоты), $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ (кислоты, имеющие внутреннюю водородную связь), $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (карбоксилат-анион) [23]. В ИК-спектрах соединений **1–3** валентным колебаниям карбонильной группы соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1572 , 1573 , 1584 см^{-1} соответственно. Полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы в комплексах соединений сдвигается относительно аналогичной полосы в спектрах соответствующих кислот в сторону более высоких частот. Во всех ИК-спектрах полученных соединений присутствует только одна полоса поглощения карбоксильной группы, что свидетельствует о монодентатном типе координации.

Фторсодержащие соединения сильно поглощают в широкой области от 1400 до 730 см^{-1} за счет связей C–F. Валентным колебаниям связей $C_{Ar}\text{--}F$ соответствуют интенсивные полосы поглощения, находящиеся в интервале $1197\text{--}1065\text{ см}^{-1}$ для **1** и **2**. В ИК-спектре соединения **3** наблюдается интенсивная полоса поглощения при 801 см^{-1} , которая характеризует валентные колебания $C_{Ar}\text{--}Cl$.

Известно, что поглощение $C\equiv N$ -группы в ИК-спектрах соединений наблюдается в узком интервале частот ($2260\text{--}2200\text{ см}^{-1}$), в связи с этим соединения с цианогруппами легко обнаружить по поглощению в указанной области. В ИК-спектре комплекса **3** колебаниям $C\equiv N$ -групп отвечает слабая полоса при 2251 см^{-1} , означающая, что в кристалле соединения содержится сольватный ацетонитрил [22].

Согласно данным РСА, в комплексах **1–3** атомы серебра имеют искаженную тетраэдрическую координацию с атомами сурьмы и кислорода кислотного остатка в вершинах тетраэдра. Соединение **3** закристаллизовались в виде сольвата с ацетонитрилом, что также было доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 1–3).

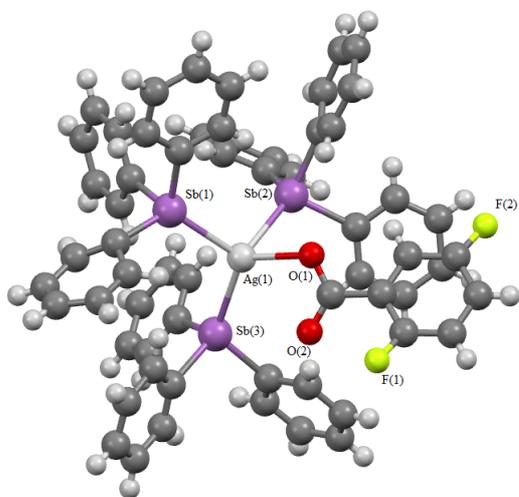


Рис. 1. Общий вид комплекса $(Ph_3Sb)_3AgOC(O)C_6H_3F_2\text{-}2,5$ (**1**)

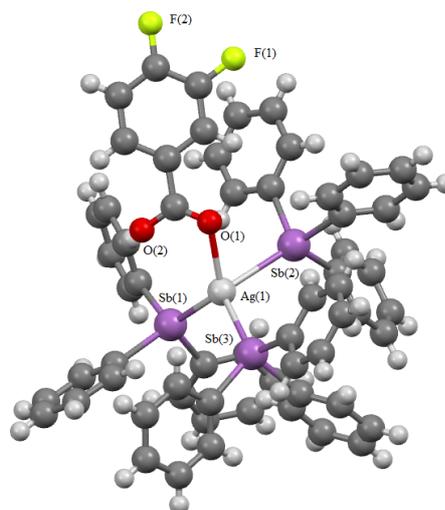


Рис. 2. Общий вид комплекса $(Ph_3Sb)_3AgOC(O)C_6H_3F_2\text{-}3,4$ (**2**)

В комплексах **1–3** атомы серебра имеют искаженную тетраэдрическую координацию, отличающуюся от идеальной ($109^\circ 28'$). Углы $SbAgSb$ в соединениях **1–3** изменяются в диапазонах: $107,80(11)\text{--}113,10(8)^\circ$ (**1**), $109,33(5)\text{--}113,49(3)^\circ$ (**2**), $110,52(8)\text{--}115,22(9)^\circ$ (**3**). При этом углы $OAgSb$ варьируют в интервалах: $78,9(9)\text{--}121,5(7)^\circ$ (**1**), $90,5(3)\text{--}128,7(3)^\circ$ (**2**), $89,6(8)\text{--}121,6(8)^\circ$ (**3**). Углы $OAgSb$ изменяются в широком диапазоне, тем самым вносят наибольший вклад в искажение координационного полиэдра атома серебра. Углы $SbAgSb$ наоборот изменяются в более узком диапазоне и имеют значения близкие к идеальному, например, в соединении **2** отклонение от идеального значения составляет $4,02^\circ$. Значения углов $SbAgSb$ аналогичны для изученных ранее комплексов общей формулы $(Ph_3Sb)_3AgX$. Согласно литературным данным углы $OAgSb$ изменяются в таком же широком диапазоне [8, 15].

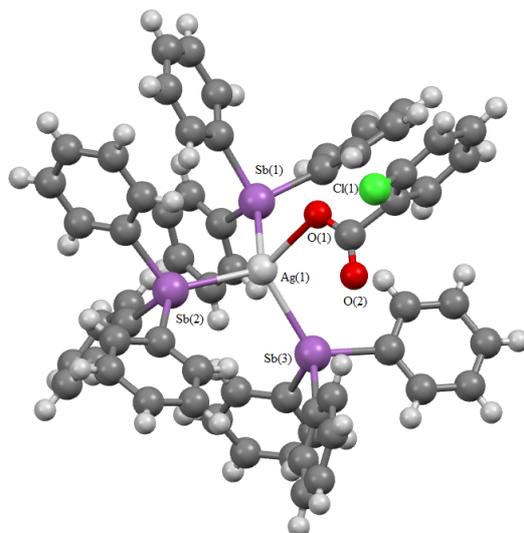


Рис. 3. Общий вид комплекса $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ (3)
(сольватная молекула ацетонитрила не приведена)

Атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют координацию искаженного тетраэдра, что характерно для ранее структурно охарактеризованных соединений [8,15]. Углы при атомах сурьмы изменяются в интервалах $96,5(12)^\circ$ – $123,4(4)^\circ$ (**1**), $96,0(5)^\circ$ – $104,4(3)^\circ$ (**2**), $97,1(8)^\circ$ – $101,8(6)^\circ$ (**3**). Наибольшее искажение наблюдается в **1**. Валентные углы CSbAg больше, чем углы CSbC во всех структурах. Интересно отметить, что в структуре соединения **1** один из трех углов CSbAg при каждом атоме сурьмы имеет значение близкое к идеальному ($109,1(4)^\circ$, $115,4(3)^\circ$, $109,1(11)^\circ$).

Расстояние Ag–O(1) в соединениях **1–3** превышает сумму ковалентных радиусов серебра и кислорода ($2,00 \text{ \AA}$ [25]) и составляет $2,30(3)$, $2,291(10)$ и $2,43(3) \text{ \AA}$ соответственно. При этом расстояния между атомом серебра и карбонильным атомом кислорода составляют $3,06(3)$ (**1**), $3,03(1)$ (**2**), $3,04(3)$ (**3**) \AA , что меньше расстояний Ag–O и суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров [15].

Длины связей Ag–Sb в комплексах **1–3** незначительно превышают сумму ковалентных радиусов серебра и сурьмы ($2,70 \text{ \AA}$) и имеют значения $2,693(4)$, $2,728(4)$, $2,796(4) \text{ \AA}$; $2,7242(17)$, $2,686(2)$, $2,7770(17) \text{ \AA}$; $2,753(3)$, $2,701(3)$, $2,721(3) \text{ \AA}$ соответственно. Расстояния C–Sb варьируют в пределах: $2,111(12)$ – $2,193(18) \text{ \AA}$, $2,059(5)$ – $2,216(7) \text{ \AA}$, $2,10(3)$ – $169(19) \text{ \AA}$ для соединений **1–3** соответственно.

Структурная организация молекул в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными C–H \cdots π -взаимодействиями (рис. 4).

Формирование пространственной сетки кристалла **2** происходит благодаря водородным связям с участием карбонильного кислорода (рис. 5). Расстояния C–H \cdots O–C составляют $2,52 \text{ \AA}$.

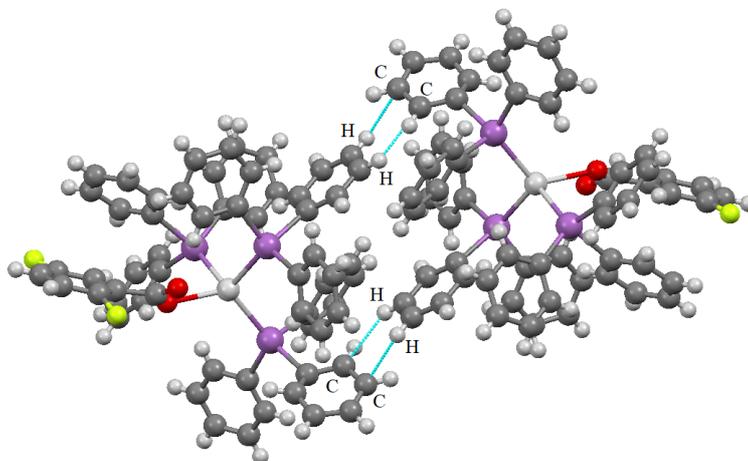


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле **1**

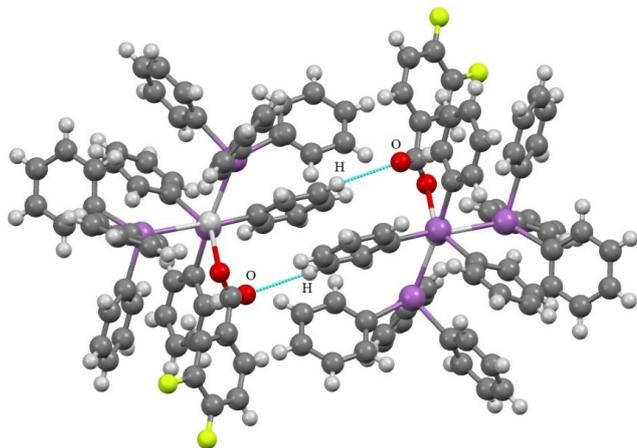


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 2

В кристалле соединения 3 наблюдаются водородные связи типа C–H···Cl–C (2,53 Å) и C–H···π-взаимодействия (рис. 6).

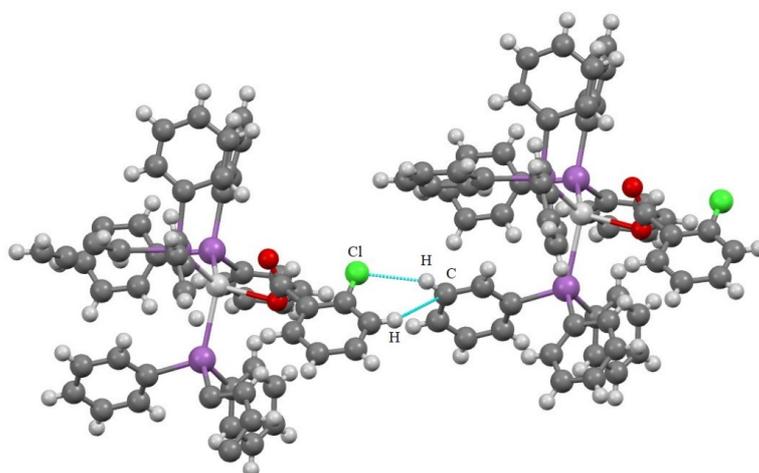


Рис. 6. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 3

Заключение

Взаимодействием эквимольярных количеств нитрато-трис(трифенилстибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в смеси метанол–ацетонитрил в присутствии триэтиламина синтезированы комплексы $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,5 (1), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 (2) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -2 (3). Из данных РСА следует, что в комплексах 1–3 атомы серебра и сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию с атомами сурьмы и кислорода карбоксилатного лиганда в вершинах тетраэдра, причем комплекс 3 закристаллизовался в виде сольвата с ацетонитрилом.

Список источников

1. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 49. DOI: 10.14529/chem200106
2. Vela J., Sharma P., Cabrera A. et al. // J. Organom. Chem. 2001. V. 634. P. 5. DOI: S0022-328X(01)01003-8
3. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 21. DOI: 10.14529/chem210102
4. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
5. Domasevitch K.V., Petkova E.G., Nazarenko A.Yu. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1999. V. 54, No. 7. P. 904. DOI: 10.1515/znb-1999-0714

6. Hill A.M., Levason W., Webster M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35, No. 11. P. 3428. DOI: 10.1021/ic9515618
7. Kuprat M., Schulz A., Thomas M. et al. // Can. J. Chem. 2018. V. 96, No. 6. P. 502. DOI: 10.1139/cjc-2017-0420
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8, № 1. С. 46. DOI: 10.14529/chem160107
9. Park Y.-W., Kim J., Do Y. // Inorg. Chem. 1994. V. 33, No. 1. P. 1. DOI: 10.1021/ic00079a001
10. Bowmaker G.A., Effendy, Reid J.C. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. V. 13. P. 2139. EDN: AUNOVБ
11. Cingolani A., Effendy, Pellei M. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41, No. 25. P. 6633. DOI: 10.1021/ic020375g
12. Cingolani A., Effendy, Hanna J.V. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42, No. 16. P. 4938. DOI: 10.1021/ic034243e
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. коорд. химии. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
14. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Manoli M. et al. // J. Inorg. Chem. 2016. V. 55, No. 17. P. 8681. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01241
15. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 150. P. 108. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014
16. Bowmaker G.A., Effendy, Hart R.D., Kildea J.D. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 539. DOI: 10.1071/C96031
17. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Papachristodoulou C., Hatzidimitriou A.G., Hadjikakou S.K. // J. Med. Chem. 2023. V. 66, No. 6. P. 4131. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.2c02126
18. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Xanthopoulou M.N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1007. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2007.12.027
19. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
20. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 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. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
23. Сильверстейн Р., Вебстерн Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. Н.А. Донская, Б.Н. Тарасевич. М.: Бинوم, 2012. 558 с.
24. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
25. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/b801115j

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov_an94@mail.ru

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

Малютина Елена Михайловна – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: xelenka2003@mail.ru

Жижина Анна Ивановна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: jijinaannq@gmail.com

Статья поступила в редакцию 16 июля 2025.

The article was submitted 16 July 2025.

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 7

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием галогенидов органилтрифенилфосфония с галогенами в бензоле синтезированы и структурно охарактеризованы ионные производные фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}] [\text{I}_3]$ (**3**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] [\text{I}_3]$ (**4**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. При эквимольном соотношении исходных реагентов образуются производные с моноядерными анионами. В случае иодидов тетраорганилфосфония при избыточном количестве иода образуются ионные комплексы с трехядерными анионами. По данным РСА **1** $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{P}_2$, M 928,22; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,19(3)$, $b = 11,20(3)$, $c = 17,54(5)$ Å; $\alpha = 74,32(11)^\circ$, $\beta = 89,27(15)^\circ$, $\gamma = 88,21(16)^\circ$; $V = 1928(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,599$ г/см³, $\mu = 4,288$ мм⁻¹, $F(000) = 928,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,26-57,5$, размер кристалла $0,6 \times 0,25 \times 0,16$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 70337; независимых отражений 9609; $R_{\text{int}} 0,0403$; $GOOF 1,052$; $R_1 = 0,0877$, $wR_2 = 0,2667$; остаточная электронная плотность $2,26/-3,59$ е/Å³; **2** $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$, M 478,19; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 12,144(13)$, $b = 10,411(9)$, $c = 17,21(2)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 105,40(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2097(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,514$ г/см³, $\mu = 3,943$ мм⁻¹, $F(000) = 960,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,16-50,32$, размер кристалла $0,41 \times 0,19 \times 0,14$ мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 20$; всего отражений 15973; независимых отражений 3698; $R_{\text{int}} 0,0910$; $GOOF 1,041$; $R_1 = 0,0544$, $wR_2 = 0,1490$; остаточная электронная плотность $1,54/-1,42$ е/Å³; **3** $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{I}_6\text{O}_2\text{P}_2$, M 1376,06; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 17,5087(8)$, $b = 8,0263(3)$, $c = 17,6892(8)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 113,365(5)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2282,02(17)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,003$ г/см³, $\mu = 4,185$ мм⁻¹, $F(000) = 1288,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,46-55$, размер кристалла $0,4 \times 0,16 \times 0,05$ мм; интервалы индексов отражений $-22 \leq h \leq 22$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 13867; независимых отражений 5243; $R_{\text{int}} 0,0315$; $GOOF 1,041$; $R_1 = 0,0240$, $wR_2 = 0,0456$; остаточная электронная плотность $0,88/-0,53$ е/Å³; **4** $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OPI}_3$, M 700,04; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 10,313(16)$, $b = 13,276(17)$, $c = 17,23(3)$ Å; $\beta = 93,96(8)^\circ$; $V = 2354(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,976$ г/см³, $\mu = 4,060$ мм⁻¹, $F(000) = 1312,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,14-54,34$, размер кристалла $0,28 \times 0,28 \times 0,07$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 43863; независимых отражений 5197; $R_{\text{int}} 0,1525$; $GOOF 1,074$; $R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,1330$; остаточная электронная плотность $1,85/-1,79$ е/Å³. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: бромид, трииодид, органилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 7 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 35–40. DOI: 10.14529/chem260104

STRUCTURE OF ORGANIC AND ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS. PART 7

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Ionic derivatives of phosphorus [Ph₃P(CH₂)₃Br]Br (**1**), [Ph₃P(CH₂)₄Br]Br (**2**), [Ph₃PCH₂OMe][I₃] (**3**), and [Ph₃PCH₂C(O)CH₃][I₃] (**4**) were synthesized by the interaction of tetraorganylphosphonium halides with halogens in benzene; they were structurally characterized. In phosphonium cations of these derivatives, the phosphorus atoms have a distorted tetragonal coordination. At the equimolar ratio of the initial reagents, derivatives with mononuclear anions are formed. In the case of tetraorganylphosphonium iodides, ionic complexes with trinuclear anions are formed at an excess of iodine. According to the X-ray diffraction data: **1** C₄₂H₄₂Br₄P₂, *M* 928.22; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.19(3), *b* = 11.20(3), *c* = 17.54(5) Å; α = 74.32(11)°, β = 89.27(15)°, γ = 88.21(16)°; *V* = 1928(9) Å³, *Z* = 2, σ_{calc} = 1.599 g/cm³, μ = 4.288 mm⁻¹, *F*(000) = 928.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.26–57.5, crystal size 0.6×0.25×0.16 mm; reflection index ranges -13 ≤ *h* ≤ 13, -14 ≤ *k* ≤ 14, -23 ≤ *l* ≤ 23; total reflections 70337; independent reflections 9609; *R*_{int} 0.0403; *GOOF* 1.052; *R*₁ = 0.0877, *wR*₂ = 0.2667; residual electron density 2.26/-3.9 e/Å³; **2** C₂₂H₂₃PBr₂, *M* 478.19; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 12.144(13), *b* = 10.411(9), *c* = 17.21(2) Å; β = 105.40(7)°; *V* = 2097(4) Å³, *Z* = 4, σ_{calc} = 1.514 g/cm³, μ = 3.943 mm⁻¹, *F*(000) = 960.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.16–50.32, crystal size 0.41×0.19×0.14 mm; reflection index ranges -14 ≤ *h* ≤ 14, -12 ≤ *k* ≤ 12, -18 ≤ *l* ≤ 20; total reflections 15973; independent reflections 3698; *R*_{int} 0.0910; *GOOF* 1.041; *R*₁ = 0.0544, *wR*₂ = 0.1490; residual electron density 1.54/-1.42 e/Å³; **3** C₄₀H₄₀I₆O₂P₂, *M* 1376.06; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 17.5087(8), *b* = 8.0263(3), *c* = 17.6892(8) Å; β = 113.365(5)°; *V* = 2282.02(17) Å³, *Z* = 2, σ_{calc} = 2.003 g/cm³, μ = 4.185 mm⁻¹, *F*(000) = 1288.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.46–55, crystal size 0.4×0.16×0.05 mm; reflection index ranges -22 ≤ *h* ≤ 22, -10 ≤ *k* ≤ 10, -22 ≤ *l* ≤ 22; total reflections 13867; independent reflections 5243; *R*_{int} 0.0315; *GOOF* 1.041; *R*₁ = 0.0240, *wR*₂ = 0.0456; residual electron density 0.88/-0.53 e/Å³; **4** C₂₁H₂₀OPI₃, *M* 700.04; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*n*; cell parameters: *a* = 10.313(16), *b* = 13.276(17), *c* = 17.23(3) Å; β = 93.96(8)°; *V* = 2354(6) Å³, *Z* = 4, σ_{calc} = 1.976 g/cm³, μ = 4.060 mm⁻¹, *F*(000) = 1312.0, data collection range for 2θ, deg: 6.14–54.34, crystal size 0.28×0.28×0.07 mm; reflection index ranges -13 ≤ *h* ≤ 13, -16 ≤ *k* ≤ 16, -22 ≤ *l* ≤ 22; total reflections 43863; independent reflections 5197; *R*_{int} 0.1525; *GOOF* 1.074; *R*₁ = 0.0567, *wR*₂ = 0.1330; residual electron density 1.85/-1.79 e/Å³. The complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre [No. 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**)]; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: tetraphenylantimony carboxylate, synthesis, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 7. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):35–40. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260104

Введение

Сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) в банке структурных данных Кембриджского университета задепонировано более 1000 структур элементоорганических, неорганических и органических производных [1], особенности строения которых обсуждались в ряде работ сотрудников ЮУрГУ, например [2–9].

Многочисленные галогениды тетраорганилфосфония применяются в различных областях химии [10]; строение некоторых из них было доказано методом рентгеноструктурного анализа сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений [11–15].

Продолжением исследований по этой теме являлась серия работ, опубликованная в журнале «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Химия» [16–21]. В настоящей публикации опубликованы кристаллические структуры четырех галогенсодержащих произ-

водных органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{I}_3]$ (**3**) и $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3[\text{I}_3]$ (**4**).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединений **1** и **2** производства фирмы Alfa Aesar, комплексы **3** и **4** получали из иодидов органилтрифенилфосфония и иода. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры соединений **1–4** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

РСА кристаллов **1–4** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [22]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–4** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

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

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{I}_9\text{O}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OPI}_3$
<i>M</i>	928,34	478,19	1376,06	700,04
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>a</i> , Å	10,19(3)	12,144(13)	17,5087(8)	10,313(16)
<i>b</i> , Å	11,29(3)	10,411(9)	8,0263(3)	13,276(17)
<i>c</i> , Å	17,54(5)	17,21(2)	17,689(8)	17,23(3)
α , град.	74,32(11)	90,00	90,00	90,00
β , град.	89,27(15)	105,40(7)	113,365(5)	93,96(8)
γ , град.	88,21(16)	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1928(9)	2097(4)	2282,02(17)	2354(6)
<i>Z</i>	2	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,599	1,514	2,003	1,976
μ , мм ⁻¹	4,288	3,943	4,185	4,060
<i>F</i> (000)	928,0	960,0	1288,0	1312,0
Размер кристалла (мм)	0,6×0,25×0,16	0,41×0,19×0,14	0,3×0,21×0,08	0,28×0,28×0,07
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,26–57,5	6,16–50,32	6,46–55	6,14–54,34
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 20$	$-22 \leq h \leq 22$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	70337	15973	13867	43863
Независимых отражений	9609	3698	5243	5197
Переменных уточнения	433	226	230	236
<i>GOOF</i>	1,052	1,041	1,041	1,074
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0877$, $wR_2 = 0,2667$	$R_1 = 0,0544$, $wR_2 = 0,1490$	$R_1 = 0,0240$, $wR_2 = 0,0456$	$R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,1330$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1019$, $wR_2 = 0,2808$	$R_1 = 0,0684$, $wR_2 = 0,1607$	$R_1 = 0,0318$, $wR_2 = 0,0483$	$R_1 = 0,0898$, $wR_2 = 0,1531$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	2,26/–3,50	1,54/–1,42	0,88/–0,53	1,85/–1,79

Обсуждение результатов

Показано, что в катионах органилтрифенилфосфония **1–4** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию (рис. 1–4), углы CPC в которых изменялись в интервале $106,25(13)–111,8(3)^\circ$, расстояния P–C составляли $1,776(7)–1,828(7)$ Å. В кристалле **1** содержатся два типа кристаллографически независимых катионов бромпропилтрифенилфосфония; отметим также два типа кристаллографически независимых линейных триод-анионов в структурах **3** и **4**. Расстояния I–I в анионах [$2,866(4)–2,989(4)$ Å] несколько превышают сумму удвоенного ковалентного радиуса иода ($2,78$ Å [25]).

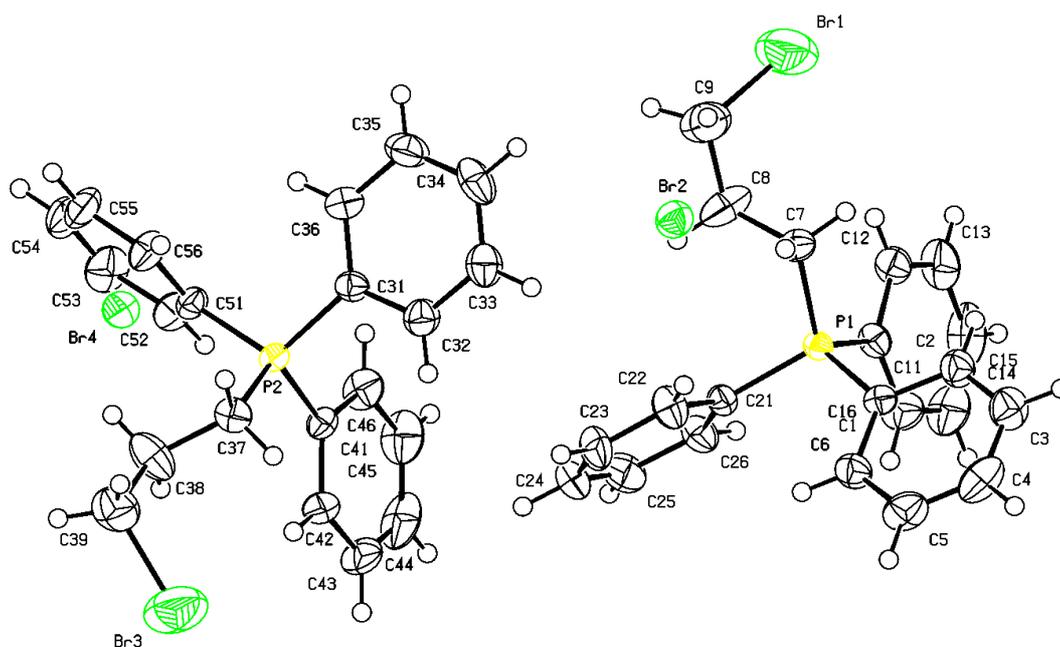


Рис. 1. Строение комплекса 1

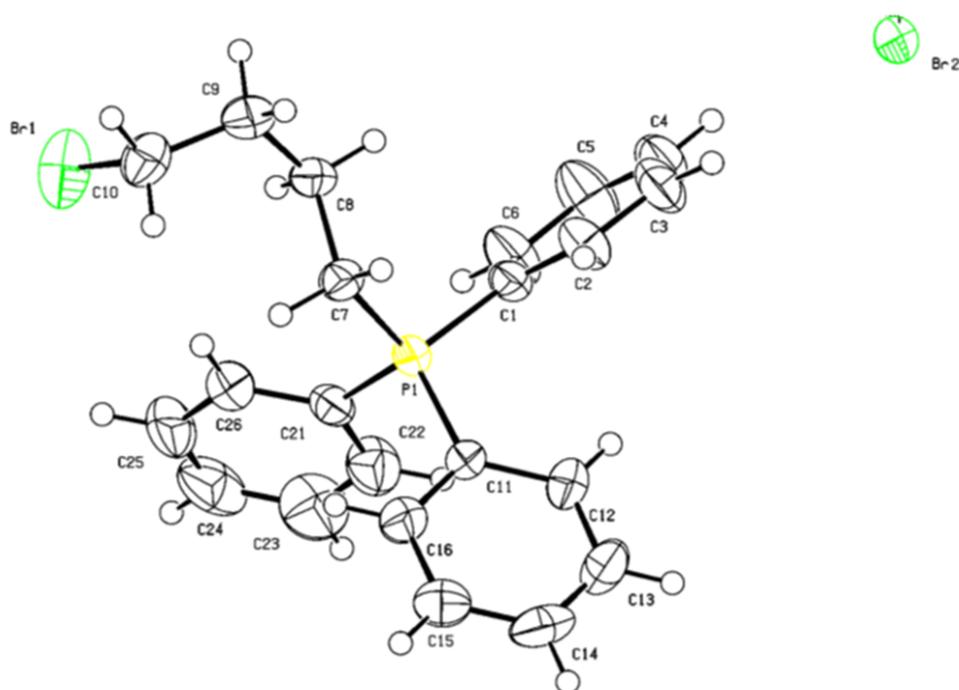


Рис. 2. Строение комплекса 2

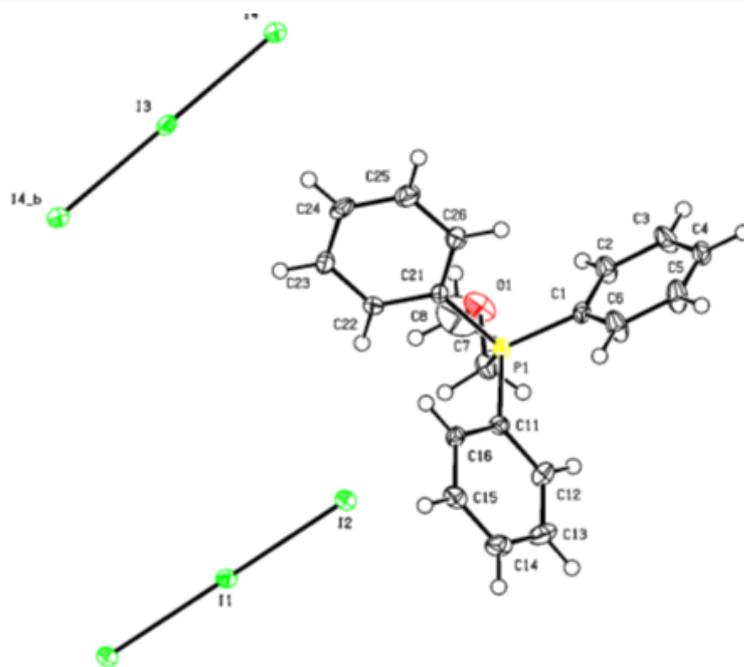


Рис. 3. Строение комплекса 3

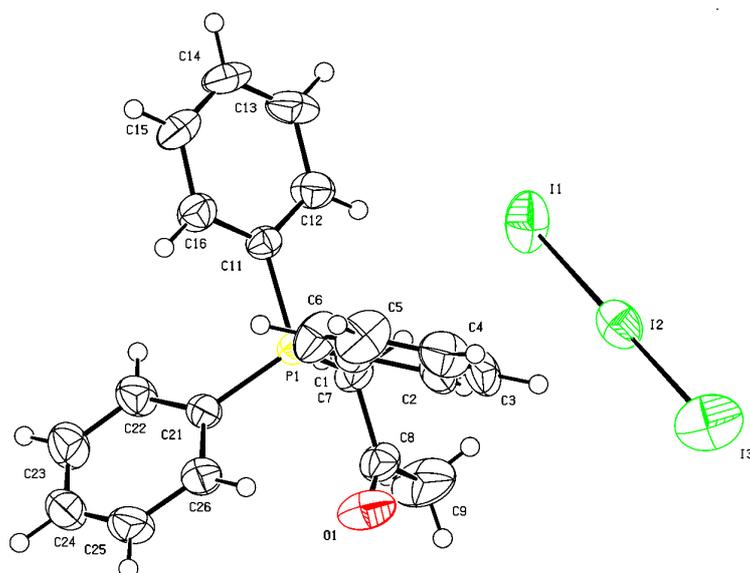


Рис. 4. Строение комплекса 4

Геометрические параметры комплексов близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [25].

Заключение

Таким образом, галогенсодержащие производные органилтрифенилфосфония общей формулы $[Ph_3PAlk][X]$ ($X = Br, I_3$) имеют ионную структуру с тетрагональной координацией атомов фосфора в катионах органилтрифенилфосфония. Из анализа структурных данных комплексов следует, что их геометрические параметры близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2023 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
2. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.

3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. EDN: WREFRJ
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Comm. 2018. V. 28. P. 621. EDN: PUIJNZ
5. Sharutin V.V., Poddelsky A.I. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 957. P. 122152. EDN: IFZGCW
6. Artemeva E.V., Sharutin V.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. EDN: NIESWR
7. Artemeva E.V., Sharutin V.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. EDN: KCRQOJ
8. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A. et al. // Green Chem. 2022. V. 24, No. 6. P. 2429. EDN: PSGNSY
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Comm. 2022. V. 32, No. 1. P. 109. EDN: WCIIDT
10. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5. DOI: 10.14529/chem200401
11. Sharutin V.V., Senchyryn V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57, No. 1. P. 57. DOI: 10.1134/S0036023612010214
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 154.
13. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem180105
14. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 40. DOI: 10.14529/chem190305
15. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К., Баранов Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem250309
16. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
17. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
18. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
19. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
20. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 90. DOI: 10.14529/chem250107
21. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 93. DOI: 10.14529/chem250206
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
23. 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.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
25. Бацанов С.С. // Журн. неорганической 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. E-mail: sharutin50@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 24 октября 2025 г.
The article was submitted 24 October 2025.*

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ С ФТОРИРОВАННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ**[3-CH₃C₆H₄]₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [3-CH₃C₆H₄]₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O, [4-CH₃C₆H₄]₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O и [(3-FC₆H₄)]₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O****В.В. Шарутин[✉], О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева, В.В. Зубарева, С.А. Гремичких***Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*[✉] *sharutin50@mail.ru*

Аннотация. Взаимодействием триарилсурьмы с фторированными карбоновыми кислотами [CF₃(CF₂)₃C(O)OH и CHF₂CF₂C(O)OH] в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получены μ -оксо-бис(карбоксилатотриарилсурьмы) [(3-МеС₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**1**) и [(3-МеС₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O (**2**), [(4-МеС₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**3**), [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O (**4**), строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА кристаллов **1–4** проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические характеристики элементарной ячейки соединений **1**, пространственная группа триклинная *P*-1, $a = 11,175(7)$, $b = 19,597(9)$, $c = 20,074(9)$ Å, $\alpha = 90,934(17)^\circ$, $\beta = 96,79(2)^\circ$, $\gamma = 104,38(3)^\circ$, $V = 4224(4)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 1,571$ г/см³, $\mu = 1,062$ мм⁻¹, $F(000) = 1974,0$, размер кристалла $0,22 \times 0,09 \times 0,05$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,92\text{--}54,4$, диапазон индексов $-14 \leq h \leq 14$, $-25 \leq k \leq 25$, $-25 \leq l \leq 25$, число измеренных рефлексов 103747, число независимых рефлексов 18654, $R_{\text{int}} = 0,1127$, $GOOF = 1,004$, число параметров 1050, $R_1 = 0,0535$, $wR_2 = 0,1265$; **2**, пространственная группа триклинная *P*-1, $a = 10,348(6)$, $b = 15,131(10)$, $c = 16,055(9)$ Å, $\alpha = 86,02(3)^\circ$, $\beta = 71,70(2)^\circ$, $\gamma = 86,14(2)^\circ$, $V = 2378(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,531$ г/см³, $\mu = 1,210$ мм⁻¹, $F(000) = 1092,0$, размер кристалла $0,6 \times 0,2 \times 0,18$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,66\text{--}58,34$, диапазон индексов $-14 \leq h \leq 14$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$, число измеренных рефлексов 95624, число независимых рефлексов 12765, $R_{\text{int}} = 0,0470$, $GOOF = 1,053$, число параметров 574, $R_1 = 0,0374$, $wR_2 = 0,0902$; **3**, пространственная группа триклинная *P*-1, $a = 11,761(5)$, $b = 15,430(7)$, $c = 16,785(11)$ Å, $\alpha = 101,96(3)^\circ$, $\beta = 95,00(3)^\circ$, $\gamma = 106,726(18)^\circ$, $V = 2819(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,570$ г/см³, $\mu = 1,061$ мм⁻¹, $F(000) = 1316,0$, размер кристалла $0,5 \times 0,3 \times 0,09$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,684\text{--}54,32$, диапазон индексов $-15 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 21$, число измеренных рефлексов 69659, число независимых рефлексов 12413, $R_{\text{int}} = 0,0561$, $GOOF = 1,068$, число параметров 700, $R_1 = 0,0461$, $wR_2 = 0,1177$; **4**, пространственная группа триклинная *P*-1, $a = 10,305(4)$, $b = 15,152(10)$, $c = 15,980(6)$ Å, $\alpha = 86,258(19)^\circ$, $\beta = 71,792(13)^\circ$, $\gamma = 86,40(2)^\circ$, $V = 2363(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,574$ г/см³, $\mu = 1,238$ мм⁻¹, $F(000) = 1092,0$, размер кристалла $0,36 \times 0,2 \times 0,15$ мм, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,69\text{--}56,996$, диапазон индексов $-13 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$, число измеренных рефлексов 95211, число независимых рефлексов 11657, $R_{\text{int}} = 0,0597$, $GOOF = 1,037$, число параметров 574, $R_1 = 0,0465$, $wR_2 = 0,1139$]. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах **1–4** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных групп и мостиковыми атомами кислорода в аксиальных положениях; в экваториальной плоскости располагаются арильные заместители. В кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул. Аксиальные углы OSbO составляют $177,18(19)\text{--}179,11(18)^\circ$ в **1**, $172,05(9)$, $174,10(10)^\circ$ в **2**, $174,76(16)$, $177,01(14)^\circ$ в **3**, $172,15(12)$, $178,31(13)^\circ$ в **4**. Углы Sb–O–Sb в двух мостиковых молекулах **1** составляют $142,8(2)^\circ$ и $179,999(1)^\circ$, аналогичные углы в **2**, **3**, **4** равны $143,63(13)$, $158,6(2)$, $143,91(17)^\circ$ соответственно. Длины связей Sb–O_{мост} [$1,9336(10)\text{--}1,965(4)$ Å] значительно короче расстояний Sb–O_{терм} [$2,207(7)\text{--}2,255(5)$ Å], которые, в свою очередь, длиннее связей Sb–C [$2,045(6)\text{--}2,115(6)$ Å]. В молекулах **1** наблюдаются внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и атомами кислорода карбонильных групп (расстояния Sb \cdots O=C составляют $3,330\text{--}3,463$ Å). Подобные контакты в **2**, **3**, **4** равны $3,313$ Å; $3,374$ Å, $3,424$ Å и $3,323$ Å соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке

структурных данных (№ 2117717 (1), № 2232674 (2), № 2120417 (3), № 2170735 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: окисление, *трис(мета-толил)сурьма*, *трис(пара-толил)сурьма*, *трис(3-фторфенил)сурьма*, *трет-бутилгидропероксид*, тетрафторпропионовая, перфторпропановая, кислота, дикарбоксилаты триарилсурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с фторированными карбоновыми кислотами. Строение продуктов реакции [3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O, [4-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O и [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 41–51. DOI: 10.14529/chem260105

Original article

DOI: 10.14529/chem260105

OXIDATIVE ADDITION REACTIONS OF TRIARYL ANTIMONY COMPOUNDS WITH FLUORINATED CARBOXYLIC ACIDS. STRUCTURE OF REACTION PRODUCTS

[3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O, [4-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O

V.V. Sharutin✉, O.K. Sharutina, E.V. Artemyeva, V.V. Zubareva, S.A. Gremitskikh
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Reaction of triarylantimony with fluorinated carboxylic acids [CF₃(CF₂)₃C(O)OH and CHF₂CF₂C(O)OH] in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in ether led to triarylantimony oxo compounds [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**1**) and [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CHF₂]₂O (**2**), [(4-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**3**), [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CHF₂]₂O (**4**), the structure of which was proven by X-ray structural analysis (XRD). X-ray diffraction analysis of crystals **1–4** was performed on a D8 QUEST diffractometer from Bruker, the crystallographic characteristics of the unit cell of the compounds [**1**, triclinic space group *P*-1, *a* = 11.175(7), *b* = 19/597(9), *c* = 20.074(9) Å, α = 90.934(17)°, β = 96.79(2)°, γ = 104.38(3)°, *V* = 4224(4) Å³, *Z* = 1, ρ_{calc} = 1.571 g/cm³, μ = 1.062 mm⁻¹, *F*(000) = 1974.0; crystal size 0.22×0.09×0.05 mm, collection range data on 2θ, deg: 5.92°–54.4°, index range –14 ≤ *h* ≤ 14, –25 ≤ *k* ≤ 25, –25 ≤ *l* ≤ 25, number of measured reflections 103747, number of independent reflections 18654, *R*_{int} = 0.1127, *GOOF* = 1.004, number of parameters 1050, *R*₁ = 0.0535, *wR*₂ = 0.1265; **2**, space group triclinic *P*-1, *a* = 10.348(6), *b* = 15.131(10), *c* = 16.055(9) Å, α = 86.02(3)°, β = 71.70(2)°, γ = 86.14(2)°, *V* = 2378(2) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.531 g/cm³, μ = 1.210 mm⁻¹, *F*(000) = 1092.0, crystal size 0.6×0.2×0.18 mm, data collection range for 2θ, deg: 5.66–58.34, index range –14 ≤ *h* ≤ 14, –20 ≤ *k* ≤ 20, –21 ≤ *l* ≤ 21, number of measured reflections 95624, number of independent reflections 12765, *R*_{int} = 0.0470; *GOOF* = 1.053, number of parameters 574, *R*₁ = 0.0374, *wR*₂ = 0.0902; **3**, space group triclinic *P*-1, *a* = 11.761(5), *b* = 15.430(7), *c* = 16.785(11) Å, α = 101.96(3)°, β = 95.00(3)°, γ = 106.726(18)°, *V* = 2819(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.570 g/cm³, μ = 1.061 mm⁻¹, *F*(000) = 1316.0, crystal size 0.5×0.3×0.09 mm, data collection range for 2θ, deg: 5.684–54.32, index range: –15 ≤ *h* ≤ 15, –19 ≤ *k* ≤ 19, –21 ≤ *l* ≤ 21, number of measured reflections 69659, number of independent reflections 12413, *R*_{int} = 0.0561, *GOOF* = 1.068, number of parameters 700, *R*₁ = 0.0461, *wR*₂ = 0.1177; **4**, space group triclinic *P*-1, *a* = 10.305(4), *b* = 15.152(10), *c* = 15.980(6) Å, α = 86.258(19)°, β = 71.792(13)°, γ = 86.40(2)°, *V* = 2363(2) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.574 g/cm³, μ = 1.238 mm⁻¹, *F*(000) = 1092.0; crystal size 0.36×0.2×0.15 mm, data collection range for 2θ, deg: 5.69–56.996; index range: –13 ≤ *h* ≤ 13, –20 ≤ *k* ≤ 20, –21 ≤ *l* ≤ 21, number of measured reflections 95211, number of independent reflections 11657, *R*_{int} = 0.0597; *GOOF* = 1.037, number of parameters 574, *R*₁ = 0.0465, *wR*₂ = 0.1139]. According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in molecules **1–4** have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate groups and the bridging oxygen atoms in axial positions; the aryl substituents are located in the equatorial plane. Crystal **1** contains two types of crystallographically independent molecules. The OSbO axial angles are 177.18(19)–179.11(18)° in **1**, 172.05(9), 178.21(10)° in **2**, 174.76(16), 177.01(14)° in **3**, 172.15(12), 178.31(13)° in **4**. The Sb–O–Sb angles in two bridging molecules **1** are 142.8(2) and 179.999(1)°, similar

angles in **2**, **3**, **4** are 143.63(13), 158.6(2), 143.91(17)° respectively. The Sb–O_{bridge} bond lengths [1.9336(10)–1.965(4) Å] are significantly shorter than the Sb–O_{term} distances [2.207(7)–2.255(5) Å], which, in turn, are longer than the Sb–C bonds [2.045(6)–2.115(6) Å]. In molecules **1**, intramolecular contacts are observed between the antimony atoms and the oxygen atoms of the carbonyl groups (the Sb...O=C distances are 3.330–3.463 Å). Similar contacts in **2**, **3**, **4** are equal to 3.313 Å; 3.374 Å, 3.424 Å, and 3.323 Å, respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2117717 (**1**), No. 2232674 (**2**), No. 2120417 (**3**), No. 2170735 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: oxidation, *tris(meta-tolyl)antimony*, *tris(para-tolyl)antimony*, *tris(3-fluorophenyl)antimony*, *tert-butylhydroperoxide*, tetra- and pentafluoropropionic acid, triarylantimony dicarboxylates, synthesis, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artemyeva E.V., Zubareva V.V., Gremitskikh S.A. Oxidative addition reactions of triaryl antimony compounds with fluorinated carboxylic acids. Structure of reaction products [3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [3-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O, [4-CH₃C₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O, [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):41–51. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260105

Введение

Практический интерес к органическим соединениям сурьмы(V) обусловлен, главным образом, широким спектром их биологической активности, и, следовательно, могут рассматриваться как потенциально полезные для применения в медицине и сельском хозяйстве.

К настоящему времени для многих сурьмаорганических соединений доказана противоопухолевая [1–10] и противопаразитарная активность (например, противолейшманиозная [11–17]), а также способность подавлять рост и размножение бактерий. В публикациях сообщается также, что эффективность того или иного соединения определяется как их типом, так и окружением атома сурьмы: природой арильных групп и характером электроотрицательных лигандов. Чаще всего на биологическую активность исследуются дикарбоксилаты триарилсурьмы и карбоксилаты тетраарилсурьмы [3, 4, 6, 8, 10–24], очевидно, как более доступные с точки зрения синтеза, так и более перспективные в смысле практического использования. Значительно меньше изучено биологическое действие биядерных арильных производных с мостиковым атомом кислорода (Ar₃SbX)₂O (X = OC(O)R) [4], что обусловлено отсутствием удобных и надежных методов их синтеза. Так, реакции окислительного присоединения, с успехом применяемые для синтеза большинства соединений (Ar₃SbX)₂O, где X – OAr', ON=CRR', OSO₂Ar', лишь иногда приводили к биядерным карбоксилатам триарилсурьмы [4, 25–27]. Однако недавно опубликованы исследования, в которых сообщается, что более десяти соединений ангидридного строения [Ar₃SbOC(O)R]₂O синтезированы из триарилсурьмы, галогенсодержащей карбоновой кислоты и окислителя в диэтиловом эфире при соотношении реагентов 1:1:1 (мольн.) [28, 29].

В продолжение изучения особенностей окислительного синтеза μ -оксобис[карбоксилатотриарилсурьмы] нами синтезированы четыре неизвестных ранее фторсодержащих арильных биядерных производных сурьмы [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**1**), [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CHF₂]₂O (**2**), [(4-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**3**), [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CF₂H]₂O (**4**), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа. Фторированные карбоновые кислоты были выбраны в связи с тем, что уникальные свойства атома фтора – высокая электроотрицательность, способность образовывать прочные межмолекулярные связи фтор – водород, а также повышенная липофильность и метаболическая стабильность фторорганических соединений – используются в медицинской химии для направленного синтеза компонентов лекарственных средств [30–37]. Перспективность этого направления подтверждается тем, что около 30 % современных фармацевтических препаратов содержат в своем составе, по крайней мере, один атом фтора [37–39].

Экспериментальная часть

В работе использовали фторсодержащие карбоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar, соединения **1–4** получали по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы.

Синтез [(3-МеС₆Н₄)₃СbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (1). К раствору 0,1 г (0,25 ммоль) *трис*(3-метилфенил)сурьмы и 0,13 г (0,5 ммоль) перфторпентановой кислоты в 10 мл эфира прибавили 0,033 г 70%-ного водного раствора (0,25 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. По испарении растворителя получили 0,219 г (95 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 105 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3056, 1843, 1748 (C=O), 1567, 1489, 1325, 1244 (C–F), 1221, 1130 (C–O), 820, 782, 713, 652, 630, 584 (Sb–O), 543, 446 (Sb–C), 423. Найдено, %: С 46,57; Н 3,24. С₅₂Н₄₂F₁₈О₅Сb₂. Вычислено, %: С 46,83; Н 3,15.

Синтез [(3-МеС₆Н₄)₃СbOC(O)CF₂CF₂H]₂O (2). К раствору 0,1 г (0,25 ммоль) *трис*(3-метилфенил)сурьмы и 0,038 г (0,25 ммоль) 3Н-тетрафторпропионовой кислоты в 10 мл эфира прибавили 0,028 г 30%-ного водного раствора (0,25 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Получили 0,136 г (99 %) кристаллов **2** с т.пл. 165 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3078, 1905, 1695 (C=O), 1670, 1468, 1241 (C–F), 1145 (C–O), 1069, 986, 857, 780, 746, 688, 558 (Sb–O), 500, 463 (Sb–C), 436. Найдено, %: С 52,51; Н 4,10. С₄₈Н₄₄О₅F₈Сb₂. Вычислено, %: С 52,54; Н 4,01.

Синтез [(4-МеС₆Н₄)₃СbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (3). К раствору 0,1 г (0,25 ммоль) *трис*(4-метилфенил)сурьмы сурьмы и 0,066 г (0,25 ммоль) перфторпентановой кислоты в 10 мл эфира прибавили 0,028 г 30%-ного водного раствора (0,25 ммоль) пероксида водорода. Выдерживали смесь 24 ч при 20 °С. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил-изопропиловый спирт. Получили 0,160 г (96 %) желтоватых кристаллов **3** с т. пл. 190 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3057, 1876, 1703 (C=O), 1545, 1496, 1396, 1375, 1334, 1245 (C–F), 1147 (C–O), 987, 914, 800, 763, 711, 584 (Sb–O), 446 (Sb–C). Найдено, %: С 46,72; Н 3,27. С₅₂Н₄₂F₁₈О₅Сb₂. Вычислено, %: С 46,83; Н 3,15.

Синтез [(3-FC₆Н₄)₃СbOC(O)CF₂CF₂H]₂O (4). К смеси 0,1 г (0,24 ммоль) *трис*(3-фторфенил)сурьмы в 20 мл диэтилового эфира добавили 0,072 г (0,24 ммоль) 3Н-тетрафторпропионовой кислоты, затем прибавили 0,031 г 70%-ного водного раствора (0,24 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида. Получили 0,145 г (87 %) прозрачных кристаллов **4** с т. пл 192 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3094, 3067, 3030, 3003 (C–H), 1706 (C=O), 1362, 1340, 1303, 1267, 1244, 1216, 1162, 1141, 1127, 1107, 1068 (C–F), 786 (Sb–O μ), 438 (C–Sb). Найдено, %: С 44,58; Н 2,39. С₄₂Н₂₆F₁₄О₅Сb₂. Вычислено, %: С 44,99; Н 2,32.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов **1–4** проведено на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [40]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [41] и OLEX2 [42]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–4** 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 (№ 2159775 (**1**), № 2170735 (**2**), 2117717 (**3**), № 2120417 (**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	1	2	3	4
Стехиометрическая формула	C ₅₂ H ₄₂ F ₁₈ O ₅ Sb ₂	C ₄₈ H ₄₄ O ₅ F ₈ Sb ₂	C ₅₂ H ₄₂ F ₁₈ O ₅ Sb ₂	C ₄₂ H ₂₆ F ₁₄ O ₅ Sb ₂
<i>M</i>	1332,38	1096,33	1332,38	1120,13
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11,175(7)	10,348(6)	11,761(5)	10,305(4)
<i>b</i> , Å	19,597(9)	15,131(10)	15,430(7)	15,152(10)
<i>c</i> , Å	20,074(9)	16,055(9)	16,785(11)	15,980(6)
α , град.	90,934(17)	86,02(3)	101,96(3)	86,258(19)
β , град.	96,79(2)	71,70(2)	95,00(3)	71,792(13)
γ , град.	104,38(3)	86,14(2)	106,726(18)	86,40(2)
<i>V</i> , Å ³	4224(4)	2378(2)	2819(3)	2363(2)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
Z	1	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,571	1,531	1,570	1,574
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,062	1,210	1,061	1,238
F(000)	1974,0	1092,0	1316,0	1092,0
Размер кристалла, мм	0,22×0,09×0,05	0,6×0,2×0,18	0,5×0,3×0,09	0,36×0,2×0,15
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,92–54,4	5,66–58,34	5,684–54,32	5,69–56,996
Диапазон индексов	$-14 \leq h \leq 14,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$
Число измеренных рефлексов	103747	95624	69659	95211
Число независимых рефлексов	18654	12765	12413	11657
R_{int}	0,1127	0,0470	0,0561	0,0597
GOOF	1,004	1,053	1,068	1,037
Число параметров	350	574	700	574
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0535,$ $wR_2 = 0,1265$	$R_1 = 0,0374,$ $wR_2 = 0,0902$	$R_1 = 0,0461,$ $wR_2 = 0,1177$	$R_1 = 0,0465,$ $wR_2 = 0,1139$
R-факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,1383,$ $wR_2 = 0,1698$	$R_1 = 0,0634,$ $wR_2 = 0,1060$	$R_1 = 0,0847,$ $wR_2 = 0,1446$	$R_1 = 0,0750,$ $wR_2 = 0,1318$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,56/–0,52	1,09/–0,68	1,20/–0,67	1,08/–0,69

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

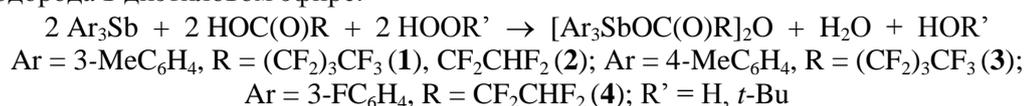
Связь	d, Å	Угол	ω , град.
1			
Sb1–O1	1,963(4)	O1–Sb1–O2	179,11(18)
Sb1–O2	2,221(5)	C11–Sb1–C1	123,7(3)
Sb1–C1	2,115(6)	C21–Sb1–C1	122,6(3)
Sb1–C11	2,109(7)	C21–Sb1–C11	112,6(3)
Sb1–C21	2,085(7)	O1–Sb2–O4	178,37(17)
Sb2–O1	1,965(4)	Sb1–O1–Sb2	142,8(2)
Sb2–O4	2,255(5)	C41–Sb2–C51	117,6(3)
Sb2–C41	2,045(6)	C41–Sb2–C31	119,4(2)
Sb2–C51	2,097(7)	C51–Sb2–C31	121,3(3)
Sb2–C31	2,106(6)	O6–Sb3–O7	177,18(19)
Sb3–O6	1,9336(10)	C71–Sb3–C61	117,9(3)
Sb3–O7	2,207(7)	C81–Sb3–C71	118,4(3)
Sb3–C71	2,094(7)	C81–Sb3–C61	122,8(3)
Sb3–C61	2,104(9)	Sb3 ¹ –O6–Sb3	179,999(1)
Sb3–C81	2,068(5)	O1–Sb1–C11	91,4(3)
Sb1…O3	3,330(7)	O1–Sb1–C21	96,5(2)
Sb2…O5	3,360(8)	O4–Sb2–C51	86,9(2)
Sb3…O8	3,483(9)	O7–Sb3–C71	83,5(3)
Преобразования симметрии: ¹ 1–X, –Y, 2–Z			
2			
Sb1–O1	1,959(2)	O1–Sb1–O2	178,21(10)
Sb1–O2	2,260(3)	C1–Sb1–C11	120,55(15)
Sb1–C1	2,108(3)	C11–Sb1–C21	124,02(15)
Sb1–C11	2,120(3)	C1–Sb1–C21	114,42(14)
Sb1–C21	2,103(4)	O1–Sb2–O4	172,05(9)
Sb2–O1	1,975(2)	C41–Sb2–C51	116,54(14)
Sb2–O4	2,215(3)	C31–Sb2–C51	123,01(15)
Sb2–C31	2,100(4)	C31–Sb2–C41	118,83(12)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb2–C41	2,119(4)	Sb1–O1–Sb2	143,63(13)
Sb2–C51	2,097(4)	O1–Sb1–C11	92,42(12)
O2–C7	1,269(6)	O2–Sb1–C11	89,37(12)
O4–C10	1,267(5)	O1–Sb2–C31	93,07(11)
Sb1…O3	3,820(8)	O4–Sb2–C31	86,87(12)
Sb2…O5	3,313(5)		
3			
Sb1–O1	1,955(3)	O1–Sb1–O2	177,01(14)
Sb1–O2	2,250(4)	C1–Sb1–C21	116,73(19)
Sb1–C1	2,093(5)	C1–Sb1–C11	123,3(2)
Sb1–C21	2,106(5)	C11–Sb1–C21	118,60(18)
Sb1–C11	2,096(5)	O1–Sb2–O4	174,76(16)
Sb2–O1	1,956(3)	C51–Sb2–C61	113,2(2)
Sb2–O4	2,264(4)	C41–Sb2–C61	121,5(2)
Sb2–C61	2,107(5)	C41–Sb2–C51	123,4(2)
Sb2–C51	2,104(5)	Sb1–O1–Sb2	158,6(2)
Sb2–C41	2,099(5)	C1–Sb1–O2	87,20(19)
Sb1…O3	3,424(8)	O1–Sb1–C11	94,53(18)
Sb2…O5	3,374(7)	C61–Sb2–O4	81,34(17)
4			
Sb1–O1	1,962(3)	O1–Sb1–O2	172,15(12)
Sb1–O2	2,264(3)	C1–Sb1–C11	118,57(16)
Sb1–C1	2,098(4)	C21–Sb1–C1	123,38(15)
Sb1–C21	2,081(3)	C21–Sb1–C11	116,40(16)
Sb1–C11	2,106(4)	O1–Sb2–O4	178,31(13)
Sb2–O4	2,213(3)	C31–Sb2–C41	120,4(2)
Sb2–O1	1,978(3)	C51–Sb2–C31	114,48(19)
Sb2–C31	2,096(5)	C51–Sb2–C41	124,07(19)
Sb2–C41	2,104(5)	Sb1–O1–Sb2	143,91(17)
Sb2–C51	2,086(5)	C31–Sb2–O4	81,80(15)
Sb1…O3	3,806(9)	O1–Sb2–C31	97,30(15)
Sb1…O5	3,323(6)	O1–Sb1–C21	97,88(14)

Обсуждение результатов

В отличие от реакций триарилсурьмы с большинством карбоновых кислот в присутствии окислителя, которые независимо от мольного соотношения реагентов, как правило, приводят к дикарбоксилатам триарилсурьмы, реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с фторированными кислотами при соблюдении стехиометрического соотношения реагирующих веществ эффективны для синтеза *μ*-оксо-*бис*[карбоксилатотриарилсурьмы] [28, 29].

Синтезы соединений **1–4** нами осуществлялись по методике, описанной в [28, 29], из эквимолярных количеств триарилсурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в диэтиловом эфире.



Выходы соединений **1–4** составили 86–99 %, что подтверждает результативность используемой методики. Нерастворимые в алифатических углеводородах бесцветные кристаллы полученных соединений имеют четкие температуры плавления, растворяются в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях.

Строение соединений **1–4** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных групп и мостиковыми атомами кислорода в аксиальных положениях; в экваториальных плоскостях располагаются арильные заместители (рис. 1–4).

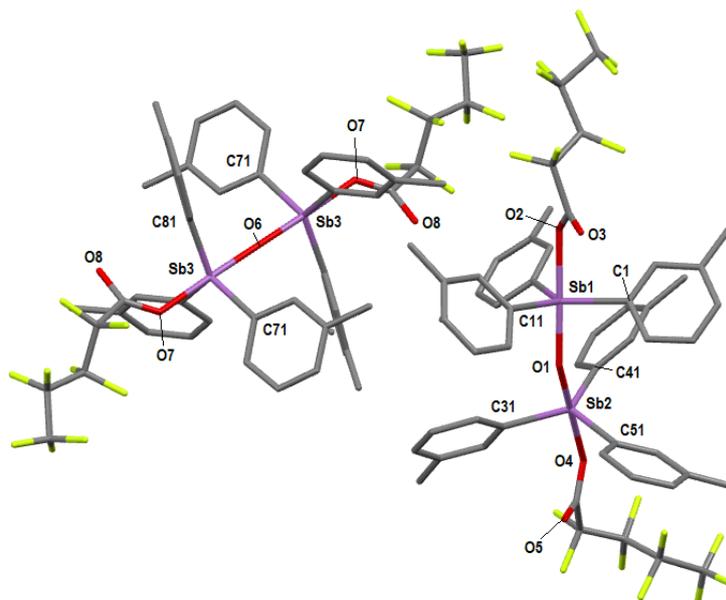


Рис. 1. Общий вид соединения 1

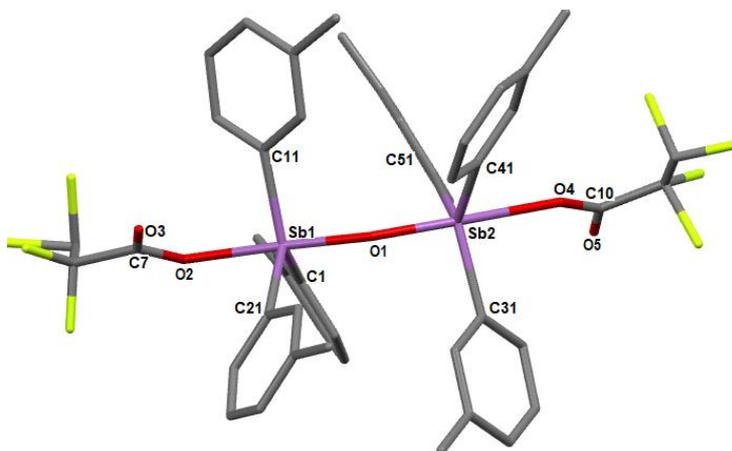


Рис. 2. Общий вид соединения 2

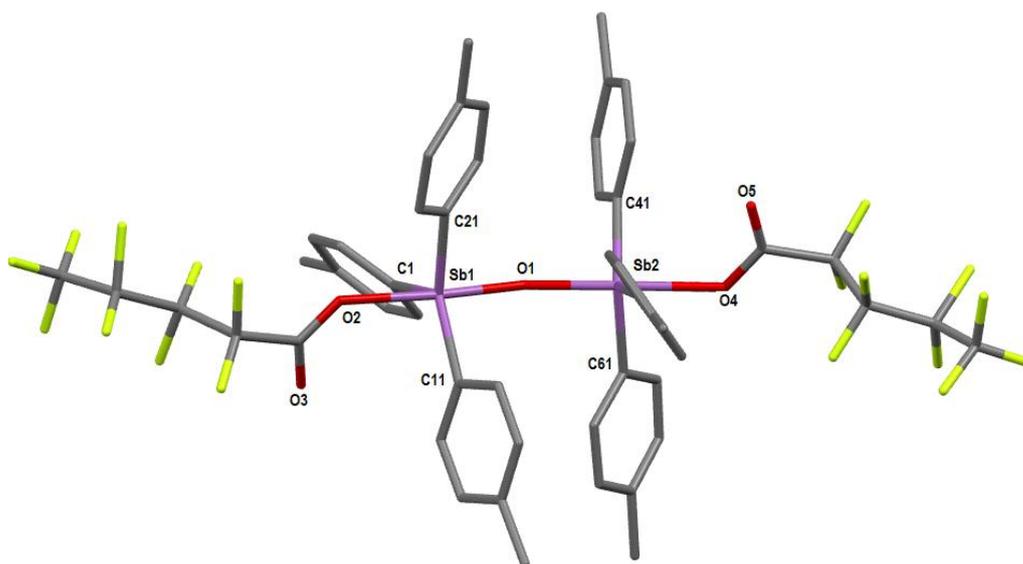


Рис. 3. Общий вид соединения 3

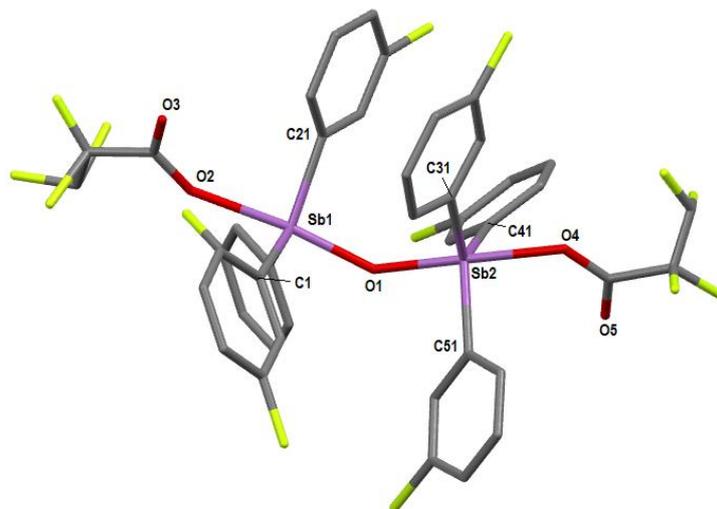


Рис. 4. Общий вид соединения 4

Кристалл **1** включает два типа кристаллографически независимых молекул *a* и *b*, геометрические параметры которых наиболее заметно отличаются строением центрального фрагмента: в *a* угол SbOSb равен $142,8(2)^\circ$, в *b* угол SbOSb – линейный, при этом молекула centrosymmetric. В молекулах **2–4** указанные углы составляют $143,63(13)^\circ$, $158,6(2)^\circ$, $143,91(17)^\circ$.

В молекулах **1–4** арильные кольца относительно линии Sb–Sb находятся в заторможенной конформации, а плоскости арильных колец расположены относительно экваториальной плоскости в пропеллерной конформации, которая считается более энергетически выгодной. Значения аксиальных углов $O_{\text{мост}}\text{Sb}O_{\text{терм}}$ в молекулах близки к теоретическому значению [$179,11(18)^\circ$, $178,37(17)^\circ$, $177,18(19)^\circ$ Å в **1a** и **b**; $178,21(10)^\circ$, $172,05(9)^\circ$ Å; $177,01(14)$, $174,76(16)$ Å; $172,15(12)$, $178,31(13)$ Å в **2**, **3** и **4** соответственно], суммы экваториальных углов примерно равны 360° [$358,9(3)^\circ$, $358,3(3)^\circ$, $359,1(3)^\circ$; $358,99(15)^\circ$, $358,38(14)^\circ$; $358,6(2)^\circ$, $358,1(2)^\circ$; $358,35(16)^\circ$, $358,95(19)^\circ$ в **1a,b**, **2**, **3** и **4** соответственно]. Атомы Sb1 и Sb2 выходят из соответствующих экваториальных плоскостей к мостиковому атому кислорода в молекуле **1a** на $0,126$ и $0,160$ Å, в молекуле **1b** на $0,113$ Å, в молекуле **2** – на $0,122$ и $0,155$ Å, в молекуле **3** – на $0,142$ и $0,171$ Å, в молекуле **4** – на $0,156$ и $0,122$ Å. Длины экваториальных связей Sb–C изменяются в интервалах $2,045(6)$ – $2,115(6)$ Å (**1**), $2,097(4)$ – $2,120(3)$ Å (**2**), $2,093(5)$ – $2,107(5)$ Å (**3**), $2,081(3)$ – $2,106(4)$ Å (**4**). Расстояния Sb– $O_{\text{терм}}$, как и предполагалось, несколько превышающие сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода ($2,07$ Å [43]), длиннее экваториальных связей и составляют $2,221(5)$, $2,255(5)$ Å **1a**, $2,207(7)$ Å **1b**, $2,215(3)$, $2,260(3)$ Å **2**, $2,250(4)$, $2,264(4)$ Å **3**, $2,264(3)$, $2,213(3)$ Å **4**. Кроме того, в молекулах **1–4** присутствуют внутримолекулярные контакты атомов металла с карбонильными атомами кислорода [$\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ $3,330(6)$, $3,360(5)$; $3,46(1)$ Å; $3,313(5)$, $3,820(4)$ Å; $3,424(7)$, $3,374(5)$ Å; $3,806(5)$, $3,323(7)$ Å], которые свидетельствуют о большой степени асимметричности координации карбоксилатной группы на атом металла. Длины связей Sb– $O_{\text{мост}}$ ($1,963(4)$, $1,965(3)$ и $1,934(1)$ Å; $1,959(2)$, $1,975(2)$ Å; $1,955(3)$, $1,956(3)$ Å; $1,962(3)$, $1,978(3)$ Å в **1a** и **b** – **4** соответственно) меньше, чем расстояния Sb– $O_{\text{терм}}$.

В молекулах **1a** и **1b**, которые отличаются значением угла в центральном фрагменте, длины связей Sb–C [$2,093(6)$ и $2,089(6)$ Å] практически равны, но в **1a** с угловым строением центрального фрагмента расстояния Sb– $O_{\text{мост}}$ ($1,963(4)$, $1,965(4)$ Å) и Sb– $O_{\text{терм}}$ ($2,221(5)$, $2,255(5)$ Å) больше, чем в молекуле **1b** [$1,934(1)$ и $2,207(7)$ Å соответственно], где угол SbOSb равен 180° .

При анализе геометрических параметров молекул **2** и **4**, которые отличаются арильными группами, но содержат одинаковые карбоксилатные лиганды, обнаружено, что значения валентных углов, характеризующие координационные узлы атомов сурьмы, и углов SbOSb, практически не отличаются, средние значения связей Sb– $O_{\text{терм}}$ [$2,237(3)$ и $2,238(3)$ Å соответственно] и Sb– $O_{\text{мост}}$ [$1,967(2)$ и $1,970(3)$ Å соответственно] совпадают, однако в **2** связи Sb–C [среднее значение $2,108(4)$ Å] несколько длиннее, чем в **4** [$2,095(4)$ Å].

Соединения **1** и **3** являются изомерами и отличаются только положением метильных групп в арильных кольцах. В молекулах **1a** и **3** с одинаковым строением центральных фрагментов [углы SbOSb 142,8(2)° и 143,9(2)° соответственно], аксиальные и экваториальные углы, углы между экваториальными и аксиальными связями, характеризующие координационные полиэдры атомов сурьмы, имеют близкие значения. Связи Sb–C [средние значения 2,093(7) Å и 2,101(5) Å в **1a** и **3**] в *мета*-толильном и *пара*-толильном производных практически равны. В *пара*-толильном производном **3** среднее значение связей Sb–O_{терм} (2,257(3) Å) больше, а связей Sb–O_{мост} [1,955(3) Å] меньше, чем в *мета*-толильном производном **1a** [2,238(4) Å и (1,964(4) Å соответственно].

Формирование кристаллической структуры **1–4**, ожидаемо, обеспечивается множеством слабых межмолекулярных водородных связей с участием атомов фтора и кислорода типа C–H...O, C–H...F.

Выводы

Подтверждена эффективность окислительного метода для синтеза μ -оксобис[карбоксилатотриарилсурьмы] при использовании фторированных карбоновых кислот. Синтезированы с высокими выходами четыре новых биядерных соединений триарилсурьмы [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**1**) и [(3-MeC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CHF₂]₂O (**2**), [(4-MeC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CF₃]₂O (**3**) и [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CF₂CHF₂]₂O (**4**) с различными арильными группами. По данным РСА, валентные углы, характеризующие координационные полиэдры атомов сурьмы, в молекулах **1–4** мало отличаются. Наличие двух типов кристаллографически независимых молекул с различным строением центрального фрагмента в кристалле **1** позволяет предположить, что значение угла SbOSb определяется условиями кристаллизации и особенностью кристаллической упаковки. Установлено, что в молекулах с линейным фрагментом SbOSb связи Sb–O_{терм} и Sb–O_{мост} короче, чем в аналогичной молекуле с угловым фрагментом. В изомерах **1** и **3** положение метильной группы в ароматическом кольце в большей степени влияет на связи Sb–O, чем на связи Sb–C. В молекулах **2** и **4** с одинаковыми карбоксилатными лигандами, но с арильными заместителями, содержащими в *мета*-положении электронодонорную группу (CH₃) или электроноакцепторную группу (F), при одинаковых значениях связей Sb–O, среднее значение связей Sb–C несколько больше в **2**. Для интерпретации полученных результатов и выявления закономерностей необходимо расширить ряд соединений данного класса.

Список источников

1. Tiekink E. // Crit. Rev. Oncol. Hematol. 2002. V. 42, No. 3. P. 217. DOI:10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
2. 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
3. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V.109, No. 15. P. 254. doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.003
4. 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
5. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 150. P. 108. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014
6. Yu L., Ma Y., Liu R. et al. // Polyhedron. 2004. V.23. P. 823. DOI: 10.1016/j.poly.2003.12.002
7. Wang G., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
8. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3
9. Wang G., Lu Y., Xiao J. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 151. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.002
10. Geng H., Hong M., Yang Y. et al. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68, No. 15. P. 2938. DOI:10.1080/00958972.2015.1060322
11. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42, No. 48. P. 16733. DOI: 10.1039/c3dt51382c

12. *Mushtaq R., Rauf M, Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465. DOI: 10.1002/aoc.3456
13. *Mushtaq R, Rauf MK, Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3606. DOI:10.1002/aoc.3606
14. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierskib L. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47, No. 3. P. 971. DOI: 10.1039/c7dt04171c
15. *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
16. *Артемяева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В.* Фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью. Патент на изобретение RU 2816109 C1, 26.03.2024. Заявка № 2023113561 от 25.05.2023.
17. *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
18. *Singhal K., Rastogi R., Raj P.* // Indian J. Chem. 1987. V. 26A. P. 146.
19. *Li J.S., Ma Y.Q., Cui J.R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15, No. 7. P. 639. DOI: 10.1002/aoc.200
20. *Yu L., Ma Y.Q., Wang G.C. et al.* // Heteroat. Chem. 2004. V. 15, No. 1. P. 32. DOI: 10.1002/hc.10208
21. *Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036
22. *Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17, No. 9. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491
23. *Li J.S., Liu R.C., Chi X.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357, No. 7. P. 2176. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012
24. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
25. *Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др.* // Коорд. химия, 2022. Т 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059
26. *Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA
27. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
28. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. общей химии. 2019. Т. 89, № 1. С. 89. DOI: 10.1134/S0044460X19010141
29. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64, № 10. С. 1051. DOI: 10.1134/S0044457X1910013134.
30. *Evans T.A., Seddon K.R.* // Chemical Communications. 1997. No. 21. P. 2023. DOI: 10.1039/A705239A
31. *Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F.* // Angewandte Chemie International Edition. 2003. V. 42, No. 11. P. 1210. DOI: 10.1002/anie.200390319
32. *Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127, No. 8. P. 992. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.05.006
33. *Isanbor C., O'Hagan D.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127, No. 3. P. 303. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.01.011
34. *Kirk K.L.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127, No. 8. P. 1013. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.06.007
35. *Hagmann W.K.* // Journal of Medicinal Chemistry. 2008. V. 51, No. 15. P. 4359. DOI: 10.1021/jm800219f
36. *O'Hagan D.* // J. Fluorine Chem. 2010. V. 131, No. 11. P. 1071. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.03.003
37. *Han J., Remete A. M., Dobson L. S. et al.* // J. Fluorine Chem.. 2020. V. 239. No. 109639. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109639
38. *Zhou Y., Wang J., Gu Z. et al.* // Chemical Reviews. 2016. V. 116, No. 2. P. 422. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00392

39. Han J., Kiss L., Mei H. et al. // Chemical Reviews. 2021. V. 121, No. 8. P. 4678. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01263?ref=pdf

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

41. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

42. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

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

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: sharutinaok@susu.ru

Артемьева Екатерина Владимировна – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: artemevaev@susu.ru

Зубарева Валерия Витальевна – студент группы ЕТ-241, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: valerochka.zubareva@bk.ru

Гремицких Светлана Андреевна – студент группы ЕТ-241, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gremickih2001@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 августа 2025 г.

The article was submitted 15 August 2025.

ОКИСЛЕНИЕ ТРИС(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)СУРЬМЫ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ 2-ХЛОР-4-ФТОРФЕНОЛА

В.В. Шарутин^{1✉}, О.К. Шарутина¹, М.Р. Бянкина¹,
М.В. Кудряшов², Н.В. Сомов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Окисление трис(2-метоксифенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии 2-хлор-4-фторфенола в тетрагидрофуране или диэтиловом эфире приводит к образованию бис(2-хлор-4-фторфенолята) трис(2-метоксифенил)сурьмы (2-МеOC₆H₄)₃Sb(OC₆H₃Cl-2-F-4)₂ (**1**) которая, после перекристаллизации из смеси бензол – октан, была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). В ИК-спектре **1** присутствуют полосы, характеризующие колебания фрагмента SbC₃ (434 см⁻¹) и связей Sb–O (536 см⁻¹). Кристаллографические характеристики **1** [C₃₃H₂₇Cl₂F₂O₅Sb, M = 734,19; триклинная сингония, пр. гр. P-1; параметры ячейки: a = 8,41080(10) Å, b = 9,3964(2) Å, c = 19,6967(2) Å; α = 83,7850(10)°, β = 88,4990(10)°, γ = 81,8700(10)°; V = 1531,86(4) Å³, Z = 2; ρ_{выч} = 1,592 г/см³; μ = 1,128 мм⁻¹; F(000) = 736; обл. сбора по θ: 2,648–30,505°; –11 ≤ h ≤ 12, –13 ≤ k ≤ 13, –28 ≤ l ≤ 28; всего отражений 41617; независимых отражений 8942 (R_{int} = 0,0426); GOOF = 1,035; R-фактор = 0,0215]. Из данных РСА в тригонально-бипирамидальных молекулах **1** с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для 2,0973(12)–2,0996(13) Å; валентный угол OSbO равен 169,00(4)°. Расстояния Sb–O в [2,0686(9) и 2,0850(10) Å] сопоставимы с наблюдаемыми в подобных диароксидах триарилсурьмы. Экваториальные углы CSbC равны 109,56(5)°, 124,53(5)°, 125,87(5)°, сумма которых близка к 360°. Столь большое неравенство в экваториальных углах обусловлено присутствием внутримолекулярных контактов Sb···OMe [3,000(3), 3,092(3) и 3,124 Å]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2478179 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: трис(2-метоксифенил)сурьма, трет-бутилгидропероксид, 2-хлор-4-фторфенол, диароксид трис(2-метоксифенил)сурьмы, синтез, рентгеноструктурный анализ

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2026-0004 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Окисление трис(2-метоксифенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии 2-хлор-4-фторфенола / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.Р. Бянкина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 52–58. DOI: 10.14529/chem260106

Original article
DOI: 10.14529/chem260106

OXIDATION OF TRIS(2-METHOXYPHENYL)ANTIMONY BY TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF 2-CHLORO-4-FLUOROPHENOL

V.V. Sharutin^{1✉}, O.K. Sharutina¹, M.R. Byankina¹, M.V. Kudryashov², N.V. Somov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Oxidation of tris(2-methoxyphenyl)antimony by tert-butyl hydroperoxide in the presence of 2-chloro-4-fluorophenol in tetrahydrofuran or diethyl ether led to formation of tris(2-

methoxyphenyl)antimony bis(2-chloro,4-fluorophenolate) (2-MeOC₆H₄)₃Sb[OC₆H₃(Cl-2)(F-4)]₂ (**1**), which, after recrystallization from a benzene-octane mixture, was characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The IR spectrum of **1** contains bands characterizing vibrations of the SbC₃ fragment (434 cm⁻¹) and Sb–O bonds (536 cm⁻¹), respectively. Crystallographic characteristics of **1** [C₃₃H₂₇Cl₂F₂O₅Sb, *M* = 734.19; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 8.41080(10) Å, *b* = 9.3964(2) Å, *c* = 19.6967(2) Å; α = 83.7850(10)°, β = 88.4990(10)°, γ = 81.8700(10)°; *V* = 1531.86(4) Å³, *Z* = 2; σ_{calc} = 1.592 g/cm³; μ = 1.128 mm⁻¹; *F*(000) = 736; collection area by 2θ: 2.648–30.505°; –11 ≤ *h* ≤ 12, –13 ≤ *k* ≤ 13, –28 ≤ *l* ≤ 28; total reflections 41617; independent reflections 8942 (*R*_{int} = 0.0426); *GOOF* = 1.035; *R*-factor = 0.0215]. According to the X-ray diffraction data, the Sb–C distances in trigonal bipyramidal molecules **1** with electronegative ligands in axial positions are 2.0973(12)–2.0996(13) Å; the OSbO bond angle is 169.00(4)°. The Sb–O distances [2.0686(9) and 2.0850(10) Å] are comparable with those observed in similar triarylantimony diarsenoxides. The CSbC equatorial angles are 109.56(5)°, 124.53(5)°, 125.87(5)°, the sum of which is close to 360°. Such a large inequality in the equatorial angles is due to the presence of intramolecular contacts Sb⋯OMe [3.000(3), 3.092(3), and 3.124 Å]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structure **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (no. 2478179; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: tris(2-methoxyphenyl)antimony, tert-butyl hydroperoxide, 2-chloro,4-fluorophenol, tris(2-methoxyphenyl)antimony diarsenoxide, synthesis, X-ray structural analysis

Acknowledgements. X-ray structural studies were carried out within the context of state assignment No. FSWR-2026-0004 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K., Byankina M.R., Kudryashov M.V., Somov N.V. Oxidation of tris(2-methoxyphenyl)antimony by tert-butyl hydroperoxide in the presence of 2-chloro-4-fluorophenol. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):52–58. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260106

Введение

Известно, что среди многочисленных известных арильных соединений сурьмы общей формулы Ar₃SbX₂ (X – остаток различных органических НО-кислот) большую часть составляют производные карбоновых кислот (более 150); в меньшей степени представлены производные оксимов, сульфоновых кислот и фенолов [1]. Первые диароксиды трифенилсурьмы получали по реакциям замещения из дигалогенида трифенилсурьмы и соответствующего фенола. Таким методом синтезировали бис(2,4,6-трибромфеноксид)трифенилсурьму Ph₃Sb(OC₆H₂Br₃-2,4,6)₂ с выходом 80 %, которая, как оказалось, является ингибитором воспламенения полиэтилена [2]. Установлено, что дихлорид трифенилсурьмы также реагирует с дигидроксидбензолом – пирокатехином и его производными в присутствии сухого аммиака или другого акцептора хлороводорода с образованием хелатных комплексов [3–5]. В работе [6] приводится оригинальный метод синтеза диароксидов трифенилсурьмы с выходами 80–93 % из трифенилстибазосульфониларила Ph₃Sb=NS(O)₂Ar и фенола HOAr (Ar = C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2,4-Br₂C₆H₃, C₆Cl₅).

Существует достаточно много публикаций, в которых описаны реакции окисления триарилсурьмы замещенными орто-хинонами, продуктами которых являются катехолаты триарилсурьмы, содержащие металлоцикл [SbO₂C₂] [7–11].

Впервые окислительный метод синтеза, который заключается в окислении триарилсурьмы окислителем с одновременным введением в реакционную смесь органической НО-кислоты с использованием фенолов был осуществлен на примере дигидроксидбензолов [12]. Авторами установлено, что строение продуктов реакции определяется расположением гидроксигрупп в ароматическом кольце: с пирокатехином образуется 5-членный орто-фенилендиоксид трифенилсурьмы, с резорцином – макроциклическое соединение, при взаимодействии с гидрохиноном получается полимерный гидрохинолят трифенилсурьмы.

По реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, фенола и пероксида водорода (мольное соотношение реагентов 1:2:1) были синтезированы три диароксида трифенилсурьмы Ph₃Sb(OAr)₂, где Ar – C₆H₅, C₆H₄(NO₂)-4, C₆H₂(NO₂)₃-2,4,6 [13]. Автор отмечает, что получить диароксиды трифенилсурьмы с фенолами, имеющими электронодонорные заместители в кольце, не удалось.

В работе [14] описаны реакции трифенил- и три(*para*-толил)сурьмы с полифункциональными фенолами: 2,4,6-трибромфенолом, 4-ацетил-3-оксифенолом, 2-формил-4-бромфенолом в присутствии пероксида водорода. Показано, что наряду с диароксидами триарилсурьмы из реакционной смеси (соотношение исходных соединений 1:2:1 мольн.) выделяли μ -оксобис[(ароксо)триарилсурьму], выход которой, например, в случае 2,4,6-трибромфенола достигал 44 %. Образование второго продукта – μ -оксобис[(ароксо)триарилсурьмы] – авторы объяснили гидролитической неустойчивостью диароксидов триарилсурьмы, что подтвердили специальными экспериментами. Установлено, что при мольном соотношении реагентов в реакции триарилсурьмы, фенола и пероксида водорода 1:1:1 единственным сурьмаорганическим продуктом являлись биядерные соединения μ -оксобис[(ароксо)триарилсурьмы] $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')_2]\text{O}$, где $\text{Ar} = \text{Ph}$, *p*-Tol; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ -2,4,6, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO}-2)(\text{Br}-4)$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-3)(\text{Ac}-4)$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}-4$.

Автор [15] детально исследовал реакции окислительного присоединения *трис*(4-метилфенил)-, *трис*(4-фторфенил)-, *трис*(3-фторфенил)- и *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и фенолов в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. Установлено, что образование соединений $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')_2$ или $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAr}')_2]\text{O}$ обусловлено влиянием совокупности ряда факторов: объем, природа, количество и расположение заместителей в ароксидном лиганде, а также природа функциональной группы в арильном радикале при атоме металла.

В настоящей работе впервые в реакции окислительного присоединения с фенолами использована *трис*(2-метоксифенил)сурьма и синтезирован *бис*(2-хлор-4-фтор-феноксид) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, строение которой доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Синтез *бис*(2-хлор-4-фтор-феноксид) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (1). К бензольному раствору 0,10 г (0,226 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы приливали раствор 0,066 г (0,451 ммоль) 2-хлор-4-фтор-фенола в бензоле и прибавляли 0,03 г 70%-ного водного раствора (0,226 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя. Остаток промывали диэтиловым эфиром и после перекристаллизации из смеси бензол–октан (5:1 объемн.) выделяли бесцветные кристаллы *бис*(2-хлор-4-фтор-феноксид) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, выход 46 %, т. пл. 153 °С. Найдено, %: С 53,82; Н 3,70. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_5\text{Sb}$. Вычислено, %: С 53,94; Н 3,68. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3424, 3065, 3005, 2961, 2938, 2835, 1630, 1582, 1476, 1431, 1398, 1277, 1251, 1188, 1165, 1123, 1061, 1043, 1024, 907, 878, 864, 802, 750, 714, 681, 573, 536, 509, 478, 434.

Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 °К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [16], *ShelXle* [17]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2478179); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_5\text{Sb}$
<i>M</i>	734,21
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8,41080(10)
<i>b</i> , Å	9,3964(2)
<i>c</i> , Å	19,6067(2)

Окончание табл. 1

Параметр	1
α , град	83,7850(10)
β , град	88,4990(10)
γ , град	81,8700(10)
V , Å ³	1531,86(4)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,592
μ , мм ⁻¹	1,128
Поглощение T/T_{max}	0,210 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)
$F(000)$	736,0
Размер кристалла, мм	0,719 × 0,392 × 0,128
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å / MicroMax-003 / ω -сканирование
Область сбора данных по θ , град.	2,648–30,505
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-28 \leq l \leq 28$
Измерено отражений	41617
Независимых отражений	9327
R_{int}	0,0426
Переменных уточнения	469
$GOOF$	1,035
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0215$, $wR_2 = 0,0575$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0225$, $wR_2 = 0,0579$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0,640/0,797

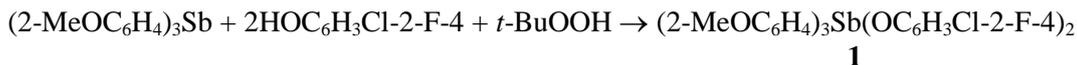
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь d , Å		Угол ω , град	
Sb(1)–O(1)	2,0686(9)	C(20)Sb(1)C(27)	109,56(5)
Sb(1)–O(2)	2,0850(10)	C(27)Sb(1)C(13)	124,53(5)
Sb(1)–C(20)	2,0973(12)	C(20)Sb(1)C(13)	125,87(5)
Sb(1)–C(27)	2,0983(12)	O(1)Sb(1)O(2)	169,00(4)
Sb(1)–C(13)	2,0996(13)	O(1)Sb(1)C(20)	89,68(5)
C(1)–O(1)	1,3377(16)	O(1)Sb(1)C(27)	86,52(4)
C(7)–O(2)	1,3228(17)	O(1)Sb(1)C(13)	91,50(4)
C(33)–O(3)	1,4238(18)	O(2)Sb(1)C(20)	96,00(5)
C(19)–O(4)	1,4226(17)	O(2)Sb(1)C(27)	82,70(4)
C(26)–O(5)	1,4193(18)	O(2)Sb(1)C(13)	92,78(5)
C(32)–O(3)	1,3630(17)	C(1)O(1)Sb(1)	130,40(8)
C(18)–O(4)	1,3615(16)	C(7)O(2)Sb(1)	134,61(9)
C(25)–O(5)	1,3622(17)		

Обсуждение результатов

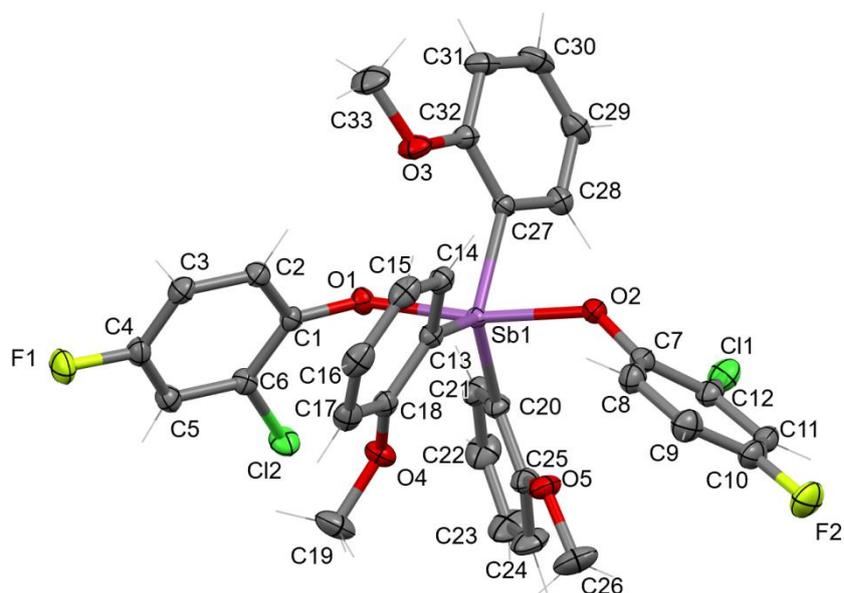
Реакционная способность трис(2-метоксифенил)сурьмы в настоящее время изучена недостаточно. Например, ее реакции окислительного присоединения с фенолами в литературе не описаны. Нами установлено, что взаимодействие 2-хлор-4-фторфенола с трис(2-метоксифенил)сурьмой в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию бис(2-хлор-4-фторфеноксид) трис(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) с выходом 46 % (после перекристаллизации из смеси бензол–октан). Для достижения гомогенности реакционной смеси в качестве растворителя был использован бензол, а не диэтиловый эфир, как обычно при проведении реакций окислительного присоединения с триарилсурьмой.



Соединение **1** было выделено в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 153°C, растворимых в ароматических углеводородах и нерастворимых в алканах. Строение соединения **1** было охарактеризовано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре наблюдались характерные полосы при 434 см⁻¹ и 536 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Sb–C и Sb–O соответственно [18]. Колебания связи C_{Ar}–O в фенолах находятся обычно при 1275–1150 см⁻¹ [19]. В спектре соединения **1** обнаружены полосы 1251 и 1277 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям связей C–O в ароксильных лигандах и арильных группах соответственно. Отметим, что в спектре *трис*(2-метоксифенил)сурьмы имеет место полоса 1269 см⁻¹. Кроме того, в спектре имеют место полосы при 1024 см⁻¹ и 1188 см⁻¹, характеризующие колебания связей C–Cl и C–F соответственно [20].

По данным РСА, в молекулах **1** атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды, в аксиальных положениях которой находятся более электроотрицательные ароксильные лиганды (см. рисунок).



Строение молекулы (2-МеОС₆Н₄)₃Сb(ОС₆Н₃Сl-2-F-4)₂
(атомы водорода не показаны)

Аксиальный угол OSbO отличается от линейного угла и составляет 169,00(4)°. Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости равны 109,56(5); 124,53(5); 125,87(5)°, а их сумма практически равна 360° (359,96(5)°). Выход атома сурьмы из экваториальной плоскости к атому O(2) характеризуются малым значением (0,024 Å), а интервал изменения углов OSbC между экваториальными и аксиальными связями составляет 82,70(4)–96,00(5)°. Экваториальные связи Sb–C [2,0686(10)–2,0973(12) Å] меньше указанных расстояний в молекулах *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (2,151(3) Å [21]). Расстояния Sb–O [2,0686(9), 2,0850(10) Å] несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,05 Å [22]). Отметим, что наблюдаемые значения Sb–O попадают в интервал изменения указанных связей в молекулах Ar₃Sb(OAr')₂, где Ar = Ph, 4-CH₃C₆H₄, 4-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, а в группах Ar' присутствуют один или два электроотрицательных заместителя [15].

Расстояния C_{Ar}–O в ароксигруппах равны 1,338(2) и 1,323(2) Å, в арильных группах (1,362(2), 1,362(2), 1,363(2) Å) несколько больше.

Арильные кольца в экваториальной плоскости имеют пропеллерную конформацию, которая считается наиболее энергетически выгодной. Так, двугранные углы между экваториальной плос-

костью [C(13)C(20)C(27)] и плоскостями [C(13)–C(18)], [C(20)–C(25)], [C(27)–C(32)] составляют 24,25; 37,77; 26,59°.

Обнаружено, что плоскость арильной группы [C(13)–C(18)] и плоскость ароксигруппы [C(1)–C(6)] составляют угол 32,43°. Наблюдаемая конформация арильных заместителей при атоме сурьмы обеспечивает возможность взаимодействия ароматических систем ($\pi \cdots \pi$ -стекинг). Согласно литературным данным, расстояние между центроидами ароматических π -систем при наличии $\pi \cdots \pi$ -стекинга варьирует в пределах 3,3–3,8 Å [23, 24], однако допускаются значения до 4 Å и более. В молекуле **1** расстояние между центрами π -систем арильного и ароксидного лигандов составляет 4,19 Å, а наименьшие расстояния $C_{Ar} \cdots C_{ArO}$ [C(1)–C(13)] равно 3,21 Å. Косвенным доказательством взаимодействия можно считать уменьшение угла C(1)O(1)Sb (130,40(8)°) по сравнению с углом C(7)O(2)Sb (134,61(9)°). Наличие $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия, вероятно, является причиной искажения экваториальных углов: углы C(13)SbC(20) и C(13)SbC(27) больше теоретического значения на ≈ 5 –6°, а угол C(20)SbC(27) меньше на ≈ 10 °.

Особенностью строения молекул **1** является присутствие внутримолекулярных контактов атомов кислорода метоксигрупп с центральным атомом (расстояния Sb–OMe составляют 3,103(2)–3,127(2) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода [25]). В молекуле трис(2-метоксифенил)сурьмы аналогичные расстояния составляют 3,054(2) Å [21].

Основными межмолекулярными взаимодействиями в кристалле **1** являются слабые водородные связи типа C–H \cdots O и C–H \cdots F, количественные характеристики которых сведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры водородных связей в структуре **1**

Атомы	D–H, Å	H \cdots A, Å	D \cdots A, Å	D–H \cdots A, град.
C(5)–H(5) \cdots O(2) ^(I)	0,94(2)	2,46(2)	3,3572(17)	158,8(17)
C(2)–H(2) \cdots O(3)	0,99(2)	2,580(19)	3,3961(17)	139,4(15)
C(26)–H(26A) \cdots F(2) ^(II)	0,97(3)	2,55(3)	3,414(2)	148(2)
C(3)–H(3) \cdots F(1) ^(III)	0,98(2)	2,61(2)	3,4939(17)	149,1(16)

Симметрично эквивалентные позиции: I) x, y+1, z; II) –x, –y+1, –z; III) –x, –y+2, –z+1.

Выводы

Окисление трис(2-метоксифенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом в присутствии 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию бис(2-хлор-4-фторфеноксида) трис(2-метоксифенил)сурьмы с выходом 46%. Атомы сурьмы в молекулах **1** имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию с ароксильными лигандами в аксиальных положениях. Особенностью строения молекулы **1** является наличие $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между ароматическими системами, расположенными в экваториальном и аксиальном положениях, что приводит к искажению экваториальных углов. Кроме того, имеют место внутримолекулярные контакты Sb–OМе.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.
2. Shu W., Liu D., Huang K. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1992. V. 2, No. 2. P. 32.
3. Hall M., Sowerby D.B. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102, No. 2. P. 628. DOI: 10.1021/ja00522a031
4. Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26, No. 1. P. 157. DOI: 10.1021/ic00248a031
5. Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26, No. 1. P. 163. DOI: 10.1021/ic00248a032
6. Пинчук А.М., Купленник З.И., Белая Ж.И. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 66, № 10. С. 2242. EDN: ZSNOQV
7. Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1273. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.049

8. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 238. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.006
9. *Schulz J., Antala J., Rezazgui D. et al.* // Inorg. Chem. 2023. V. 62, No. 34. P. 14028. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02075
10. *Murphy B.L., Maltz L.T., Gabbai F.P.* // Inorg. Chem. 2024. V. 63, No. 50. P. 23568. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03178
11. *Murphy B.L., Gabbai F.P.* // J. American Chem. Society. 2024. V. 146, No. 11. P. 7146. DOI: 10.1021/jacs.4c00202
12. *Dodonov V.A., Fedorov A.Y., Usyatinsky R.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44, No. 4. P. 730. DOI: 10.1007/BF00698512
13. *Осипов П.Е.* Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и реакции термического разложения: дис. ... канд. хим. наук. Благовещенск. 2002. 95 с.
14. *Пакулина А.П.* Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук. Благовещенск. 2006. 323 с.
15. *Ефремов А.Н.* Синтез и особенности строения производных сурьмы(V) с заместителями в арильных лигандах: дис. ... канд. хим. наук. Челябинск. 2023. 208 с.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
17. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
18. *Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem210101
19. *Преч Э.* Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 439 с.
20. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
21. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Mendeleev Communications. 2022. V. 32, No. 1. P. 109. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.035
22. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
23. *Janiak C.A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. No. 21. P. 3885. DOI: 10.1039/B003010O
24. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42, No. 24. P. 8617. DOI: 10.1039/C3DT50599E
25. *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 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: sharutinaok@susu.ru

Бянкина Мария Ринатовна – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: byankina.mari03@mail.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2025 г.

The article was submitted 12 September 2025.

РЕАКЦИЯ ОКСИДА ТРИФЕНИЛФОСФИНА С ДИХЛОРОДИЦИАНОАУРАТОМ КАЛИЯ

В.В. Шарутин¹✉, Д.П. Шевченко¹, Н.В. Сомов², М.В. Кудряшов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием в ацетонитриле дихлородицианоаурата калия с продуктом реакции бромида пропаргилтрифенилфосфония и гидроксида натрия получен аддукт трифенилфосфиноксида с дихлородицианоауратом калия $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})\cdot\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**), который был структурно охарактеризован методом РСА. Кристаллографические характеристики **1** $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OPCl}_2\text{KAu}]$, $M = 637,28$ г/моль; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 14,7417(10)$ Å, $b = 8,47968(16)$ Å, $c = 25,9453(17)$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 138,910(7)^\circ$, $V = 2131,6(6)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,986$ г/см³; $\mu = 7,436$ мм⁻¹; $F(000) = 1216,0$; обл. сбора по θ : $2,683\text{--}28,281^\circ$; $-19 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 11$, $-34 \leq l \leq 34$; всего отражений 49043; независимых отражений 4454 ($R_{\text{int}} = 0,0452$); $GOOF = 1,033$; R -фактор = 0,0194]. Из данных РСА следует, что кристаллы **1** состоят из молекул оксида трифенилфосфина ($\text{P}=\text{O}$ 1,4928(18) Å), координированным атомом кислорода на атом калия (расстояние $\text{O}\cdots\text{K}$ 2,610(2) Å). Соседние дихлородицианоауратные группы контактируют между собой через атомы хлора (расстояния $\text{Cl}\cdots\text{Au}$ 3,39(1), 3,54(1) Å). Цианогруппы анионов через атомы азота координированы с μ_4 -мостиковыми ионами калия ($\text{N}\cdots\text{K}$ 2,861(2)–2,945(2) Å), таким образом, аддукт **1** представляет собой 2D координационный полимер. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2477131; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дихлородицианоаурат калия, бромид пропаргилтрифенилфосфония, трифенилфосфиноксид, аддукт, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2026-0004 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Реакция оксида трифенилфосфина с дихлородицианоауратом калия / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, Н.В. Сомов, М.В. Кудряшов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 59–65. DOI: 10.14529/chem260107

Original article
DOI: 10.14529/chem260107

REACTION OF TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE WITH POTASSIUM DICHLORODICYANOAUATE

V.V. Sharutin¹✉, D.P. Shevchenko¹, N.V. Somov², M.V. Kudryashov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction product of propargyltriphenylphosphonium bromide and sodium hydroxide reacts with potassium dichlorodicyanoaurate in acetonitrile to yield an adduct of triphenylphosphine oxide with potassium dichlorodicyanoaurate $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})\cdot\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**), which was structurally characterized by X-ray diffraction analysis. Crystallographic characteristics of **1** $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OPCl}_2\text{KAu}]$, $M = 637.28$ g/mol; monoclinic syngony, space group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 14.7417(10)$ Å, $b = 8.47968(16)$ Å, $c = 25.9453(17)$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 138.910(7)^\circ$, $V = 2131.6(6)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.986$ g/cm³; $\mu = 7.436$ mm⁻¹; $F(000) = 1216.0$; collection area by θ : $2.683\text{--}28.281^\circ$; $-19 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 11$, $-34 \leq l \leq 34$; total reflections 49043; independent reflections 4454 ($R_{\text{int}} = 0.0452$); $GOOF = 1.033$; R -factor = 0.0194]. From the X-

© Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Сомов Н.В., Кудряшов М.В., 2026.

ray diffraction data, it follows that crystals of **1** consist of triphenylphosphine oxide molecules (P=O 1.4928(18) Å), coordinated by an oxygen atom to a potassium atom (O...K distance 2.610(2) Å). The adjacent dichlorodicyanoaurate groups are linked with each other via chlorine atoms (the Cl...Au distances Cl...Au 3.39(1), 3.54(1) Å). The cyano groups of the anions are coordinated via nitrogen atoms to the μ_4 -bridging potassium ions (N-K 2.861(2)–2.945(2) Å), thus adduct **1** is a 2D coordination polymer. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and valence angles of compound **1** is deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No. 2477131, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: potassium dichlorodicyanoaurate, propargyltriphenylphosphonium bromide, triphenylphosphine oxide, adduct, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgments: X-ray structural studies were carried out within the framework of state assignment No. FSWR-2026-0004 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Somov N.V., Kudryashov M.V. Reaction of triphenylphosphine oxide with potassium dichlorodicyanoaurate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):59–65. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260107

Введение

Интерес к синтезу элементоорганических соединений (ЭОС) во многом определяется расширяющимся потенциалом различных областей их применения в практической деятельности: в фармацевтической промышленности, в качестве биоцидов, фунгицидов, антиоксидантов, а также реагентов в тонком органическом синтезе и компонентов каталитических систем при полимеризации и др. Методы получения ЭОС хорошо известны и поэтому число органических производных элементов каждый год значительно увеличивается, причем внимание химиков-синтетиков привлекают не только классические способы синтеза, но и пионерские работы, позволившие синтезировать новые классы органических соединений, такие как, например, сэндвичевые соединения переходных металлов [1–3]. Весьма интересны реакции циклоолигомеризации координированных ацетиленов, связанные с превращениями ацетиленовых лигандов, приводящими к возникновению новых углерод–углеродных связей [4, 5] или обратимого взаимодействия катехолатов трифенилсурьмы, *o*-амидофенолятов трифенилсурьмы с молекулярным кислородом с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл [6–8]. Важным синтетическим инструментом в органической химии является реактив *Vituga*, позволяющий получать олефины из алкилиденфосфоранов и карбонилсодержащих соединений [9, 10].

О получении элементоорганических реактивов *Vituga* и их соединений с золотом сообщалось ранее в [11–13]. Так, например, нами описаны комплексы $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{R})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (R = CN [11], COOMe [12]), синтезированные из дихлородицианоаурата калия и стабилизированных илидов $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{R}$. Последние получены смешиванием водных растворов соответствующих хлоридов органилтрифенилфосфония и гидроксида натрия. В работе [14] также описаны несколько илидных и алленильных комплексов золота(I) и золота(III) (рис. 1), где в качестве исходного реагента использовались соли пропаргилтрифенилфосфония. Их депротонирование осуществлялось в присутствии Cs_2CO_3 или NaH.

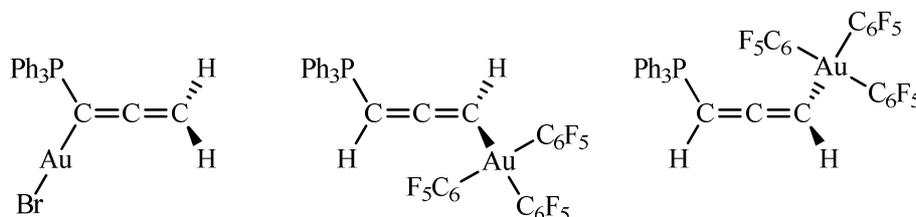


Рис. 1. Илидные и алленильные комплексы золота(I) и золота(III)

В настоящей работе последовательным взаимодействием бромида пропаргилтрифенилфосфония со щелочью и дихлородицианоауратом калия в ацетонитриле предпринята попытка получения нового комплекса золота(III) с илидным $\text{Ph}_3\text{PC}=\text{C}=\text{CH}_2$ или алленильным $\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{C}=\text{CH}$ лигандами.

Экспериментальная часть

Синтез аддукта $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})\cdot\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**).

Способ (А). К раствору 150 мг (0,39 ммоль) бромида пропаргилтрифенилфосфония в воде прибавляли 16 мг (0,40 ммоль) гидроксида натрия. Выпавший светло-желтый осадок (63 мг) промывали 5 мл воды и сушили. Порцию 42 мг осадка смешивали с 50 мг (0,14 ммоль) дихлородицианоаурата калия в ацетонитриле. Выпавший осадок фильтровали, фильтрат оставляли до испарения растворителя. Получили небольшое количество (~3 мг) зеленовато-желтых кристаллов **1** с т. пл. 190 °С. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3069, 3059, 3034, 3021, 2181, 2176, 1583, 1576, 1483, 1435, 1396, 1337, 1312, 1279, 1184, 1159, 1119, 1096, 1067, 1030, 997, 978, 762, 750, 721, 694, 542, 509, 465, 459, 440, 419.

Способ (Б). В 5 мл ацетонитрила смешивали 50 мг (0,14 ммоль) дихлородицианоаурата калия и 39 мг (0,14 ммоль) трифенилфосфиноксида. После испарения растворителя получили 83 мг зеленовато-желтых кристаллов **1** (выход 93 %). Т. пл. и ИК-спектр кристаллов, полученных способами (А) и (Б) идентичны.

ИК-спектр соединения записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 °К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [15], *ShelXle* [16]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (2477131 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{AuCl}_2\text{KN}_2\text{OP}$
<i>M</i>	637,28
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	14,7417(10)
<i>b</i> , Å	8,47968(16)
<i>c</i> , Å	25,9453(17)
α , град.	90,00
β , град.	138,910(13)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	2131,6(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,986
μ , мм ⁻¹	7,436
Поглощение <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,046 / 0,448
Учет поглощения	Аналитический [17]
<i>F</i> (000)	1216,0
Размер кристалла, мм	0,638 × 0,406 × 0,152
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , λ = 0,71073 Å / MicroMax-003 / ω -сканирование
Область сбора данных по 2 θ , град.	2,683–28,281
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 11$, $-34 \leq l \leq 34$
Измерено отражений	49043
Независимых отражений	4454
<i>R</i> _{int}	0,0452

Параметр	1
Переменных уточнения	298
<i>GOOF</i>	1,033
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0194, wR_2 = 0,0552$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-1,653 / 0,977

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , град	
K1 – O1	2,610(2)	N2 ^(II) – K1 – C2	169,81(6)
K1 – N2 ^(I)	2,861(2)	N1 ^(IV) – K1 – C1 ^(I)	172,39(6)
K1 – N2	2,8814(19)	C2 – N2 – K1 ^(III)	145,62(16)
K1 ^(II) – N1	2,9180(19)	N2 – C2 – K1	48,92(13)
K1 ^(III) – N1	2,945(2)	N2 – C2 – Au2	179,5(2)
K1 – C7 ^(I)	3,330(2)	N2 ^(II) – K1 – N1 ^(IV)	74,66(6)
K1 ^(II) – C1	3,456(2)	N2 – K1 – N1 ^(IV)	81,58(6)
K1 – C2	3,502(2)	N2 ^(II) – K1 – N1 ^(I)	82,39(6)
K1 – C6 ^(I)	3,514(3)	N2 – K1 – N1 ^(I)	118,00(6)
K1 – P1	3,8195(7)	N2 ^(II) – K1 – N2	153,38(5)
K1 – K1 ^(I)	4,3737(3)	N1 ^(I) – K1 – N1 ^(IV)	154,95(5)
K1 – K1 ^(IV)	4,3737(3)	N2 – C2 – Au2	179,5(2)
Au1 – C1	2,000(2)	C1 ^(I) – Au1 – Cl1 ^(I)	87,91(7)
Au1 – C1 ^(III)	2,000(2)	C1 – Au1 – Cl1	87,91(7)
Au1 – Cl1 ^(II)	2,2943(5)	C1 – Au1 – Cl1 ^(I)	92,09(7)
Au1 – Cl1	2,2943(5)	C1 ^(I) – Au1 – Cl1	92,09(7)
P1 – O1	1,4928(18)	C1 – Au1 – C1 ^(I)	180,0
P1 – C10	1,801(2)	Cl1 ^(I) – Au1 – Cl1	180,0
P1 – C16	1,807(2)	C2 – Au2 – Cl2	89,83(7)
P1 – C4	1,808(2)	C2 ^(V) – Au2 – Cl2 ^(V)	89,83(7)
Au2 – C2	1,997(3)	C2 ^(V) – Au2 – Cl2	90,17(7)
Au2 – C2 ^(V)	1,997(3)	C2 – Au2 – Cl2 ^(V)	90,17(7)
Au2 – Cl2	2,2996(5)	C2 – Au2 – C2 ^(V)	180,0
Au2 – Cl2 ^(V)	2,2996(5)	Cl2 – Au2 – Cl2 ^(V)	180,0
N1 – C1	1,150(3)	C15 – C10 – P1	119,80(16)
N2 – C2	1,147(3)	C11 – C10 – P1	120,64(15)

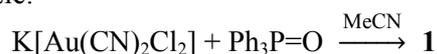
Преобразования симметрии: I) $-x+1, -y, -z+1$; II) $-x, y-1/2, -z+1/2$; III) $-x, y+1/2, -z+1/2$; IV) $x-1, -y+3/2, z+1/2$; V) $-x+1, -y+1, -z+1$; VI) $x+1, -y+3/2, z+3/2$

Обсуждение результатов

Из анализа методов синтеза элементоорганических производных следует, что использование нетривиальных реакций может приводить к получению соединений, являющихся прекурсорами более сложных молекул. Так, например, реакция пентафенилфосфора с диоксидом углерода приводит к элиминированию молекулы бензола и образованию гетероциклического соединения фосфора, в котором карбонильная группа оксафосфоланового цикла может восстанавливаться магниорганическими соединениями [18, 19].

Нами предпринята попытка осуществить синтез фосфониевого илида $\text{Ph}_3\text{PC}=\text{C}=\text{CH}_2$ (согласно [11, 12]) и его взаимодействие с дихлородицианоауратом калия. Полученный смешиванием водных растворов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{Br}$ и NaOH осадок был высушен, и его порция (из расчета $\text{Ph}_3\text{PC}=\text{C}=\text{CH}_2 : \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, как 1 : 1 мольн.) была сразу запущена в реакцию с дихлородицианоауратом калия в ацетонитриле. Однако вместо ожидаемых илидного или алленильного комплексов золота(III) из реакционной смеси в небольшом количестве были выделены кристаллы аддукта $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})\cdot\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (1). В качестве основного продукта с хорошим выходом соеди-

нение **1** синтезировано взаимодействием дихлородицианоаурата калия с трифенилфосфиноксидом (1 : 1 мольн.) в ацетонитриле.



В ИК-спектре аддукта **1** присутствуют хорошо идентифицируемые полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2181, 2176 \text{ см}^{-1}$) дихлородицианоауратного аниона, а также связей $\text{C}-\text{H}$ ($3069-3021 \text{ см}^{-1}$), $\text{P}-\text{C}$ (1435 см^{-1}) и $\text{P}=\text{O}$ (1184 см^{-1}) трифенилфосфиноксида [20, 21].

Из данных РСА следует, что кристаллы **1** состоят из катионов $[\text{K}]^+$, молекул оксида трифенилфосфина ($\text{P}=\text{O} 1,4928(18) \text{ \AA}$), координированным атомом кислорода на атом калия (расстояние $\text{O}\cdots\text{K} 2,610(2) \text{ \AA}$) и дихлородицианоауратных групп, связанных в единое целое (рис. 2). Цианогруппы через атомы азота координированы с μ_4 -мостиковыми ионами калия ($\text{N}\cdots\text{K} 2,861(2)-2,945(2) \text{ \AA}$), поэтому аддукт **1** представляет собой 2D координационный полимер.

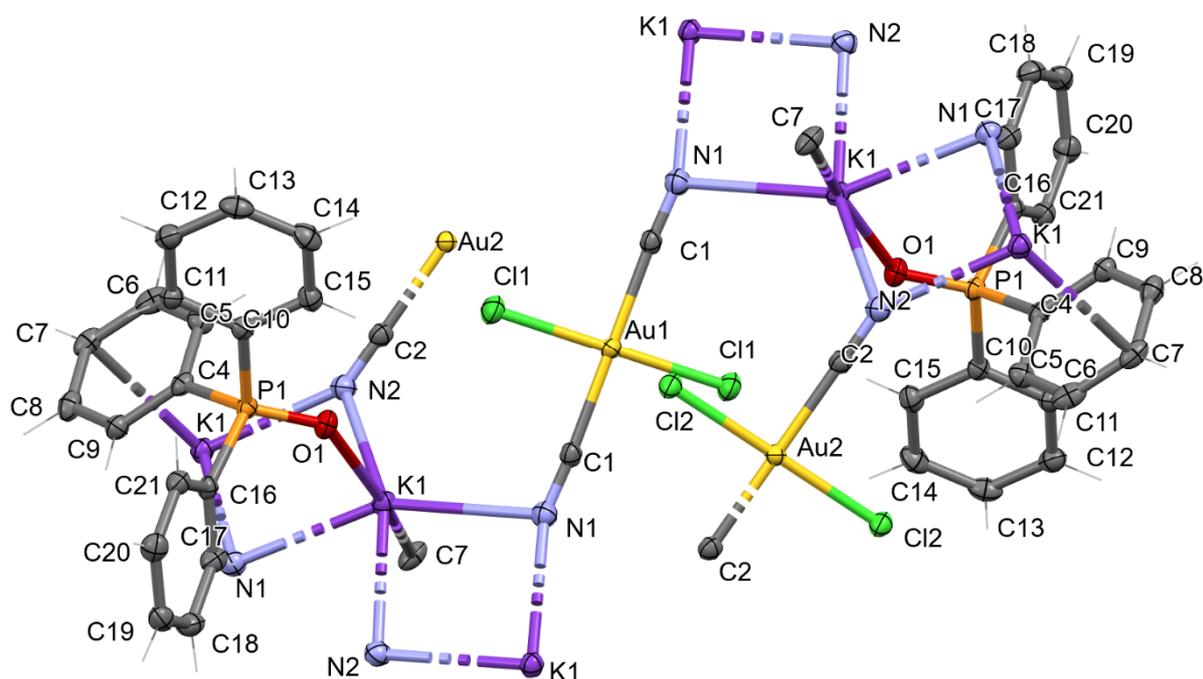


Рис. 2. Строение аддукта оксида трифенилфосфина с дихлородицианоауратом калия (**1**) (атомы водорода не приведены)

В комплексе **1** атомы фосфора и золота имеют тетраэдрическую и квадратную координацию соответственно, при этом углы CPC ($104,76(2)^\circ-108,34(3)^\circ$) незначительно отличаются от таковых в подобных солях тетраорганилфосфония [22]. Атомы золота в анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ имеют квадратную геометрию с *транс*-углами CAuC (180°) и *цис*-углами CAuCl , близкими к 90° . Расстояния $\text{Au}-\text{C}$ ($1,997(3), 2,000(2) \text{ \AA}$) несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и *sp*-гибридизованного углерода ($2,05 \text{ \AA}$). Длины связей $\text{Au}-\text{Cl}$ ($2,2943(5), 2,2996(5) \text{ \AA}$) также меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и хлора ($2,38 \text{ \AA}$ [23]). Значения *цис*-углов CAuCl и *транс*-углов CAuC и ClAuCl составляют $87,91(7)^\circ-90,17(7)^\circ$ и 180° , что свидетельствует о близкой к идеальной квадратной координации атома золота. Расстояния $\text{Cl}(2)\cdots\text{Au}(1)$ и $\text{Cl}(1)\cdots\text{Au}(2)$ между соседними дихлородицианоауратными анионами равны $3,39(1)$ и $3,54(1) \text{ \AA}$ соответственно. С учетом сопоставимого значения суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и золота ($3,41 \text{ \AA}$ [24, 25]), координационный полиэдр атома $\text{Au}(1)$ можно рассматривать как искаженный *псевдо*-октаэдр.

Выводы

Продуктом реакции трифенилфосфиноксида с дихлородицианоуратом калия в ацетонитриле является их аддукт 2D координационно-полимерного строения $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})\cdot\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, чья полимерная структура обусловлена μ_4 -мостиковыми ионами калия, координированными с дихлородицианоуратными анионами.

Список источников

1. *Hein F.* // Chem. Ber. 1919. V. 52, No. 1. P. 195. DOI: 10.1002/cber.19190520126
2. *Kealy T.J., Pauson P.L.* // Nature. 1951. V. 168. P. 1039. DOI: 10.1038/1681039b0
3. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С.* Именные реакции в химии элементоорганических соединений: справочник. Челябинск: ЮУрГУ, 2025. 420 с.
4. *Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е. и др.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182, № 1. С. 112. EDN: XDARFJ
5. *Пасынский А.А., Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н. и др.* // Изв. АН СССР, серия хим. 1969. № 1. С. 183. EDN: ZZZMJM
6. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44, No. 18. P. 2767. DOI: 10.1002/anie.200462503
7. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Грунова Е.В. и др.* // Докл. АН. 2005. Т. 405, № 2. С. 199. EDN: HSFTXH
8. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12, No. 14. P. 3916. DOI: 10.1002/chem.200501534
9. *Wittig G., Geissler G.* // Ann. 1953. V. 580, No. 1. P. 44. DOI: 10.1002/jlac.19535800107
10. *Wittig G., Schollkopf U.* // Chem. Ber. 1954. V. 87, No. 9. P. 1318. DOI: 10.1002/cber.19540870919
11. *Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др.* // Корд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
12. *Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
13. *Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24, No. 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600
14. *Johnson A., Laguna A., Gimeno M.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, No. 37. P. 12812. DOI: 10.1021/ja5055675
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
16. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
17. *Clark R.C., Reid J.S.* // Acta Cryst. 1995. V. 51, No. 6. P. 887. DOI: 10.1107/S0108767395007367
18. *Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325. EDN: ZSMQSC
19. *Шарутин В.В.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60, № 6. С. 1265. EDN: ZSNOTG
20. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
21. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
22. Cambridge Crystallographic Data Center, 2024.
23. *Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. No 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. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, No. 3. P. 441. DOI: 10.1021/j100785a001

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.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральского государственного университета, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

*Статья поступила в редакцию 30 октября 2025 г.
The article was submitted 30 October 2025.*

**УЛЕТУЧИВАНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, ОБРАЗОВАННОЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ КОМПАКТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ
СВС-СИСТЕМЫ БОР – ТИТАН**

**В.И. Зюбанова, О.В. Титова, Л.П. Кочегарова, А.В. Ершов, В.Н. Борисов,
Ю.Г. Смирнов, О.В. Лысенко, Е.В. Седов**

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия
✉ evsedov@vniitf.ru

Аннотация. В основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лежит явление горения компактированной смеси реагентов (бор и титан) в твёрдой фазе – твёрдо-пламенное горение. Горение компактированной смеси инициируется, как правило, локальным импульсным подведением тепловой энергии к объекту (касание накаливаемым телом, электродуговой разряд, поток лучистой энергии и др.), далее горение распространяется и поддерживается за счёт тепла экзотермической химической реакции. При инициировании СВС-системы бор – титан, были зафиксированы случаи невоспламенения (снижение чувствительности к поджигу), связанные с наличием на поверхности компактированного образца кристаллов ортоборной кислоты (H_3BO_3), которые увеличивают время задержки зажигания. Целью данной работы являлось исследование процесса улетучивания борной кислоты, образованной на поверхности образцов компактированной СВС-системы бор – титан.

В статье представлены результаты исследования поверхностного слоя компактированной СВС-системы бор – титан методами оптической, электронной микроскопии, ИК-Фурье спектральным анализом. По результатам исследований показано, что на поверхности образца СВС-системы бор – титан в процессе хранения в нормальных климатических условиях образуется некоторое количество метаборной кислоты (HBO_2). Микрокристаллы метаборной кислоты, присутствующие в поверхностном слое образца СВС-системы бор – титан, вероятно, являются зародышами (центрами роста) относительно крупных кристаллов ортоборной кислоты. На основании проведенных исследований была отработана технология дегидратации кристаллов борной кислоты, расположенных на поверхности компактированного образца СВС-системы бор – титан, что позволило восстановить чувствительность СВС-системы бор – титан к воспламенению посредством локального импульсного подведения тепловой энергии.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, титан, аморфный бор, ортоборная кислота, дегидратация, оптическая и электронная микроскопия, ИК-Фурье спектральный анализ

Для цитирования: Улетучивание борной кислоты, образованной на поверхности компактированных образцов СВС-системы бор – титан / В.И. Зюбанова, О.В. Титова, Л.П. Кочегарова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 66–74. DOI: 10.14529/chem260108

VOLATILIZATION OF BORIC ACID FORMED ON THE SURFACE OF COMPACTED SAMPLES OF THE BORON–TITANIUM SHS-SYSTEM

V.I. Zyubanova, O.V. Titova, L.P. Kochegarova, A.V. Ershov, V.N. Borisov,
Yu.G. Smirnov, O.V. Lysenko, E.V. Sedov[✉]

Federal State Unitary Enterprise “Russian Federal Nuclear Center – All-Russia Research
Institute of Technical Physics named after Academician E.I. Zababakhin”, Snezhinsk, Russia
[✉]evsedov@vniitf.ru

Abstract. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is based on solid-flaming combustion of a compacted mixture (boron and titanium) in the solid phase.

Compacted mixture combustion is generally initiated by local pulsed heat supply to the object (glowing solid contact, electric arc, radiant energy flow, etc.), further combustion propagates and is supported by exothermic chemical reaction heat. In some cases the absence of ignition was observed in the initiation of the boron–titanium SHS-system (deterioration of sensitivity to ignition). This phenomenon is caused by the presence of boric acid crystals on the compacted sample surface. The boric acid crystals significantly increase the ignition delay time. The aim of the present research is the investigation of boric acid volatilization process on the boron–titanium compacted SHS sample surface.

Boron–titanium compacted SHS sample surface has been analyzed by optical and electron microscopy and by infrared spectrometry. The analysis results show that some amount of meta boric acid (HBO_2) is formed on the boron–titanium compacted SHS sample surface under normal climatic storage conditions.

Microcrystals of meta boric acid (HBO_2) present in the surface layer of boron–titanium compacted SHS samples, probably are nuclei (growth centers) of relatively large boric acid (HBO_3) crystals. We have developed the volatilization technology of boric acid crystals on the boron–titanium compacted SHS sample surface. This technology has allowed recovering sensitivity of boron–titanium SHS-system to ignition by means of local pulsed heat supply.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium, amorphous boron, boric acid, dehydration, optical microscopy, electron microscopy, infrared spectrometry

For citation: Zyubanova V.I., Titova O.V., Kochegarova L.P., Ershov A.V., Borisov V.N., Smirnov Yu.G., Lysenko O.V., Sedov E.V. Volatilization of boric acid formed on the surface of compacted samples of the boron–titanium SHS-system. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):66–74. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260108

Введение

В основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лежит явление горения компактированной смеси реагентов (В и Тi) в твёрдой фазе – твёрдопламенное горение. Горение компактированной смеси инициируется, как правило, локальным импульсным подведением тепловой энергии к объекту (касание накалившимся телом, электродуговой разряд, поток лучистой энергии и др.), далее горение распространяется и поддерживается за счёт тепла экзотермической химической реакции [1–4]. При инициировании СВС-системы бор – титан, были зафиксированы случаи невоспламенения (снижение чувствительности к поджигу), связанные с наличием на поверхности компактированного образца кристаллов борной кислоты, которые увеличивают время задержки зажигания.

СВС-система бор – титан представляет собой механическую смесь порошкообразных титана и бора аморфного, которую перед инициированием предварительно компактируют, как правило, методом одноосного прессования. Взаимодействие титана с бором аморфным происходит по типу безгазового СВС с промежуточным расплавленным слоем, при котором в волне горения появляется жидкая фаза, а продукт образуется в твёрдом состоянии. Для компактированных образцов СВС-систем (например, система Ti+2B) в процессе горения происходит разрыхление и значительное увеличение длины образца в ~ 1,7 раза. Данный эффект объясняется выделением газооб-

разных примесей (водорода, окиси бора, борной кислоты) в волне горения, температура в которой превышает температуры плавления реагентов (В и Ti) [1, 5].

В процессе иницирования СВС воспламенение бора существенно замедляется из-за наличия оксидного слоя на поверхности его частиц [6–8], в том числе и из-за борной кислоты, которая выполняет функцию энергетической ловушки. Помимо изменения размера и пористости образца, газифицирующие примеси могут приводить к нестационарному режиму горения и к необходимости затратить большее количество энергии для иницирования – всё это оказывает негативное влияние на стабильность конечного результата СВС-синтеза: будь то передача теплового импульса или изготовление изделий прямым методом [1, 9].

Наличие прозрачных кристаллов борной кислоты на поверхности компактированного образца СВС-системы бор – титан объясняется химическими свойствами бора аморфного. По мнению авторов [10, 11] аморфный бор медленно окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, образуя B_2O_3 . Частичная окисленность поверхности частиц даже самых чистых образцов аморфного бора обуславливает его значительную гидрофильность. Бор образует с кислородом соединения разной степени окисленности [12–14], однако наиболее распространёнными из них является B_2O_3 и соответствующие ему кислоты. B_2O_3 – гигроскопическое вещество, при гидролизе которого на воздухе первоначально образуется HBO_2 , при дальнейшем гидролизе HBO_2 переходит в H_3BO_3 по реакции [15, 16]:



H_3BO_3 – летучая слабая неорганическая кислота, существует в виде бесцветных, белых шестигранных пластинок – чешуек. Даже из концентрированных растворов, равновесных с твёрдой HBO_2 , улетучивание происходит в форме H_3BO_3 . Чрезвычайно низкая летучесть HBO_2 и B_2O_3 объясняется координационной ненасыщенностью в мономолекулярном состоянии [17, 18].

При нагревании до 50 °С H_3BO_3 не теряет воду, но уже при температуре 70–100 °С по разным источникам [19, 20] заметно обезвоживается, причём образуется HBO_2 . Конечным продуктом обезвоживания H_3BO_3 при температуре не менее 230 °С является B_2O_3 . Температура плавления H_3BO_3 с разложением равна 169 °С.

В работе [21] исследованы термические превращения H_3BO_3 при нагревании её в вакууме. Отмечено, что термообработка смеси порошков H_3BO_3 с борным ангидридом приводит к образованию β - HBO_2 , а при термообработке порошка H_3BO_3 образуется смесь α - и β - HBO_2 , которые неустойчивы при хранении и в присутствии паров воды обратно переходят в H_3BO_3 . При хранении H_3BO_3 сама поглощает и прочно удерживает за счёт водородных связей небольшое количество воды, однако это является обратимым процессом.

Цель данной работы – исследование процесса и выбор режимов улетучивания H_3BO_3 с поверхности компактированных образцов СВС-системы бор – титан.

Экспериментальная часть

Для изготовления образцов СВС-системы бор – титан использовали порошок титана и бор аморфный марки Б-99А. Дегазация бора аморфного перед приготовлением СВС-системы бор – титан была подробно описана нами в [22]. Далее подготовленный бор аморфный и титан в состоянии поставки смешивали и запрессовывали, получая образцы цилиндрической формы. В процессе хранения (до 7 суток) в нормальных климатических условиях (н.к.у.) на поверхности образцов появлялись прозрачные кристаллы, которые исследовали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Химический элементный состав кристаллов определён методом локального рентгеноспектрального микроанализа.

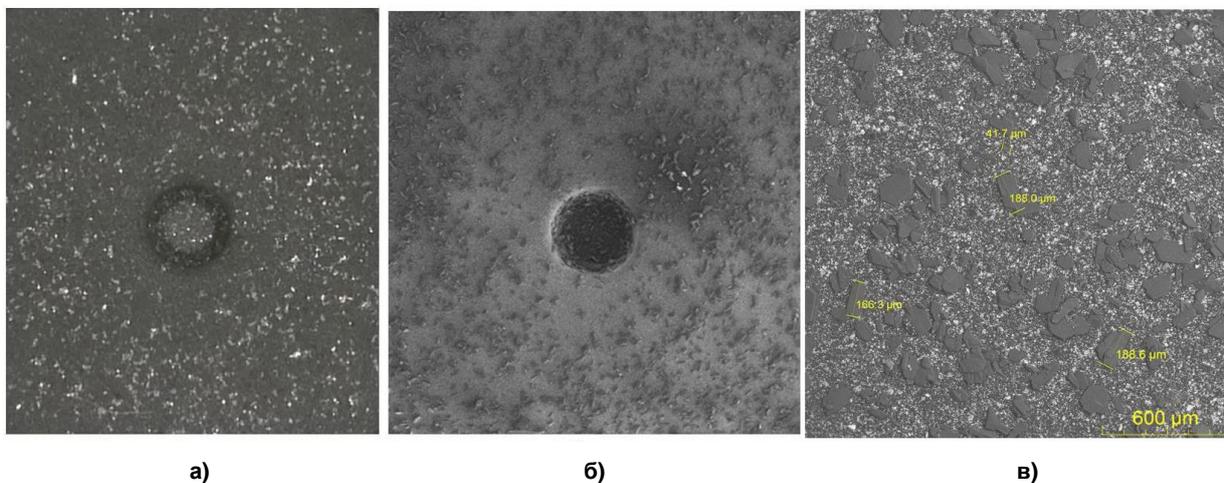
Исследование химического состава и структуры поверхностного слоя образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре с приставками нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в рабочем диапазоне волновых чисел (4000–800) cm^{-1} и диффузного отражения (ДО) в рабочем диапазоне волновых чисел (4000–650) cm^{-1} .

Процесс дегидратации H_3BO_3 проводили при температурах от 80 до 250 °С в сушильном вакуумном шкафу при остаточном давлении не выше 1,17 кПа, время выдержки – 3 и 10 ч. Определяли изменение массы с помощью аналитических весов, изменение внешнего вида образцов (наличие кристаллов) фиксировали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов.

Обсуждение результатов

Поверхностный слой образца СВС-системы бор – титан

Снимки поверхностного слоя образца СВС-системы бор – титан, полученные на оптическом и сканирующем электронном микроскопах, приведены на рис. 1.



а) б) в)

**Рис. 1. Снимки поверхностного слоя образца СВС-системы бор – титан:
а – оптический снимок, б – снимок во вторичных электронах, в – снимок в отражённых электронах**

На снимках видно, что поверхность образца покрыта прозрачными кристаллами, которые равномерно распределены по всей поверхности (рис. 1а, б). Размер кристаллов составляет от 40 до 200 мкм (рис. 1в).

Химический элементный анализ показал, что в состав кристаллов входят бор и кислород (рис. 2, спектр 75). В спектре с поверхности образца, свободного от кристаллов, регистрируются линии, принадлежащие бору и титану (рис. 2, спектр 76).

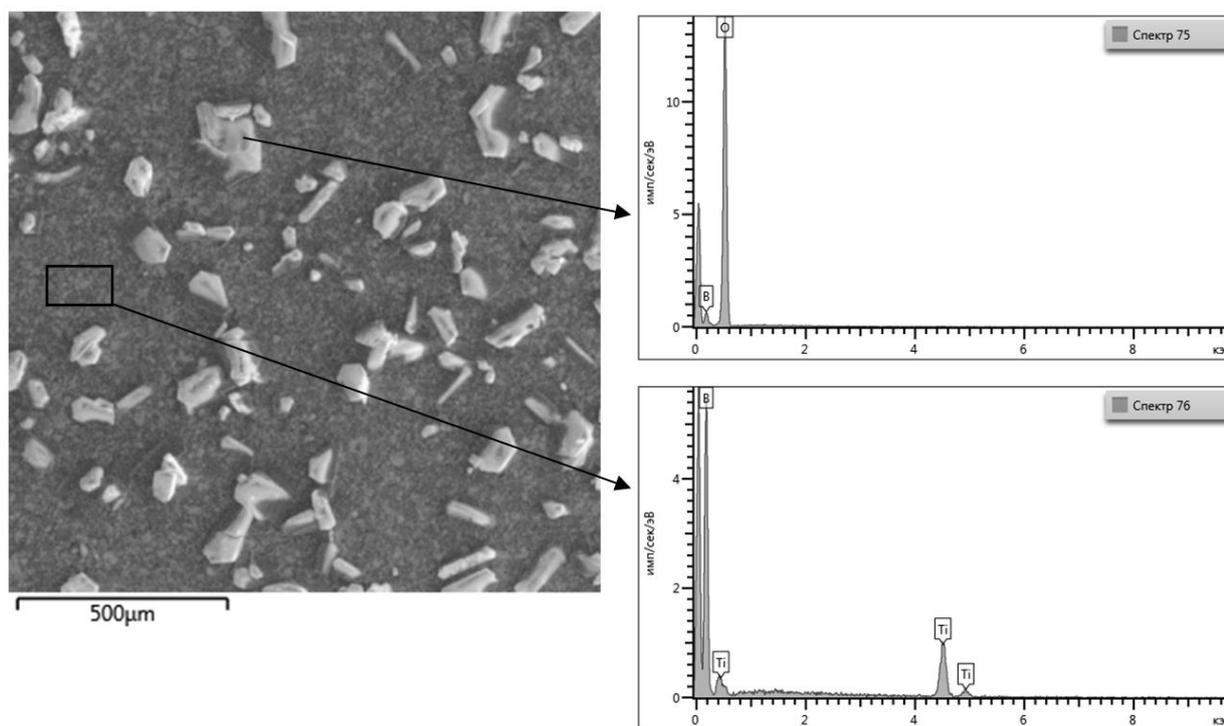


Рис. 2. Снимок во вторичных электронах поверхности образца СВС-системы бор – титан и рентгеновские спектры с различных участков анализа

На рис. 3 приведен снимок во вторичных электронах образца после локального удаления поверхностного слоя СВС-системы бор – титан. Видно, что прозрачные кристаллы присутствуют только на поверхности образца.

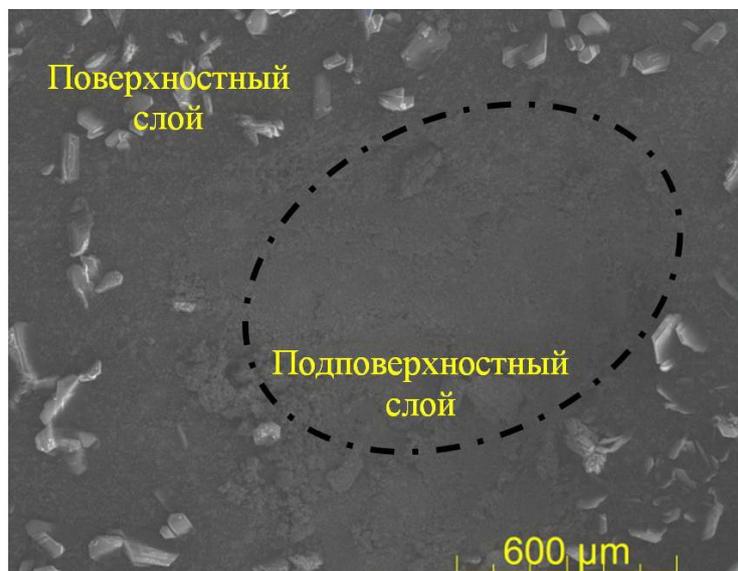


Рис. 3. Снимок во вторичных электронах поверхности образца СВС-системы бор – титан

Результаты ИК-Фурье спектрального анализа прозрачных кристаллов, обнаруженных на поверхности образцов СВС-системы бор – титан, представлены на рис. 4. В спектре НПВО прозрачных кристаллов, отобранных с поверхности образца СВС-системы бор-титан (рис. 4, кривая 1), присутствует набор полос поглощения, см^{-1} : 880, 1190, 1410, 3200, характерных для колебаний связей групп оксидных форм бора и борной кислоты (В-О, В-ОН) [23–25]. Аналогичный набор полос поглощения присутствует в спектрах борного ангидрида B_2O_3 (рис. 4, кривая 2), который в н.к.у. сорбирует влагу и образует на своей поверхности соединения с химическими связями В-ОН, колебания которых характерны для полосы поглощения 3200 см^{-1} , с дальнейшим образованием HBO_2 и H_3BO_3 [10].

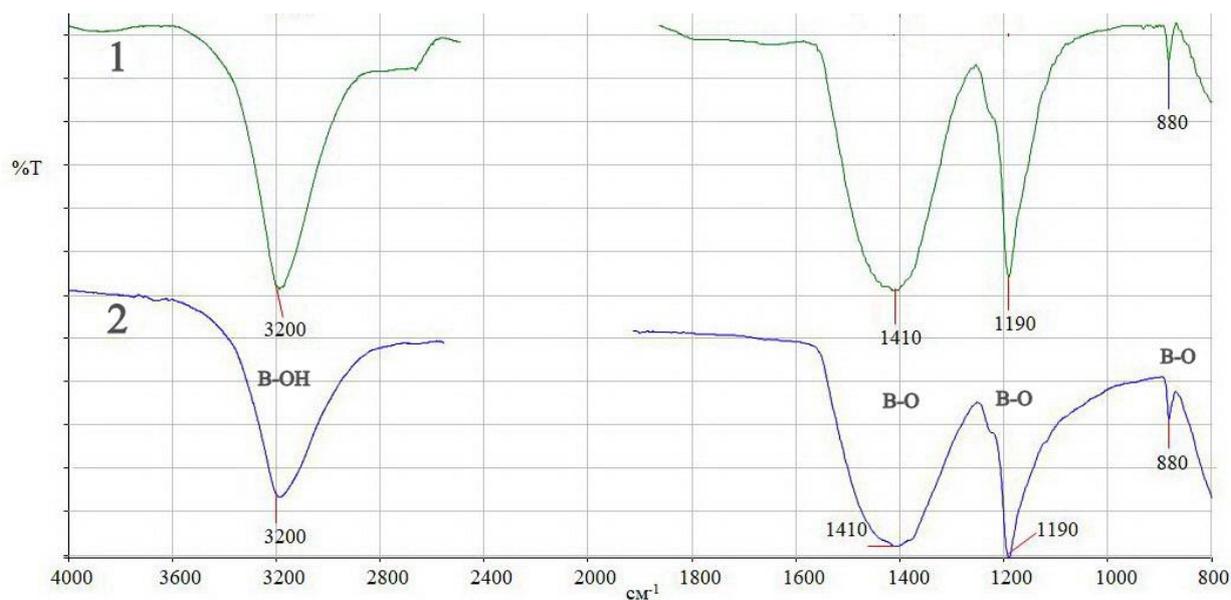


Рис. 4. Спектры НПВО: 1 – прозрачные кристаллы, взятые с поверхностного слоя образца СВС-системы бор – титан; 2 – борный ангидрид (B_2O_3) осч ТУ 6-09-3558-78 (образец сравнения)

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что наблюдаемые прозрачные кристаллы – это смесь кислот HBO_2 и H_3BO_3 . Микрокристаллы HBO_2 , присутствующие на поверхностном слое образцов, вероятно, являются зародышами (центрами роста) относительно крупных кристаллов H_3BO_3 , которые образуются и растут вследствие поглощения паров воды из окружающей среды. Спектральные линии борного ангидрида и HBO_2 наблюдаются и в боре аморфном (рис. 5), что указывает на присутствие борного ангидрида и HBO_2 в боре аморфном в качестве примеси. Это подтверждает тот факт, что кристаллы борной кислоты H_3BO_3 появляются на поверхности уже запрессованного образца СВС-системы бор – титан.

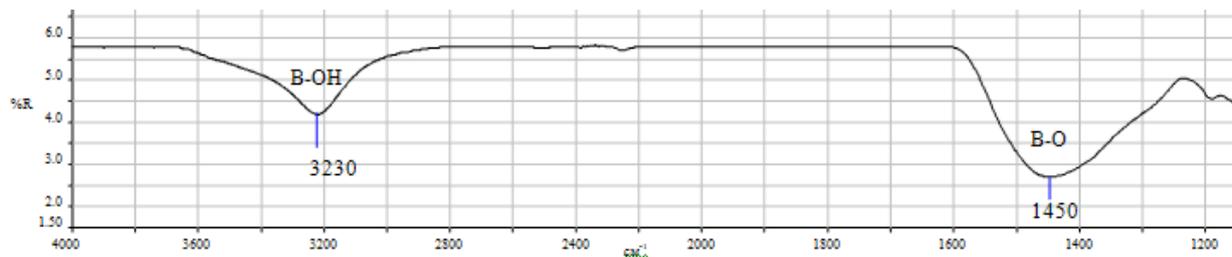


Рис. 5. Спектры ДО образца бора аморфного после дегазации непосредственно перед приготовлением СВС-системы бор – титан

Улетучивание ортоборной кислоты

Для выбора режима дегидратации с целью улетучивания кристаллов смеси кислот HBO_2 и H_3BO_3 на поверхности образцов СВС-системы бор – титан было проведено исследование по определению убыли массы H_3BO_3 при разных температурах.

Результаты наблюдения за изменением массы образцов H_3BO_3 , хч ГОСТ 9656-75, после дегидратации приведены на рис. 6.

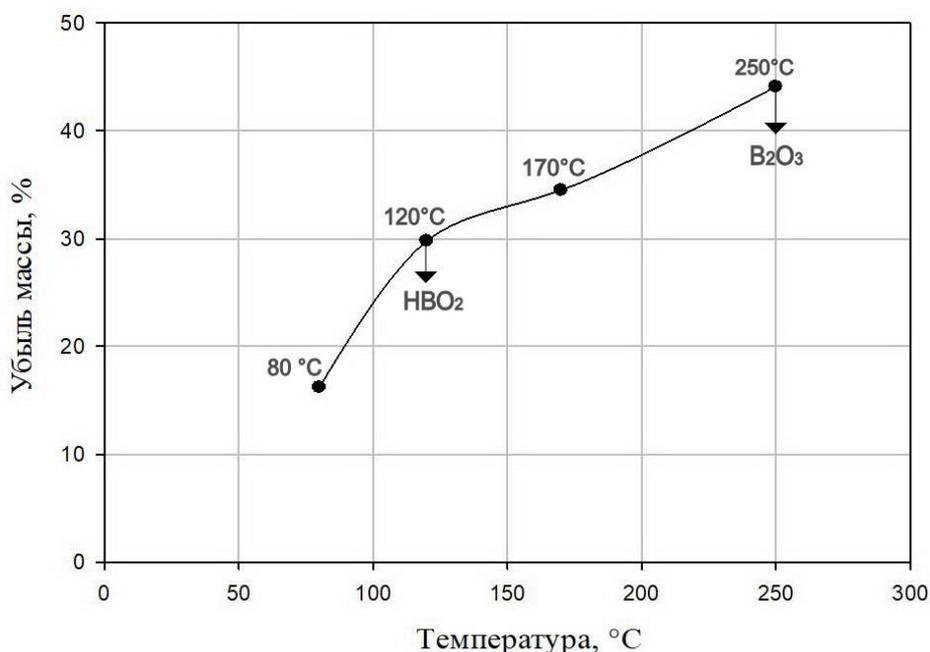


Рис. 6. Изменение массы образцов ортоборной кислоты H_3BO_3 , хч ГОСТ 9656-75, после дегидратации в течение 3 часов

Убыль массы образцов ортоборной кислоты H_3BO_3 , хч ГОСТ 9656-75, в процессе дегидратации при остаточном давлении 1,17 кПа в течение 3 часов происходит интенсивнее с увеличением температуры. В процессе выдержки H_3BO_3 при температуре 80 °C происходит убыль массы образца на 16,2 %; 120 °C – 29,8 %; 170 °C – 34,5 % и 250 °C – 44,1 % соответственно. Показано, что

все опробованные режимы улетучивания H_3BO_3 имеют эффект, однако 3 часов для взятых навесок (~ 10 г) H_3BO_3 недостаточно.

Дегидратация образцов СВС-системы бор – титан

Режимы дегидратации образцов СВС-системы бор – титан (температуру и длительность выдержки) выбирали с учётом химических свойств титана и на основе экстраполяции данных изменения массы ортоборной кислоты.

Дегидратацию образцов СВС-системы бор – титан проводили в сушильном вакуумном шкафу при температуре 120 °С и остаточном давлении 1,17 кПа в течение 10 часов. Выбор температуры обусловлен химическими свойствами частиц титана, так как при температуре выше 125 °С скорость окклюзии водорода титаном возрастает [26]. Наличие и размер кристаллов фиксировали на снимках, сделанных с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Снимки представлены на рис. 7б, где отчетливо видно, что прозрачные кристаллы смеси кислот HBO_2 и H_3BO_3 на поверхности образца СВС-системы бор – титан отсутствуют.

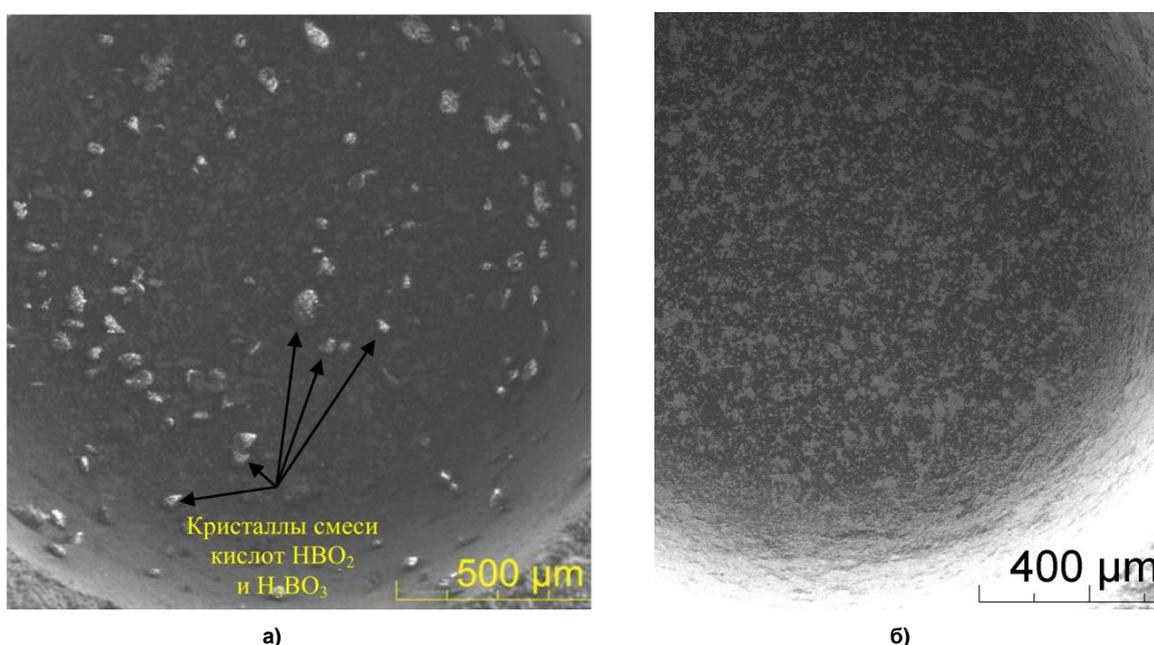


Рис. 7. Снимки поверхности образца СВС-системы бор – титан а) до дегидратации, б) после дегидратации в течение 10 ч

В спектре ДО образца поверхностного слоя СВС-системы бор – титан (после 10-часовой дегидратации) (рис. 8), присутствует набор полос поглощения, см^{-1} : 825, 1100, 1410, 3220, характерных для колебаний связей групп оксидных форм бора (B-O, B-OH) (рис. 4, кривая 2) и гидроксильных групп B-OH в следовых количествах [10, 23–25].

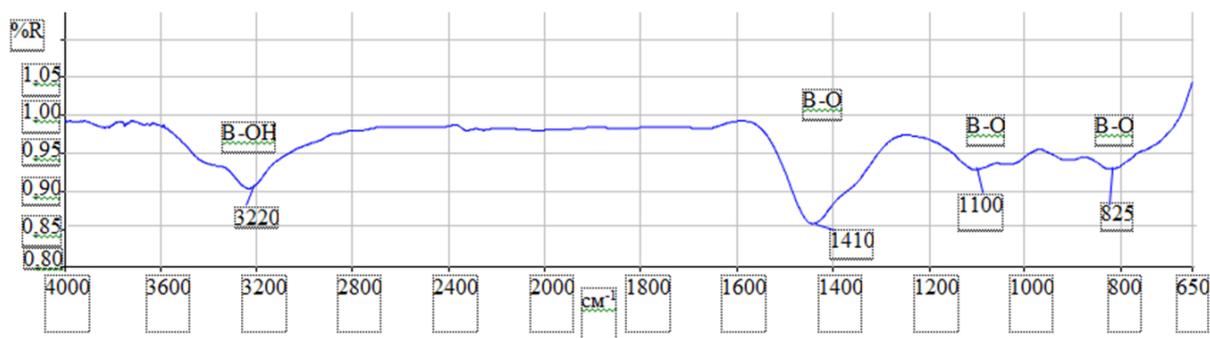


Рис. 8. Спектр ДО поверхностного слоя образца СВС-системы бор – титан после 10-часовой дегидратации

Эффективность выбранного режима улетучивания ортоборной кислоты H_3BO_3 с поверхности компактированных образцов СВС-системы бор – титан подтверждали на 10 образцах посредством оценки их чувствительности к поджигу. По результатам инициирования все 10 образцов СВС-системы бор – титан воспламенились, затухание СВС не наблюдалось.

Заключение

По результатам экспериментов отмечено, что на поверхности компактированных образцов СВС-системы бор – титан в процессе хранения в н.к.у. образуется некоторое количество HBO_2 . Микрорекристаллы HBO_2 , присутствующие на поверхностном слое образцов, вероятно, являются зародышами (центрами роста) относительно крупных кристаллов H_3BO_3 , которые образуются и растут вследствие поглощения паров воды из окружающей среды.

В ходе дегидратации при температуре 120 °С в течение 10 часов происходит улетучивание борной кислоты с поверхности образцов, что подтверждается снимками с электронного микроскопа и ИК-спектрами.

Данная технология рекомендована для применения в н.к.у. при приготовлении СВС-систем бор – титан, а также для восстановления исходных свойств СВС-систем бор – титан после длительного хранения. Применение технологии предварительной дегидратации образцов позволяет повысить стабильность протекания процесса инициирования СВС-системы.

Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие в проведении исследований: С.Н. Киселёву, А.С. Серикову, В.А. Куликову, Н.В. Морозовой.

Список источников

1. Мерджанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.
2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
3. Kostin S.V., Strunina A.G. // Combustion, explosion, and shock waves. V. 15, No. 5. 1979. P. 569. DOI: 10.1007/bf00740585.
4. Струнина А.Г., Ермаков В.И., Костин С.В. и др. // ФГФ. 1981. № 4. С. 3.
5. Ponomarev M.A., Sapronov Y.A. // Combustion, explosion, and shock waves. 2010. V. 46, No. 6. P. 100. DOI: 10.1007/s10573-010-0093-6.
6. Ao W., Zhou J. H., Yang W. J. et al. // Combustion, explosion, and shock waves. 2014. V. 50, No. 6. P. 47. EDN: SYTSCN.
7. Lebedeva E.A., Astaf'eva S.A., Istomina T.S. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16, No. 2. P. 24. DOI: 10.1134/S1990793122010109.
8. Сафанеев Д.З., Кашипов Л.Я., Григорьев Ю.М. // ФГВ. 1981. № 2. С. 109.
9. Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2015. 256 с.
10. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Хигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: АН УССР, 1960. 590 с.
11. Марковский Л.Я., Твердовский И.П., Мазур З.Н. Труды конференции по химии бора и его соединений. М. 1958. С. 90.
12. Pivkina A.N., Muravyev N.V., Monogarov K.A. et al. // Combustion, explosion, and shock waves. 2018. V. 54, No. 4. P. 73. DOI: 10.1134/S0010508218040093.
13. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Кузнецов Н.М. // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 6. С. 14.
14. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Кузнецов Н.М. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 12. С. 21.
15. Zenkov V.S. // Powder Metall. Met. Ceram. 2006. V. 45, No. 5/6. P. 79. DOI: 10.1007/S11106-006-0076-Z.
16. Григорьев А.И., Григорьева И.Д., Сигимов В.И. // ФГВ. 1976. № 1. С. 52.
17. Реми Г. Курс неорганической химии: в 2 т.: пер. с нем. М.: Мир, Т. 1. 1963. 920 с.
18. Григорьев А.И., Сигимов В.И., Григорьев И.Д. // ФГВ. 1974. № 4. С. 539.
19. Кнунянц И.Л. и др. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, Т. 1: А–Е. 1961. 1262 с.

20. Кириллов П.Л., Юрьев Ю.С., Бобков В.П. Справочник по теплогидравлическим расчётам (Ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы). М.: Энергоатомиздат, 1990. 360 с.
21. Григоровская В.А., Шашкин Д.П., Западинский Б.И. // Химическая физика. 2009. V. 28, No. 8. P. 72.
22. В.Н. Борисов, В.И. Зюбанова и др. // Атомный проект. 2017. № 26. С. 30.
23. Кросс А. Введение в инфракрасную спектроскопию. М.: Изд. иностр. литер. 1961. 109 с.
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 2006. 438 с.
25. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
26. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Metallurgizdat, 1959, 256 с.

Зюбанова Валентина Игоревна – научный сотрудник, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: ZyuVal@yandex.ru

Титова Ольга Васильевна – научный сотрудник, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: smachnajaolga@rambler.ru

Кочегарова Людмила Петровна – начальник группы, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: lkotch@mail.ru

Ершов Александр Викторович – инженер-исследователь 1 категории, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: suslik20007@mail.ru

Борисов Виктор Николаевич – доктор технических наук, заместитель начальника технологического отделения по НИР и ОКР, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: bvn@vniitf.ru

Смирнов Юрий Геннадьевич – заместитель начальника технологического отделения, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: yu.smirnov@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

Седов Евгений Владимирович – кандидат технических наук, начальник отдела, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия. E-mail: evsedov@vniitf.ru

*Статья поступила в редакцию 5 ноября 2025 г.
The article was submitted 5 November 2025.*

Органическая химия

Organic chemistry

Обзорная статья
УДК 547.874.1+ 547.874.15
DOI: 10.14529/chem260109

СИНТЕЗ 1,3,5-ТРИАЗИНТИОНОВ(ОНОВ) И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

А.В. Головина, А.В. Рыбакова✉

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

Аннотация. Настоящий обзор посвящён различным производным 1,3,5-триазинов и 1,3,5-триазинтионов. Наиболее полно рассмотрены вопросы синтетических подходов к синтезу *симм*-триазинов(тионов) и их *O*-(*S*-)производных, а также возможности их практического применения. В настоящее время 1,3,5-триазины(тионы) и их производные находят широкое применение в различных областях: в сельском хозяйстве, промышленности, фармацевтическом производстве, в органическом синтезе, а также в производстве высокопористых ковалентных триазиновых каркасов с различными свойствами. В связи с высоким интересом к данным гетероциклическим системам, обусловленным высокой биологической активностью и широким применением соединений с 1,3,5-триазиновым каркасом, нами проведён поиск, анализ и систематизация имеющихся литературных данных с 1952 по 2025 год, в том числе патентных документов.

Ключевые слова: 1,3,5-триазин-оны, 1,3,5-триазин-тионы, 2,4,6-тризамещённые-1,3,5-триазины, мочевины, тиомочевина, гуанидины, амидины

Для цитирования: Головина А.В., Рыбакова А.В. Синтез 1,3,5-триазинтионов(онов) и возможность их практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 75–136. DOI: 10.14529/chem260109

Review article
DOI: 10.14529/chem260109

SYNTHESIS OF 1,3,5-TRIAZINETHIONES(ONES) AND THEIR POTENTIAL FOR PRACTICAL APPLICATION

A.V. Golovina, A.V. Rybakova✉

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

Abstract. The present review deals with various derivatives of 1,3,5-triazinones and 1,3,5-triazinethiones. The review provides comprehensive discussion of synthetic approaches to the synthesis of *s*-triazinones(thiones) and their *O*-(*S*-)derivatives, as well as the potential for their practical application. Currently, 1,3,5-triazinones(thiones) and their derivatives are widely used in various fields: agriculture, industry, pharmaceutical production, organic synthesis, and production of highly porous covalent triazine frameworks with various properties. Due to the strong interest in these heterocyclic systems, driven by their high biological activity and widespread use of compounds with the 1,3,5-triazine framework, we have searched, analyzed, and systematized available literature sources from 1952 to 2025, including patent documents.

Keywords: 1,3,5-triazinones, 1,3,5-triazinethiones, 2,4,6-trisubstituted 1,3,5-triazines, urea, thiourea, guanidines, amidines

For citation: Golovina A.V., Rybakova A.V. Synthesis of 1,3,5-triazinethiones(ones) and their potential for practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):75–136. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260109

© Головина А.В., Рыбакова А.В., 2026.

Введение

1,3,5-Триазины (*симм*-триазины или симметричные триазины) наиболее хорошо изучены, их первые представители были получены и описаны ещё в первой половине XIX века: так, в 1829 г. Фридрих Вёлер пиролизом мочевины синтезировал циануровую кислоту (1,3,5-тригидроксисимм-триазин).

Симм-Триазины с одной или несколькими оксо- или тио-группами у атомов углерода представляют собой *симм*-триазиноны и *симм*- триазинтионы соответственно.

Многие производные *симм*-триазинона(тиона) нашли применение в качестве гербицидов и пестицидов. В частности гексазинон (3-циклогексил-6-(диметиламино)-1-метил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион, рис. 1) и прочие его аналоги-гербициды являются крупнотоннажными продуктами, производимыми на предприятиях и используемыми в сельском хозяйстве в ряде стран. При этом данный гербицид был подробно исследован на изменение его концентрации в почве, воде и тканях растений. Так, после его внесения осуществляли контроль за скоростью его рассеивания и выщелачивания из почвы на меньшую глубину [1]. Известно, что риск загрязнения грунтовых вод в результате быстрого выщелачивания высокорастворимых пестицидов можно минимизировать путем применения пестицида, адсорбированного на матрице или носителе, что ограничивает количество пестицида, немедленно доступного для нежелательных потерь. Аналогичный подход к адсорбации был применен и для гексазинона [2].

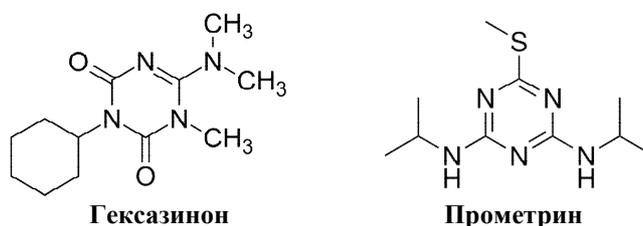


Рис. 1. Гербициды 1,3,5-триазинового ряда

Широкое использование *симм*-триазинов в качестве пестицидов началось ещё с середины 1950-х годов. Один из производных 1,3,5-триазинтиона – прометрин (6-метилсульфанил-2-*N*,4-*N*-ди(пропан-2-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин, см. рис. 1) – начали применять в 1964 г. в США. В настоящее время работы по поиску аналогичных по строению, но более эффективных и селективных пестицидов, фунгицидов, инсектицидов и гербицидов по-прежнему ведутся.

Некоторые 1,3,5-триазиноны также важны в качестве фармацевтических препаратов и заявлены в качестве антибактериальных и противоопухолевых агентов. Примером последнего могут служить 5-азациитидин (международное непатентованное название) или 4-амино-1- β -D-рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он (рис. 2) и его 2'(3')-фторсодержащие аналоги [3].

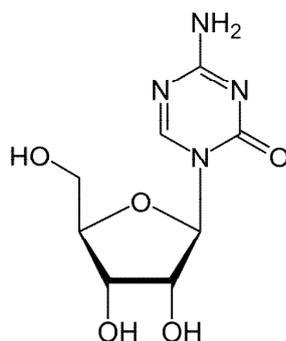


Рис. 2. Структура 5-азациитидина (4-амино-1- β -D-рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-она)

Кроме того, соединения, содержащие в своей структуре скелет 3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1*H*)-она, продемонстрировали интересные свойства в предварительном исследовании на нейропротекторную и нейрогенную активность и отсутствие нейротоксичности в клеточных анализах [4].

Важным стоматологическим материалом является 6-(N-(4-винилбензил)пропиламино)-1,3,5-триазин-2,4-дитион (рис. 3), применяемым в качестве адгезивного мономера [5–8]. Представленные в работах [5, 6] результаты приводят к выводу, что для данного мономера существуют некоторые специфические взаимодействия между его атомами серы и поверхностью Au с образованием химических связей, которые эффективны для улучшения прочности связи между драгоценными металлами для зубов и смолой.

Толтразурил (1-метил-3-[3-метил-4-[4-(трифторметилсульфанил)фенокси]фенил]-1,3,5-триазин-2,4,6-трион, рис. 4) – ветеринарный препарат, используемый при борьбе с патологиями, вызываемыми простейшими паразитами [9, 10].

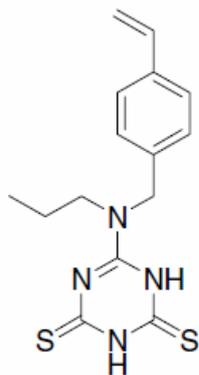


Рис. 3. Структура 6-(N-(4-винилбензил)пропиламино)-1,3,5-триазин-2,4-дитиона

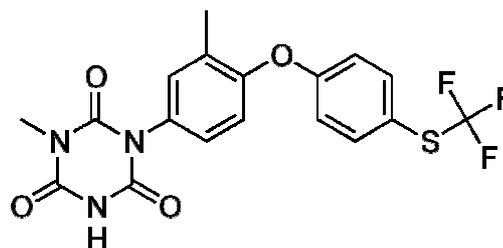


Рис. 4. Структура толтразурила (1-метил-3-[3-метил-4-[4-(трифторметилсульфанил)фенокси]фенил]-1,3,5-триазин-2,4,6-триона)

Стоит отметить и способность производных *s*-триазинонов(тионов) к полимеризации, некоторые стратегии синтеза С3-симметричных полимерных материалов, содержащих триазиновые ядра, и их биомедицинское применение отражены в обзоре [11]. Новый функционализированный мезопористый полимер был синтезирован посредством радикальной полимеризации 2,4,6-триаллилокси-1,3,5-триазина (ТАТ) в водной среде в присутствии анионного поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия) [12] (схема 1).

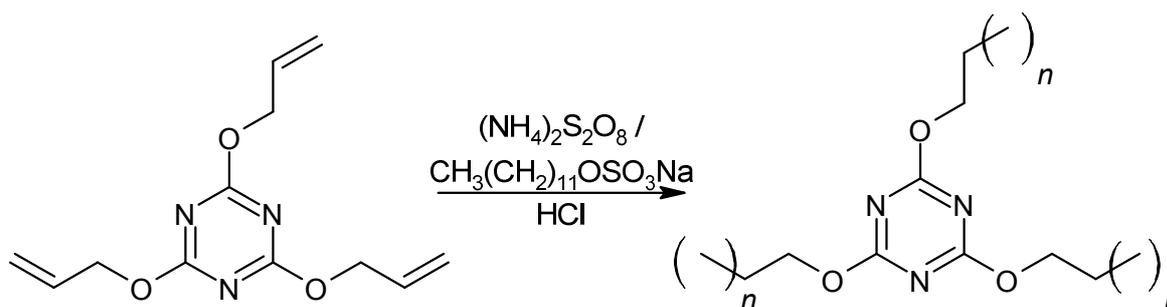


Схема 1. Полимеризация 2,4,6-триаллилокси-1,3,5-триазина

Получаемые на основе 1,3,5-триазина полимеры находят широкое применение в химии. Например, при использовании двухстадийного гидротермального метода и тритиоциануровой кислоты (ТТСА), 2,4,6-тригидразино-1,3,5-триазина (ТНТ) и Fe_3O_4 в качестве исходных материалов, был синтезирован сферический магнитный адсорбционный полимер (ТТСА/ТНТ@ Fe_3O_4) (рис. 5) для эффективного удаления Cr(VI) из сточных вод. В оптимальных условиях адсорбции максимальная адсорбционная емкость ТТСА/ТНТ@ Fe_3O_4 по Cr(VI) может достигать $1340 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Примечательно, что эффективность удаления может приближаться к 98,9 % даже при более низкой концентрации $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ Cr(VI). Для реальных сточных вод, содержащих Cr(VI), концентрация Cr(VI) была снижена с $25,8$ до $0,4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что на 20 % ниже действующего стандарта сброса в промышленность [13].

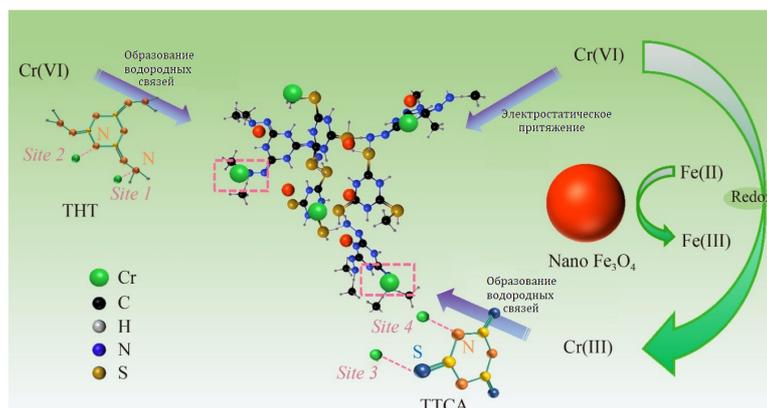


Рис. 5. Полимер ТТСА/ТНТ@Fe₃O₄

Также производные *симм*-триазина, содержащие в своей структуре полимерные звенья могут быть использованы в качестве сквенджера (вещество, добавляемое в смесь для удаления или дезактивации примесей и нежелательных продуктов реакции). Одним их таких примеров является полиэтиленгликоль-дихлортриазин (PEG-DCT), который использовался в качестве растворимого электрофильного поглотителя. Он был получен по реакции MeO-PEG-OH (Mw = 5000) с 5 эквивалентами 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина в хлороформе в присутствии N,N-диизопропилэтиламина (DIPEA). PEG-DCT добавляли в конце реакции для полного удаления нуклеофильных реагентов или побочных продуктов. Растворимый полимер связывал спирты, тиолы, трифенилфосфин и трифенилфосфиноксид (схема 2) [14].

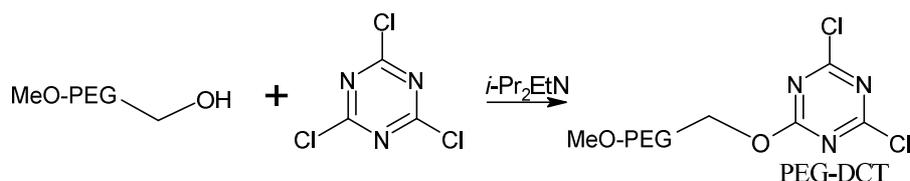


Схема 2. Получение полиэтиленгликоль-дихлортриазина

Пористые углеродные композиты с привитыми дисульфидными полимерами выступают в качестве сорбентов для удаления тяжелых металлов из ливневых стоков. Процессы модификации поверхности проводились в четыре этапа: окисление гранулированного активированного угля (ГАУ, GAC), ацилхлорирование, присоединение линейного тиола и прививка дисульфидной связи полимера к поверхности подложки. Последний этап осуществляли действием сильного окислителя, содержащего избыточное количество йода и йодида калия, на смесь обработанного цистеамином ГАУ в 150 мл раствора гидроксида натрия с 3 ммоль тритиоциануровой кислоты, в следствие чего был получен поверхностно-модифицированный композит (DiS-AC) (схема 3). Характеристика материала показала, что полимер был успешно привит и выращен на поверхности углеродного субстрата. Коэффициент распределения связывания Cd²⁺ составил 89·10³ л/кг при концентрации раствора 0,35 мг/л, что заметно выше, чем средство к сорбции Cd²⁺, наблюдаемое у обычных сорбентов [15].

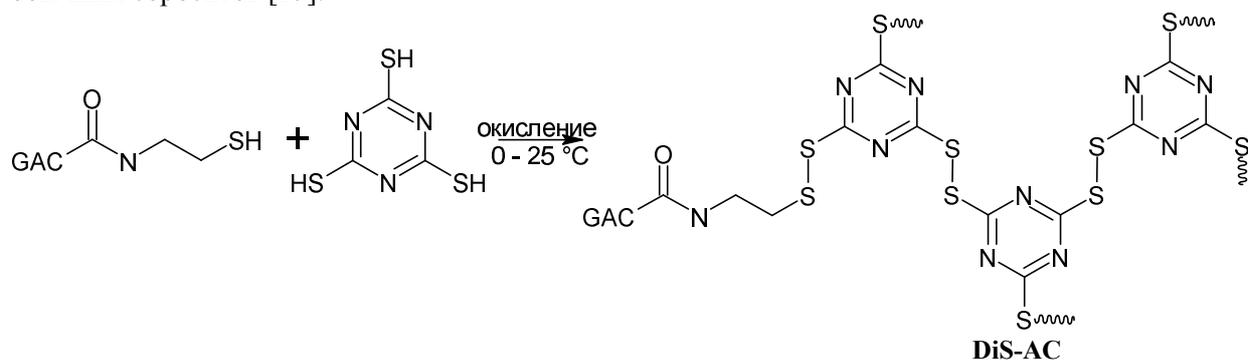


Схема 3. Синтез сорбентов для удаления тяжелых металлов из ливневых стоков

Предложены и сконструированы ковалентные триазиновые каркасы с тритиоциануровой кислотой (ТТС-СТФ) для эффективного извлечения драгоценных металлов (рис. 6). Как и ожидалось, предлагаемые ТТС-СТФ обеспечивают сверхвысокую поглощающую способность 3365 мг/г для Au(III) и 1125 мг/г для Pt(IV) при облучении светом. Важно отметить, что ТТС-СТФ также способны избирательно и эффективно извлекать золото из продуктов выщелачивания вычислительного блока, обеспечивая эффективность извлечения 99 % [16].

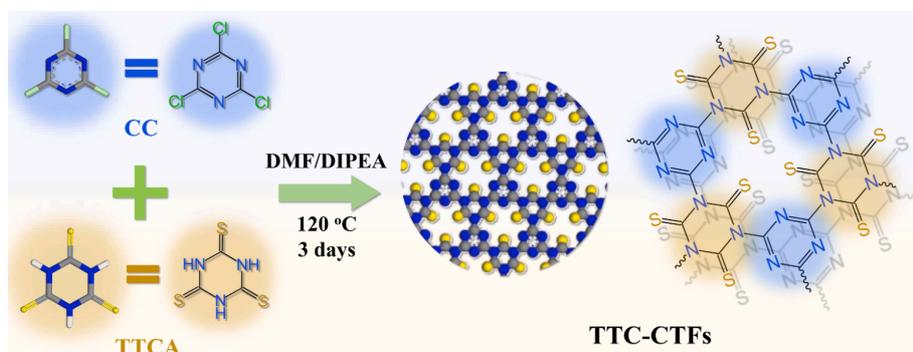


Рис. 6. КТК для извлечения драгоценных металлов из электронных отходов [16]

Таким образом, различные производные 1,3,5-триазинов и 1,3,5-триазинтионов нашли применение во многих различных областях – это и сельское хозяйство, и промышленность, а также фармацевтическое производство. В связи с чем интерес к их дальнейшему изучению очевидно заключается в том, что 1,3,5-триазины(тионы) являются перспективными компонентами для их функционализации. С точки зрения поиска последующих научно-практических решений по исследованию обсуждаемых гетероциклических систем представляется актуальным и необходимым иметь научную базу об их синтезе и свойствах.

В настоящее время нам удалось найти ряд обзорных статей, посвященных 1,3,5-триазином. Например, 1,3,5-триазины нашли широкое применение в качестве строительных блоков для создания олигомеров, важных для супрамолекулярной химии, химической биологии и полимерной науки, что легло в основу обзора [17] «Супрамолекулярная химия монодисперсных 1,3,5-триазиновых олигомеров». Получаемые на основе *симм*-триазина пористые ковалентные триазиновые каркасы [18] потенциально применимы для адсорбции CO₂ [19], для создания фото- и электрокатализаторов [20,21], катодных материалов для аккумуляторов, не относящихся к литий-ионным [22] и в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [23]. Также имеются обзоры о синтезе дендримеров [24] и антипиренов [25], о достижениях в области фотокатализаторов на основе полигептазинимида/политриазинимида [26] и свойствах материалов на основе три-*s*-триазинов (графитоподобного нитрида углерода) [27]. Кроме того в литературе представлены синтетические и фармакологические разработки гибридного *s*-триазинового фрагмента [28], разработки терапевтических средств против рака молочной железы [29] и краткий обзор эффективности *s*-триазинов в борьбе с раком молочной железы [30]. В прочих обзорах отражены общие сведения о синтезе и применении производных имидазолов, триазинов и изатинов и доступных лекарственных препаратов на их основе [31], возможности применения 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазинов и их производных в органическом синтезе [32]. В обзоре [33] обобщены и систематизированы опубликованные данные о нитропроизводных 1,3,5-триазинов, которые представляют особый интерес как высокоэнергетические соединения, особое внимание уделяется их взрывчатым свойствам. В другом обзоре [34] рассматриваются иммунохимические методы анализа гербицидов группы *симм*-1,3,5-триазинов, в том числе возможности их применения для определения *симм*-1,3,5-триазинов в различных объектах (вода, почва, продукты питания и др.). Более ранние обзорные статьи посвящены синтезу триалкил(арил-, гетарил)- [35], триамино-, триалкил(арил)окси-, тригалоген-1,3,5-триазинов [36], синтезу и свойствам кремний-, германий-, олово- и свинецсодержащих *симм*-триазинов [37] и реакциям 1,3,5-триазинов с нуклеофилами [38]. Возможности синтеза 1,3,5-триазин-2-онов, 2,4-дионон, 2,4,6-трионон, а также 1,3,5-триазинтионов кратко представлены в работе 1996 г. [39], в обзоре 2004 года изложены основные подходы к сборке *симм*-триазинового цикла и его функционализации [40], однако более поздних

и более подробных аналогичных обзорных статей, посвящённых способам синтеза *симм*-триазинов(тионов) и возможности их практического применения, нам найти не удалось. В связи с чем систематизация имеющихся в настоящий момент литературных данных и составление на их основе аналитического обзора о синтезе и свойствах 1,3,5-триазинов(тионов) на наш взгляд является актуальным.

1. Синтез 1,3,5-триазинов, 1,3,5-триазинтионов и их производных

Несмотря на то, что 1,3,5-триазины являются одним из старейших известных классов органических молекул, в настоящее время существуют некоторые проблемы при их практическом получении, связанные с выделением продукта из реакционной смеси, получением побочных соединений и улучшением выхода целевого продукта.

Среди общеизвестных способов синтеза 1,3,5-триазинов(тионов) и их производных можно выделить несколько подходов в зависимости от используемых субстратов:

- Синтез из галоген замещенных 1,3,5-триазинов;
- Синтез на основе мочевины, тиомочевины и их производных;
- Синтезы на основе амидинов;
- Синтезы на основе производных гуанидина;
- Синтезы на основе изо(тио)цианатов
- Синтезы на основе нитрилов и их производных

1.1. Синтез из галоген замещенных 1,3,5-триазинов

Одним из способов синтеза некоторых производных *s*-триазина является синтез из дешевого, легкодоступного хлорида циануровой кислоты, то есть из 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина (**1**). Последний гидролизруется водой в присутствии гидроксида натрия с получением 1,3,5-триазин-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-триона (**2**). Кроме того, имеются данные о достаточно большом разнообразии превращений 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина **1** в различные 1,3,5-триазины(трионы) **2** и их *O*-производные (**3–6**) (схема 4) [41].

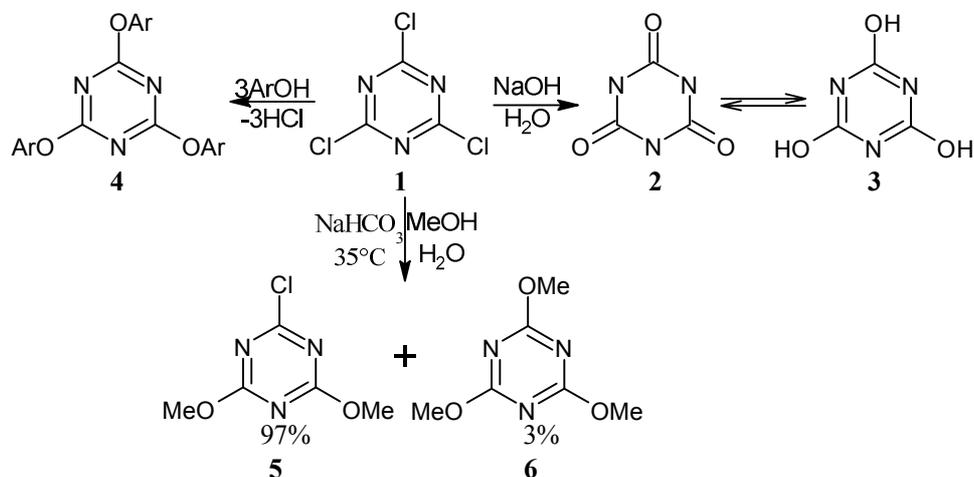


Схема 4. Получение 1,3,5-триазинов(трионов) и их *O*-производных

Взаимодействие хлорида циануровой кислоты **1** с фенолами приводит к образованию 2,4,6-*трис*(арилокси)-*s*-триазинов **4** (схема 5), реакция протекает в присутствии основания (Na или NaOH) в различных растворителях, таких как: ацетон, этанол, 1,4-диоксан, ДМФА/ДМСО [42].

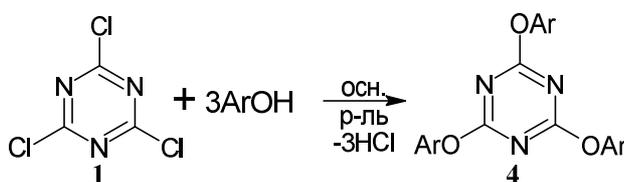


Схема 5. Синтез 2,4,6-трис(арилокси)-*s*-триазинов

Гидролиз ряда 2,4,6-трис(арилокси)-s-триазинов **4** с использованием палладия на углероде позволил наряду с 1,3,5-триазинотрионом **2** получить соответствующие арены с превосходными выходами (схема 6). При этом электронный характер заместителей не влияет на скорость гидролиза, а вот увеличение размера заместителей замедляет реакцию [43].

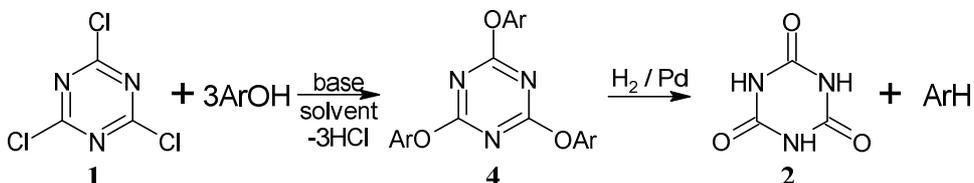


Схема 6. Получение триазинтриона и аренов

Разработан однореакторный синтез для быстрой функционализации 1,3,5-триазинового ядра без необходимости выделения промежуточных соединений. Путь начинается с легкодоступного 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина **1**, на первой стадии замещение атома хлора арилокси-группой протекает при пониженной температуре ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) для повышения селективности, дальнейшее последовательное замещение арилокси-, ариламино- или арилтиогруппами протекает при комнатной температуре (схема 7), что обеспечивает доступ к молекулам с тремя различными заместителями этого типа (**7**) с хорошими выходами [44].

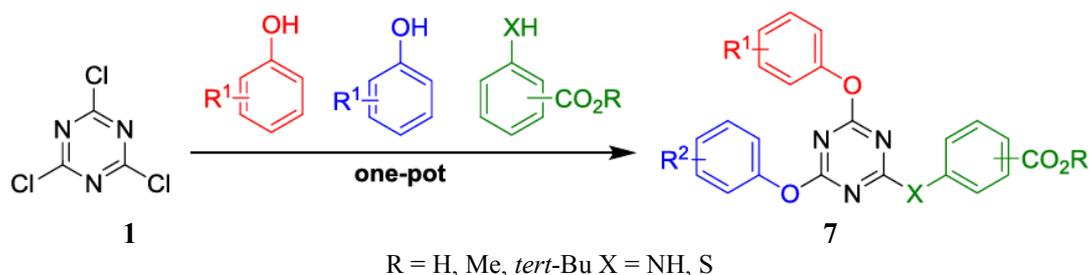
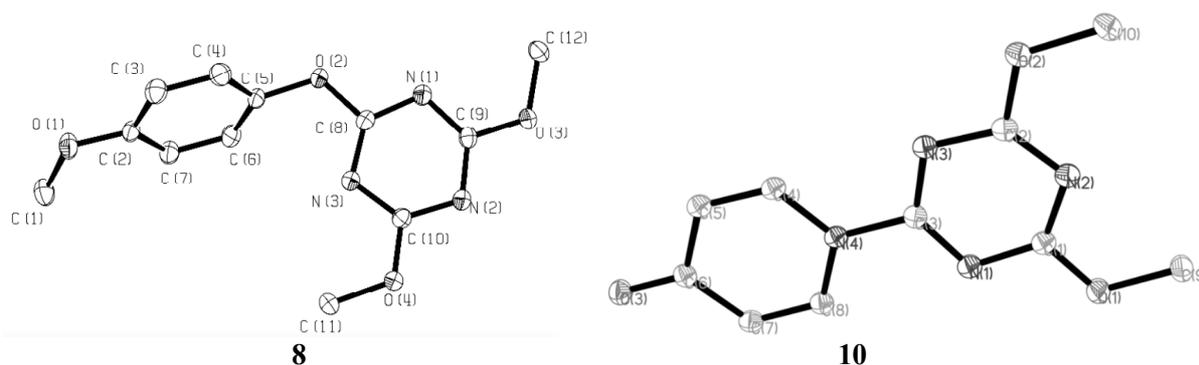


Схема 7. Однореакторный синтез тризамещённых триазинов

Было показано [45], что 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин **5** может использоваться для активации фенольных соединений в реакции Сузуки-Мияуры для получения биариллов. В трёхэтапном синтезе исходный 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина **1** переводят в соединение **5**, которое затем реагирует с фенолами с образованием 2-арилокси-4,6-диметокси-1,3,5-триазина (**8**), строение одного из полученных соединений **8** было установлено методом РСА (рис. 7).

Рис. 7. Строение соединений **9** и **11** установленное методом РСА

При последующем действии арилборной кислоты в присутствии $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ в качестве катализатора происходит образование биариллов, а триазиновая компонента переходит в 2-гидрокси-4,6-диметокси-1,3,5-триазин (**9**) (схема 8).



Схема 8. Реакция кросс-сочетания Сузуки – Мияура

В случае 4-гидроксипиридина реакция с 2-хлорид-4,6-диметокси-1,3,5-триазином **5** не привела к образованию соответствующего эфира 4-пиридинил-О-DMT, и был выделен неожиданный изомер – N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-ил)-пиридин-4-он (**10**), структура которого была установлена методом РСА (см. рис. 7) [45].

Позднее был разработан прямой вариант реакции, в котором происходит активация сразу трёх моль производных фенола через образование 2,4,6-трис(арилокси)-1,3,5-триазина **4** [46]. Также было показано, что при использовании 1,3,5-трис(*n*-толилокси)бензола (**11**) вместо 2,4,6-трис(*n*-толилокси)-1,3,5-триазина (**12**) продукт не был получен (схема 9). Этот эксперимент проясняет, что *орто*-атом азота в структуре **1** играет важную роль в активации связи С–О [46].

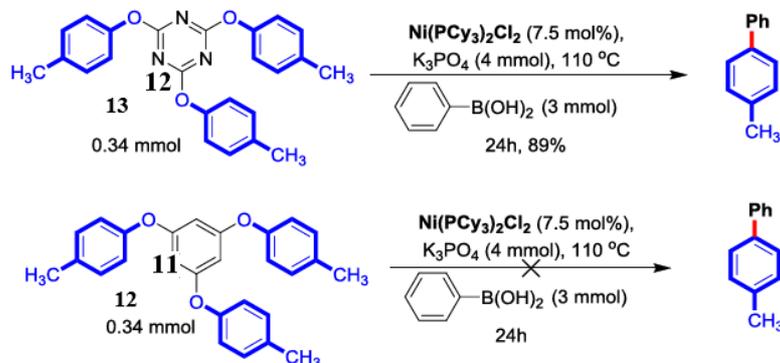


Схема 9. Прямая реакция кросс-сочетания

Схожим образом 2,4,6-Трихлор-1,3,5-триазин **1** может быть использован в качестве эффективного и мягкого реагента для прямого никель-катализируемого аминирования фенолов. В данном случае *in situ* генерируемый арильный электрофил С–О (Ar–O–ТХТ) реагирует с желаемым амином с образованием соответствующего ариламина (рис. 8) [47].

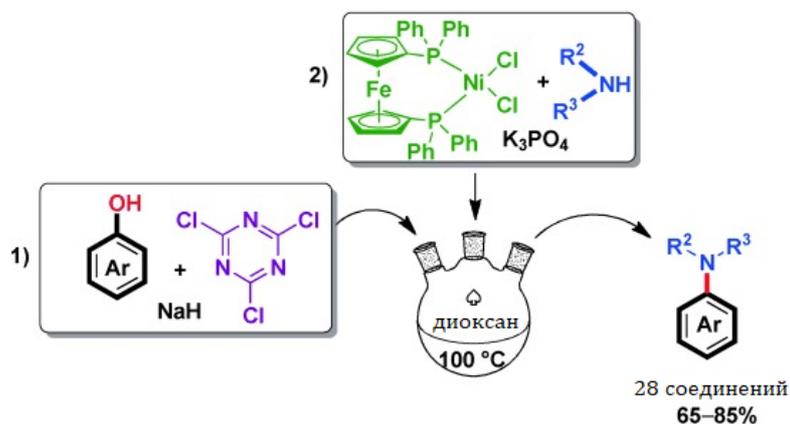


Рис. 8. Синтез ариламинов в присутствии ТСТ

Другое производное 1,3,5-триазина – 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтоксид)-[1,3,5]триазин (ТгТ-ФЕТ, **13**), полученное из трихлортриазина – может служить эффективным фторирующим агентом (например, спиртов) превращаясь при этом в 1,3,5-триазин-2,4,6-трион **2** [48]. Данная процедура является привлекательной альтернативой для синтеза фторированных компонентов, которые содержатся в различных биологически активных молекулах. Кроме того, предложенный фторирующий агент является нетоксичным (схема 10).

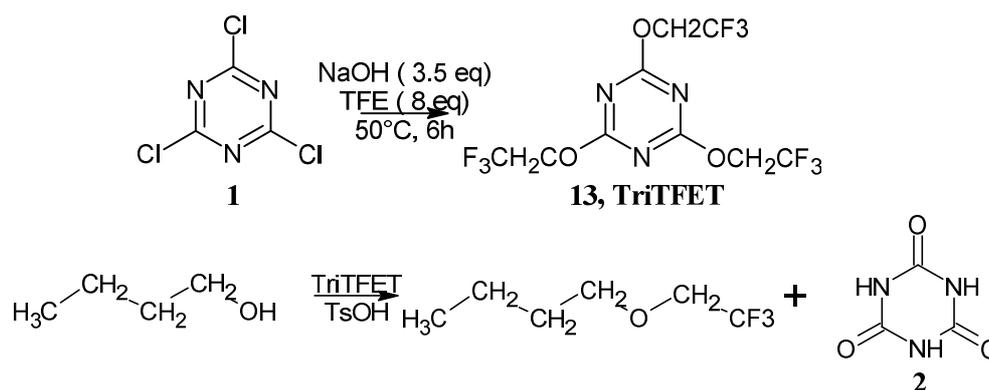


Схема 10. Получение 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтоксид)-[1,3,5]триазина и его применение

О-пропаргильные производные 1,3,5-триазин-2,4,6-триона (**14**) также могут быть получены по реакции трихлор-1,3,5-триазина **1** с пропаргильным спиртом, тогда как для получения S-пропаргильных производных (**15**) исходят из 1,3,5-триазин-2,4,6-третиола (**16**) и пропаргилбромида (схема 11) [49, 50].

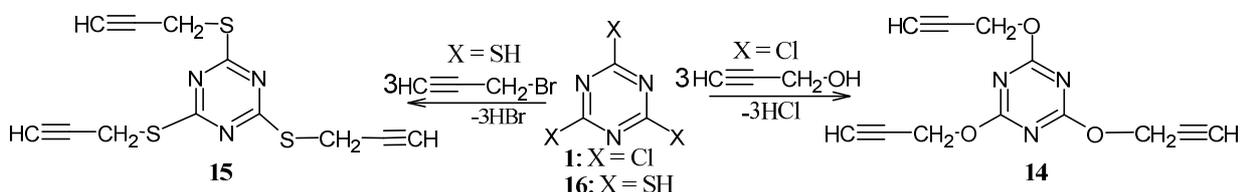


Схема 11. Получение O-(S)-пропаргильных производных 1,3,5-триазина

Проведение подобных превращений трихлор-1,3,5-триазина с различными спиртами и аминами может быть осуществлено и при микроволновом облучении, что способствует увеличению выходов соответствующих тризамещённых триазинов (**17**) (схема 12) [51].

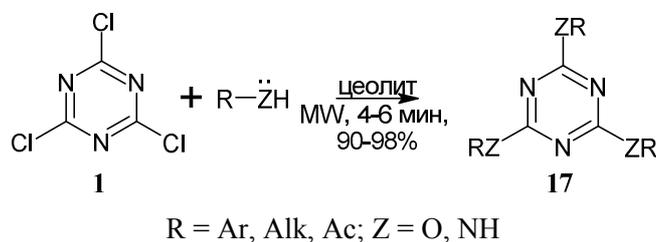


Схема 12. Синтез симметричных тризамещённых триазинов при MW

Последовательное замещение атомов хлора в 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазине **1** можно осуществлять с использованием аминов, гидроксида натрия и гидразингидрата, что приводит к синтезу 4-аминозамещённых 6-гидразинил-1,3,5-триазин-2-онов (**18**) (схема 13) [52].

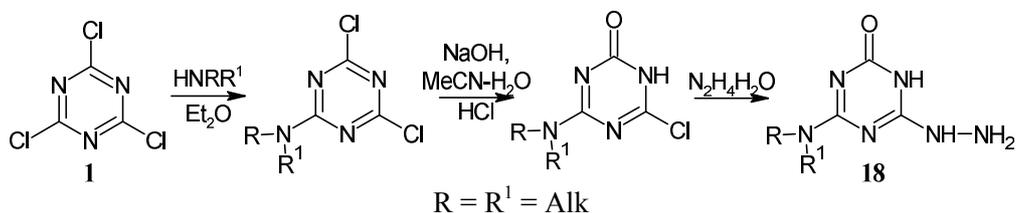
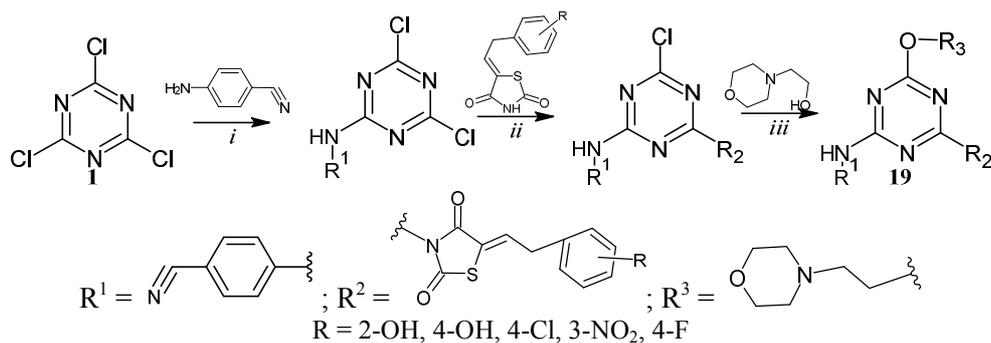


Схема 13. Синтез 4-аминозамещённый-6-гидразинил-1,3,5-триазин-2-она

Аналогичным образом могут быть получены 2-алкилокси-4,6-диаминозамещённые-1,3,5-триазины (**19**). Например, при последовательной обработке триазина **1** 4-аминобензонитрилом, бензилиден тиазолидендион и 2-(морфолин-4-ил)этанолом приводит к замещённым 4-[4-(5-бензоил-2,4-диоксотиазолидин-3-ил)-6-(2-морфолин-4-ил-этокси)-[1,3,5]триазин-2-иламино]-бензонитрилам **19** (схема 14) [53]. Полученные соединения **19** продемонстрировали высокую ингибирующую способность против ВИЧ, SARS-CoV-2 и бактериальных микроорганизмов.



Условия: *i*: EtOH, пиперидин; *ii*: Na_2CO_3 , 45–50°C; *iii*: DMF, NaOH, нагревание 65–70 °C

Схема 14. Получение 2-алкилокси-4,6-диаминозамещённые-1,3,5-триазины

Изучены реакции трихлор-1,3,5-триазина **1** с солями тринитрометана. В зависимости от условий, используемых солей тринитрометана и специальных добавок, авторами было выявлено шесть типов реакций тринитротриазинирования 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина, в результате которых образуется и 1,3,5-триазин-2,4,6-трион **2** или, в случае третьего компонента реакции – спиртов, О-производные 1,3,5-триазин-2,4,6-триона (**20**) (схема 15) [54].

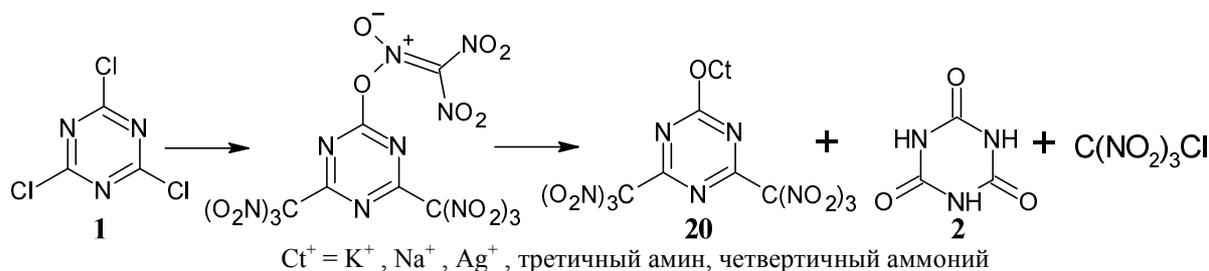


Схема 15. Взаимодействие трихлор-1,3,5-триазина с солями тринитрометана

Реакция ароматических карбоновых кислот с трихлортриазином (ТСТ) в присутствии N-формилпирролидина, который является мощным катализатором Льюиса, протекает через активацию карбоновых кислот посредством хлорирования (схема 16). Таким образом были синтезированы четыре различных хлорида кислоты в многограммовом масштабе и выделены после дистилляции с выходом 79–90 % [55].

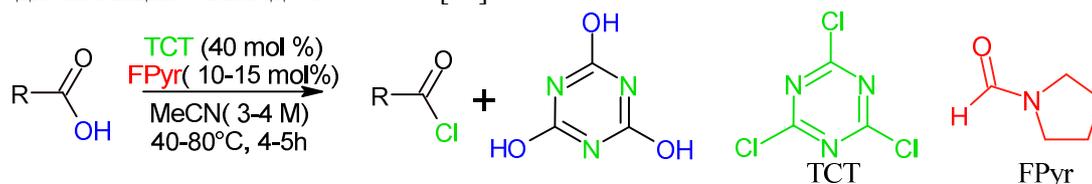


Схема 16. Синтез хлорангидридов ароматических карбоновых кислот

Разработан простой и эффективный подход к синтезу первичных амидов из ароматических карбоновых кислот через образование 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина **1** (схема 17). Условия проведения реакции были оптимизированы на модельном субстрате – бензойной кислоте. Наибольших выходов (от 71 до 99 %) удалось достичь при использовании тиоцианата аммония и карбоната калия, что приводит к быстрому превращению карбоновых кислот в соответствующие амиды в течение пяти минут при измельчении при комнатной температуре [56].

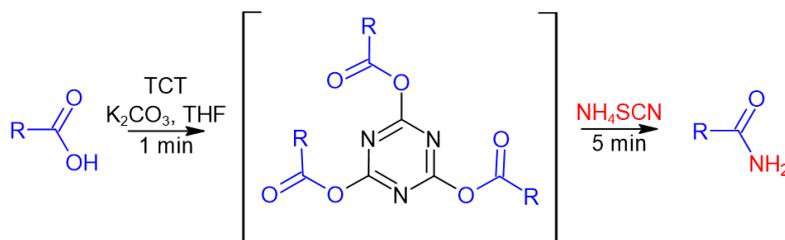
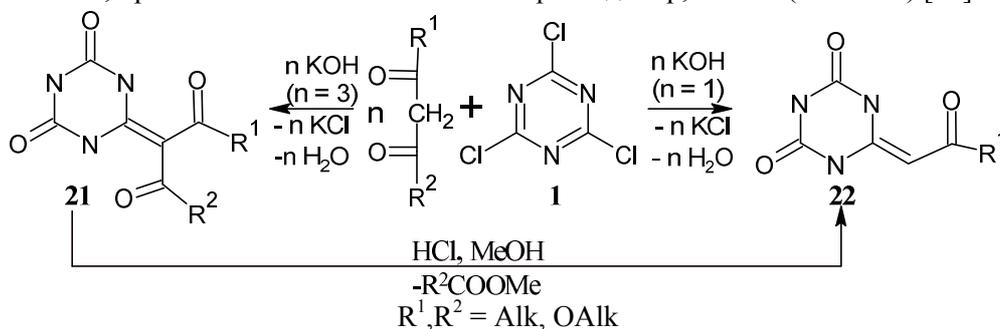
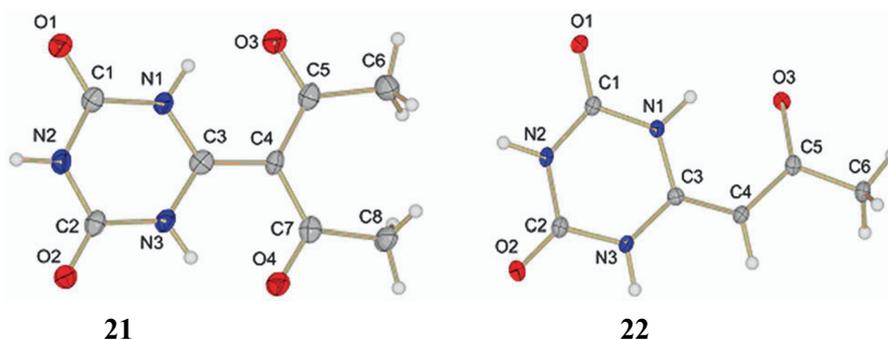


Схема 17. Синтез амидов из ароматических карбоновых кислот

Интересным способом получения 1,3,5-триазин-2,4-дионов является взаимодействие цианурхлорида **1** с β -дикетонами в растворе щёлочи. В зависимости от соотношения реагентов могут быть получены производные триазина, содержащие в положении 6 фрагмент β -дикетона (**21**) или монокетона (**22**). Соединения **21** переходят в **22** после их нагревания в метаноле в присутствии соляной кислоты, при этом R^1 более сильный электроно-донор, чем R^2 (схема 18) [57].

Схема 18. Взаимодействие цианурхлорида с β -дикетонами

Строение полученных соединений установлено с использованием методов ИК-, ЯМР 1H и ^{13}C , а также методом РСА для некоторых представителей соединений **21** и **22** (рис. 9) [57].

Рис. 9. Строение соединений **22** и **23**, установленное методом РСА

Дизамещённые триазины также могут быть получены на основе дихлортриазина (**23**) при его взаимодействии с аминами при пониженной температуре и гетероароматическими спиртами при умеренном нагревании, что приводит к (4-(аминозамещённым)-1,3,5-триазин-2-ил)окси-хромен-2-онам (**24**) [58] или (4-(аминозамещённым)-1,3,5-триазин-2-ил)окси-хромен-4-онам (**25**) (схема 19) [59].

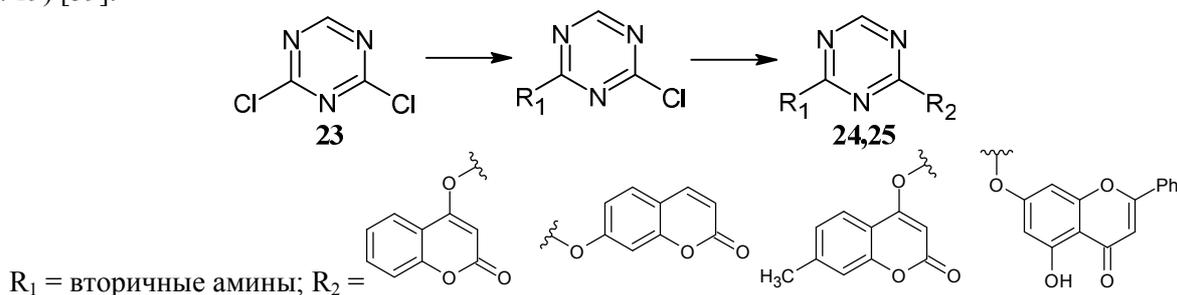


Схема 19. Синтез 2,4-дизамещённых триазинов

Для серии новых производных кумарин-1,3,5-триазина **24** была проведена оценка биологической активности на предмет их потенциального ингибирующего действия на ацетилхолинэстеразу и бутирилхолинэстеразу. Ингибирующее действие этих соединений **24** на АХЭ было относительно сильным: тринадцать соединений продемонстрировали ингибирование $>50\%$ при концентрации 300 мкМ [58]. Для соединения **25** была исследована активность против MDA-MB-231 (клетки рака молочной железы), HeLa (клетки рака шейки матки), HCCLM3 (клетки рака печени) и HCT116 (клетки рака толстой кишки). Результаты показывают,

что некоторые производные хризина-1,3,5-триазина обладают большей противораковой активностью, чем цисплатин и хризин [59]. Все соединения **24** и **25** были структурно подтверждены методами ЯМР, ИК и HRMS, в случае одного из соединений **24** и одного из соединений **25** удалось установить структуры методом РСА (рис. 10).

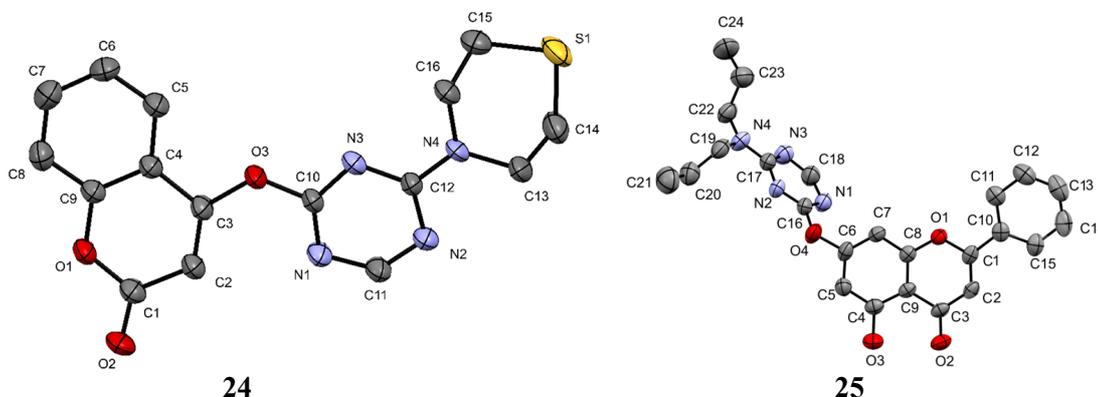


Рис. 10. Строение соединений **24** и **25**, установленное методом РСА

При обработке дихлортриазина **23** метилатом натрия и метиламином был получен 2-метил-4-метиламино-6-метокси-1,3,5-триазин (**26**). Данный способ получения O,N-замещенного 1,3,5-триазина в качестве промежуточного продукта был разработан при производстве гербицидов на основе сульфонилмочевины (схема 20) [40].

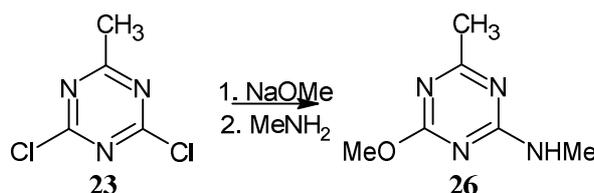


Схема 20. получения O,N-замещенного 1,3,5-триазина

2,4-Дихлор-1,3,5-триазин **23** также как и трихлортриазин **1** может подвергаться ступенчатому гидролизу. Сначала в присутствии основания в ацетонитриле при комнатной температуре заменяется только один хлор с получением 1,3,5-триазин-2(1H)-она (**27**), тогда как второй хлор гидролизуется при дальнейшем нагревании первичного продукта в водном растворе щелочи с получением диона (**28**) (схема 21) [60].

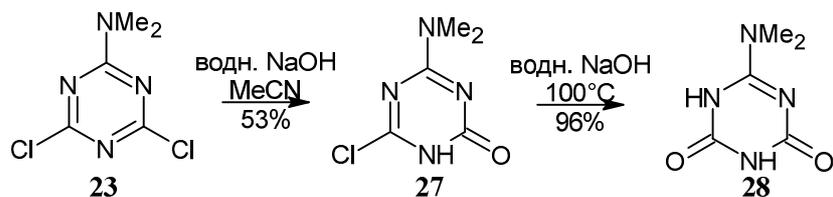


Схема 21. Ступенчатый гидролиз 2,4-дихлор-6-(диметиламино)-1,3,5-триазина

Кроме того, 2,4-дихлор-1,3,5-триазин **23** может быть переведён с хорошими выходами и высокой чистотой в 2,4-диарилокси-1,3,5-триазин (**29**) при его обработке двумя эквивалентами производных 4-гидроксибензальдегида (схема 22) [61].

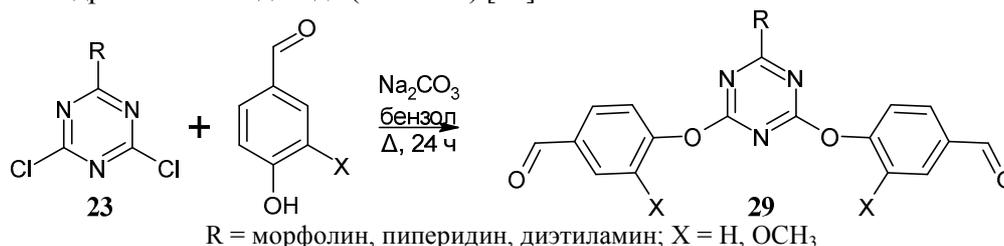
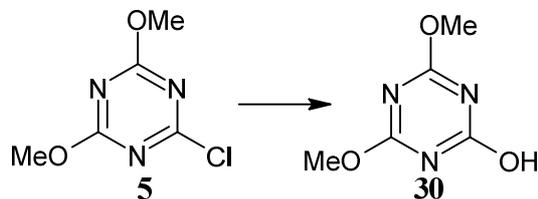
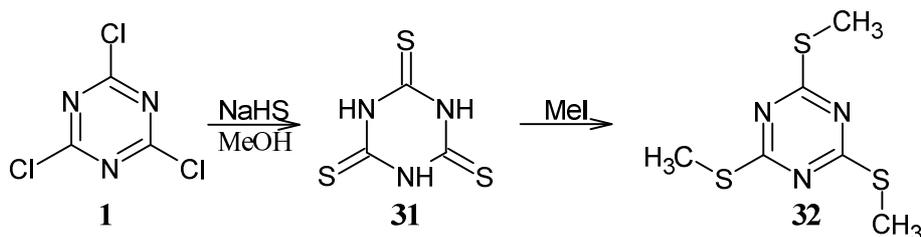


Схема 22. Получение 2,4-диарилокси-1,3,5-триазинов

Моногалогензамещенный 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин **5** при действии уксусной кислоты и силикагеля, функционализированного диметиламином, путем взбалтывания в этаноле превращается в 4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он (**30**). Авторы [62] отмечают, что силикагель можно повторно использовать, промыв его разбавленным водным раствором аммиака (схема 23).

Схема 23. Получение 4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2(1*H*)-она

О синтезе 1,3,5-триазин-2,4,6-тритиона (**31**) из хлорида циануровой кислоты в литературе гораздо меньше сведений. Впервые 1,3,5-триазин-2,4,6-тритион **31** был получен в 1880-х годах путем взаимодействия метилтиоцианата и сульфида натрия с образованием тиоцианата натрия и выделен после обработки кислотой. Его также можно легко и недорого приготовить, смешав 1-но молярный эквивалент хлорида циануровой кислоты с 3-мя молярными эквивалентами гидросульфида натрия (NaHS) и затем понизив pH до уровня ниже 4,96 [63]. Аналогично при добавлении гидросульфида натрия к хлориду циануровой кислоты **1** в метаноле была сначала получена тритиоциануровая кислота **31**, которая далее без предварительной очистки подвергалась действию йодистого метила при перемешивании и приводила к получению 2,4,6-триметилсульфанил-*s*-триазина (**32**) (схема 24) [64].

Схема 24. Образование 2,4,6-триметилсульфанил-*s*-триазина

Кроме того, запатентован способ получения водного раствора динатриевой соли 2,4,6-тримеркапто-*s*-триазина как агента активно связывающего тяжелые металлы. Способ получения включает несколько стадий. На первом этапе предполагается добавление водного раствора хлорида циануровой кислоты и сульфида натрия к водному раствору гидросульфида натрия при температуре 0–20 °С для получения смеси с pH 10–12. Далее необходимо нагревание полученной смеси и после завершения реакции охлаждение и фильтрование целевого продукта. Отмечается, что настоящее изобретение позволяет избежать использования щелочи для регулирования значения pH реакционной системы за счет изменения молярного соотношения гидросульфида натрия и сульфида натрия. Реакция гидролиза подавляется в наибольшей степени, чтобы обеспечить чистоту и выход 2,4,6-тримеркапто-динатриевой соли *s*-триазина [65].

Получить натриевую соль триазинтиона можно и при действии на хлорид циануровой кислоты **1** дитиокарбоната. Для осуществления реакции в колбу ввели цианурхлорид **1** и метилизобутиловый эфир, затем при перемешивании к смеси при температуре 5 °С добавили изопропилксантогенат в воде, смесь перемешивали в течение 3 часов при 30 °С и отделили органическую фазу. Затем в органическую фазу при температуре 5 °С медленно добавляли растворы бутиламина и NaOH. После перемешивания смеси в течение 2 часов при 40 °С образовавшийся твердый продукт отфильтровали и перекристаллизовали из воды, получив белое твердое вещество 6-бутиламино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тион-4-тиолят натрия (**33**) (схема 25) [66].

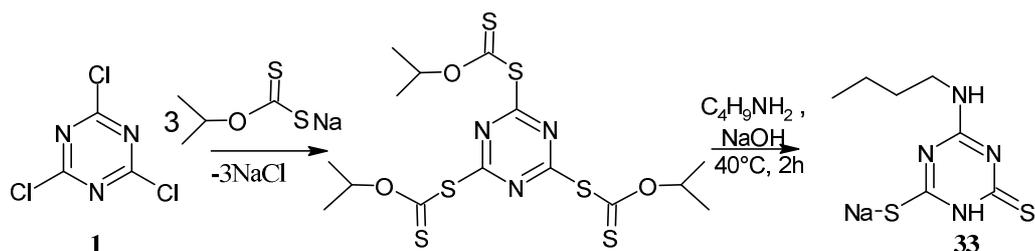
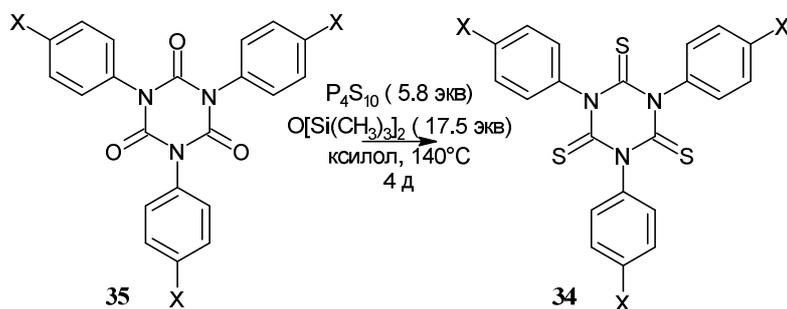


Схема 25. Получение 6-бутиламино-1,3,5-триазин-2(1H)-тион-4-тиолята натрия

Прийти к производным 1,3,5-триазин-2,4,6-тритиона (34) можно также подействовав пентасульфидом фосфора на исходные триазинтрионы (35). При этом желаемые тритионы удаётся выделить с достаточно высокими выходами 70–99 %, однако для достижения полного превращения в тритионы необходим избыток P_4S_{10} (схема 26) [67].



X = Br, I, H, Me

Схема 26. Образование 1,3,5-триазин-2,4,6-тритиона под действием P_2S_{10}

В случае недостатка P_2S_{10} образуется смесь триазинов, состоящая из моно- 34', бис- 34'' и трис-тиоизоциануратов 34, которые после разделения на силикагеле были выделены в виде индивидуальных соединений с выходами 20, 24 и 6 % соответственно [67]. Для моно- и трис-тио-производных изоциануратов структура была подтверждена методом PCA (рис. 11).

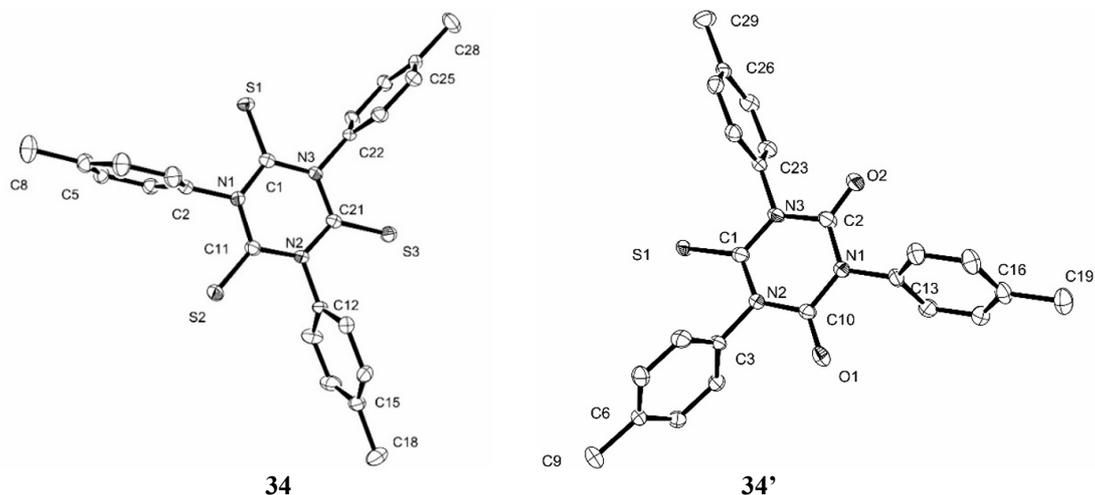


Рис. 11. Структуры соединений 34' и 34 по данным PCA

Таким образом, цианурхлорид является активным субстратом в реакциях с O-, S- и другими нуклеофилами, а при контроле температуры возможны реакции селективного нуклеофильного замещения атомов хлора цианурхлорида. Так, первый атом хлора замещается легко уже при температуре 0–5 °С, а второй атом хлора – при более высокой температуре (35–45 °С). Замещение третьего атома хлора затруднено и для его осуществления требуется нагревание до 80–100 °С (схема 27) [68].

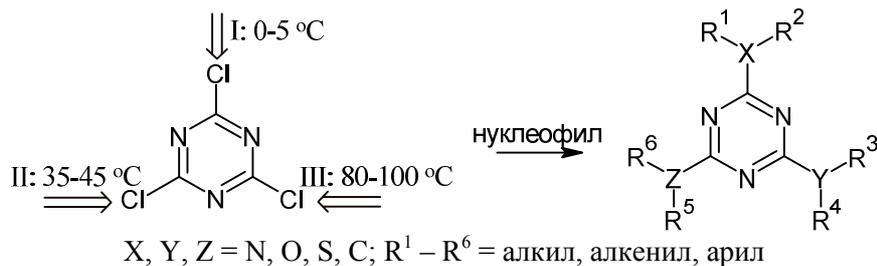


Схема 27. Последовательное замещение хлора в цианурхлориде

Однако, по причине того, что многие из рассмотренных выше превращений приводят к образованию нескольких продуктов, либо являются многостадийными, подобный подход к синтезу 1,3,5-триазинон(оно)в из циануровой кислоты не имеет особого практического значения и предполагает дополнительную очистку целевого продукта.

1.2. Синтез на основе мочевины, тиомочевины и их производных

Одним из простейших методов прямого синтеза 1,3,5-триазинон(оно)в является термолит мочевины. Однако, в зависимости от температуры в результате таких реакций образуется сразу несколько различных продуктов [69], что в ряде случаев затрудняет использование этого синтеза в практических целях.

Так, мочевина разлагается при повышенной температуре с образованием 1,3,5-триазин-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-триона **2**, 6-амино-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**36**), 4,6-диамино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-она (**37**) и 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (**38**) (схема 28) [40].

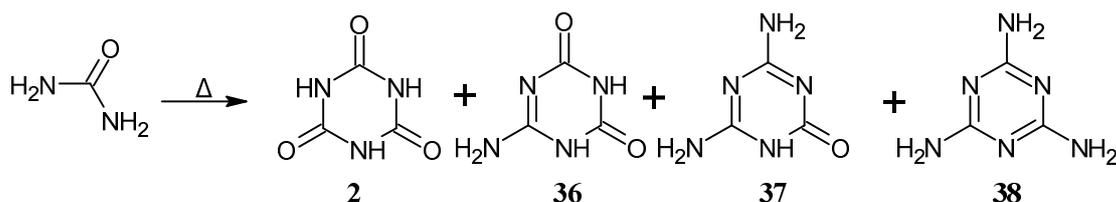


Схема 28. Термолит мочевины

В зависимости от условий реакции основным продуктом является 1,3,5-триазин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трион **2** или 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин **38**, тогда как 4,6-диамино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он **37** и 6-амино-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион **36** являются только побочными продуктами. 1,3,5-Триазин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трион **2** является преимущественным продуктом при температурах между 200–300 °С, для образования 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина **38** требуется температура около 400 °С [40].

Хотя механизм реакции не до конца понятен, циановая кислота или изоциановая кислота, по-видимому, являются первым продуктом разложения мочевины и могут подвергаться тримеризации. 1,3,5-Триазин-2,4,6-триамин **38**, возможно, образуется через цианамидное промежуточное соединение. Важность 1,3,5-триазин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-триона **2** для промышленности отражена в большом количестве патентов, описывающих получение его из мочевины.

Авторами [70] было изучено пребиотическое образование триазинов из мочевины с использованием методов теории функционала плотности с целью понимания некоторых нейтральных предшественников, которые могут приводить к образованию смеси триазинов. Предложенные механизмы основаны на свободнорадикальных путях без необходимости использования растворителя, которые подходят для пребиотических сценариев, происходящих в условиях высокой неравновесности. К ним относятся реакции, протекающие под действием искрового разряда или ультрафиолетового излучения на низкотемпературном льду или внутри него, а также реакции, моделируемые падением метеоритов на органические поверхности Титана и, возможно, ранней Земли.

Как правило, термолит мочевины проводят в присутствии ионного катализатора, например, сульфата, нитрата или хлорида аммония при температуре 200–250 °С [40]. Пиролиз мочевины в присутствии хлорида аммония используется для получения [2,4,6-¹⁴C]1,3,5-триазин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-триона **2'** из [¹⁴C]-мочевины с выходом 60 % [71].

Процесс термического превращения мочевины в вакууме был исследован с применением изотопной метки. (2,4,6-¹⁴C)-циануровую кислоту **2'** получали из ¹⁴C-мочевины путем гетероциклизации последней в присутствии хлорида аммония без растворителя в стеклянной пробирке с вакуумной герметизацией. Продукт был очищен методом ионообменной хроматографии, а радиохимический выход на основе ¹⁴C-мочевины составил 60,5 % (схема 29) [71].

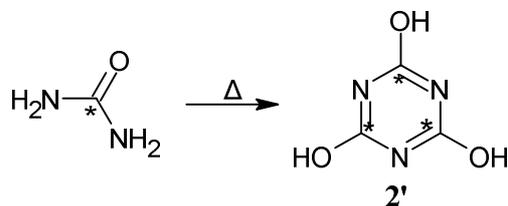


Схема 29. Получение (2,4,6-¹⁴C)-циануровой кислоты

Оптимальные условия были определены путем варьирования количества хлорида аммония и проведения реакции в вакууме в течение различного времени. Таким образом, было установлено, что использование эквимольных количеств хлорида аммония и мочевины и температура плавления 250 °С в течение 20 мин в вакууме (1 мм) являются наилучшими для максимизации выхода. Этот новый подход к получению (2,4,6-¹⁴C)-циануровой кислоты позволил получить более высокий выход.

Другим способом получения циануровой кислоты **2** является тримеризация мочевины в растворителе с или без катализатора (схема 30). В сравнении с термолизом мочевины, этот метод является экологически безопасным, недорогим, и продукт можно использовать в неочищенном виде. Но есть и недостаток: растворитель с высокой температурой кипения необходимо регенерировать после нескольких использований, а некоторые из потенциально дорогостоящих растворителей, таких как сульфолан, тетраэтиленгликольдиметилловый эфир, бутилкарбитол и циклогексанол, могут быть потрачены впустую [72]. Авторами [72] была опробована методика тримеризации мочевины в более дешёвых растворителях, таких как дизельное топливо или керосин, при этом добавление катализаторов (солей аммония, кальция, цинка, калия и натрия) не привело к существенному изменению выхода циануровой кислоты. Наилучших результатов удалось достичь при проведении реакции в керосине при 190 °С (88,9 %). Иные результаты были изложены Shinichi Kawahara и Takahiro Tejima [73], где циануровая кислота **2** была получена нагреванием мочевины в присутствии гидридов, амидов и солей щелочных металлов в органических растворителях. Например, мочевины обрабатывали NaH в метиловом эфире тетраэтиленгликоля при 150 °С в течение 5 часов, что дало 99 % циануровой кислоты **2**, тогда как без NaH образования циануровой кислоты **2** не наблюдалось.

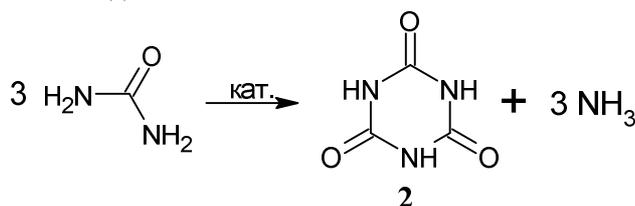


Схема 30. Тримеризация мочевины

Предложен и экспериментально проверен новый способ получения высокочистой циануровой кислоты из мочевины. Способ основан на силилировании мочевины в смеси ксилолов в присутствии гексаметилдисилазана (HMDS), что приводит к образованию нестабильной в условиях синтеза N-триметилсилилмочевины (**39**), которая отщепляя амиак переходит в триметилсилилизоцианат (**40**). Он был выделен в чистом виде перегонкой из реакционной смеси с использованием ректификационной колонки. На следующей стадии процесса триметилсилилизоцианат **40** был подвергнут мягкому гидролизу при низких температурах в присутствии третичных аминов с получением циануровой кислоты **2**. Циануровую кислоту выделяли простой фильтрацией, промывкой и последующей сушкой. В девяти из десяти синтезов продукт содержал 99 % основного вещества (схема 31) [74].

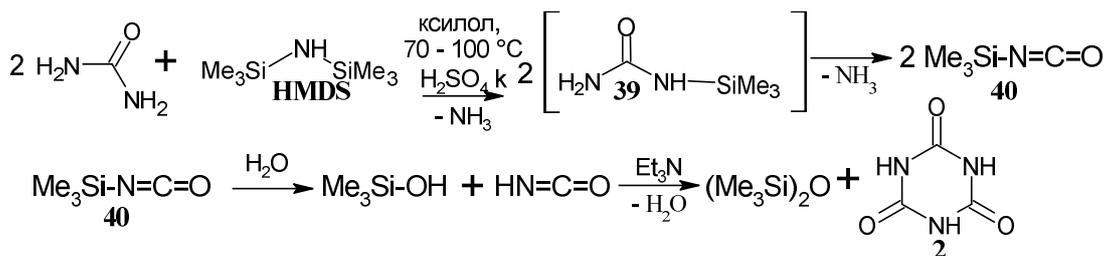
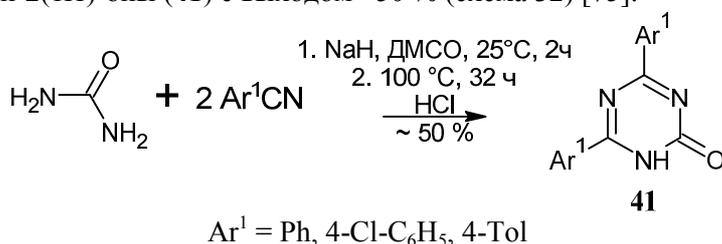


Схема 31. Получение высокочистой циануровой кислоты

Сложность выше описанных превращений мочевины делает более предпочтительной реакцию её социклизации с другими реагентами, приводящую, как правило, к одному целевому продукту.

Мочевина в таких реакциях является источником N-C-N фрагмента. В её реакции с бензонитрилами два других фрагмента, необходимых для образования триазинового кольца, образуются из нитрила. Нагревание смеси обоих компонентов в присутствии гидрида натрия дает 4,6-диарил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны (**41**) с выходом ~50 % (схема 32) [75].

Схема 32. Синтез 4,6-диарил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-она

Получить тиоаналог соединения **41** (4,6-диарил-1,3,5-триазин-2-тионы, **41**) можно при конденсации тиомочевины с N-(1-хлорбензил)бензимидоилхлоридом в присутствии Et₃N с хорошими выходами (80–86 %). При этом в отсутствие основания реакция приводит к образованию хлорида 2-тиоксо-1,3,5-триазиния (**42**) (схема 33) [76].

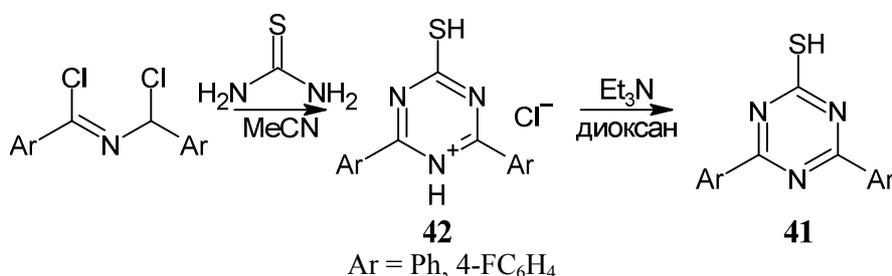


Схема 33. Конденсация тиомочевины с имидоилхлоридом

Кипячение фуран-2-карбонил изотиоцианата с мочевиной в обезвоженном ацетоне приводит к получению производного тиомочевины, которое подвергается внутримолекулярной циклизации при катализе основанием в растворе этилата натрия при комнатной температуре и образуется 4-(фуран-2-ил)-6-тиоксо-5,6-дигидро-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он (**43**) (схема 34) [77].

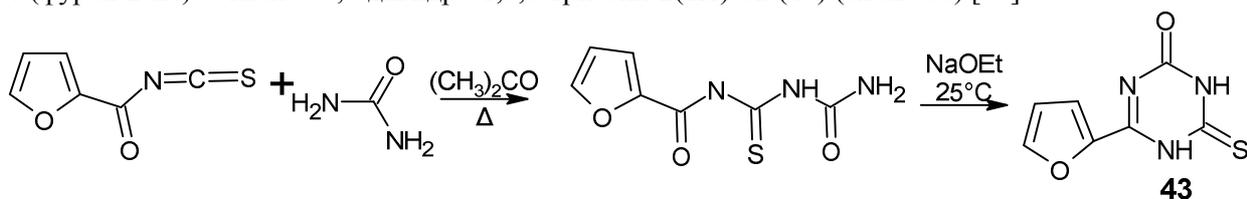


Схема 34. Взаимодействие фуран-2-карбонил изотиоцианата с мочевиной

Плавление смеси перхлората 2,4,6-трифенил-1,3,5-оксадиазиния и мочевины дает 4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он, (X = O) (**44**) с разумным выходом путем формального обмена бензамида на мочевины. Аналогично протекает реакция перхлората 2,4,6-трифенил-1,3,5-оксадиазиния с N-метилтиомочевиной с образованием 3-N-метил-4,6-дифенил-1,3,5-триазин-

2(1*H*)-она (45), а вот в случае незамещенной тиомочевины выделяется не только 4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тион (X = S) (46), но и побочный продукт – бисульфид (47) (схема 35) [78].

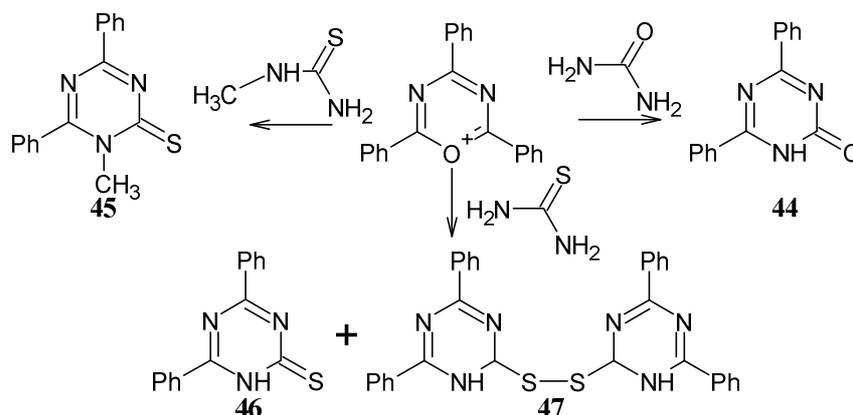


Схема 35. Превращения перхлората 2,4,6-трифенил-1,3,5-оксадиазиния

Различные 5-*N*-замещённые гексагидро-1,3,5-триазин-2-тионы (48) могут быть получены исходя из диметилполмочевины (производное мочевины, которое образуется при реакции мочевины с формальдегидом) и первичных аминов, однако, выходы по данной реакции не высоки и составляют 7–32 % (схема 36) [79]. Аналогичная реакция 1,3-дизамещённой-диметилполмочевины с аминами приводит к образованию 1,3,5-*N*-тризамещённых-1,3,5-триазин-2-тионов [80].

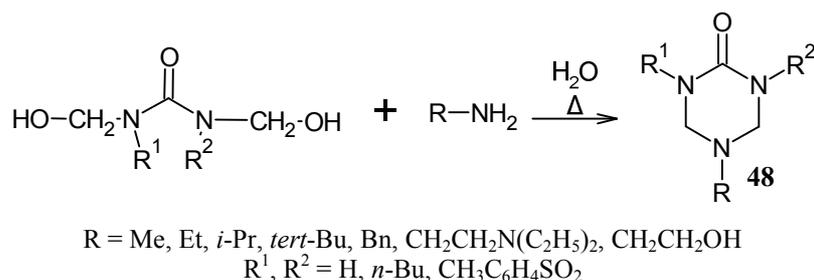
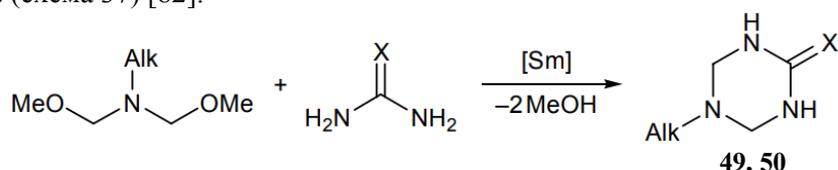


Схема 36. Взаимодействие диметилполмочевины и первичных аминов

Для синтезированного 5-(2-гидроксиэтил)-1,3,5-триазин-2-тиона 48 (НОТАТ) была проведена оценка ингибирующего действия на коррозию для углеродистой стали марки 10# в 2 % растворе NH₄Cl, изучение проводилось методами потери веса, поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Результаты показали, что НОТАТ является хорошим ингибитором коррозии. Эффективность ингибирования НОТАТ увеличивается с увеличением концентрации ингибитора и уменьшается с ростом температуры [81].

Реакция мочевины с эквимолярным количеством *N,N*-бис(метоксиметил)циклогексил-1-амин была использована в качестве модельного процесса для оценки каталитической активности различных катализаторов на основе *d*- и *f*-элементов (Fe, Co, Pd, Ti, Zr, Cu, Sm, Yb). Установлено, что 5 мол. % SmCl₃ · H₂O (CHCl₃–EtOH, 1:2 по объёму, 60 °С, 6 ч) обеспечивает наилучший выход 5-циклогексил-1,3,5-триазин-2-она (49, 52 %). В данных условиях реакции мочевины и тиомочевины с *N,N*-бис(метоксиметил)алкиламинами в присутствии 5 мол. % SmCl₃ · 6H₂O селективно давали 5-алкил-1,3,5-триазинан-2-оны 49 и 5-алкил-1,3,5-триазинан-2-тионы (50) с выходом 30–58 % (схема 37) [82].



[Sm] = SmCl₃ · 6H₂O; 49, X = O; 50, X = S; Alk = *cyclo*-C₆H₁₁, *t*-Bu, HO(CH₂)₂, *i*-Pr

Схема 37. Получение гексагидро-1,3,5-триазин-2(ти)онов, катализируемое SmCl₃ · H₂O

Ряд новых производных гексагидро-1,3,5-триазин-2-тиона был получен путем аминотетилирования тиомочевины формальдегидом и первичными аминами. При использовании анилина в качестве аминного компонента образуется аномальный продукт аминотетилирования - 5-фенил-1-фениламинотетилгексагидро-1,3,5-триазин-2-тион [83]. 3-N-алкил-гексагидро-1,3,5-триазин-2-тионы (**51**) могут быть получены с высокими выходами (96–98 %) путем взаимодействия тиомочевин не только с формальдегидом, но и с ароматическими/гетероциклическими аминами при микроволновом облучении (схема 38) [84].

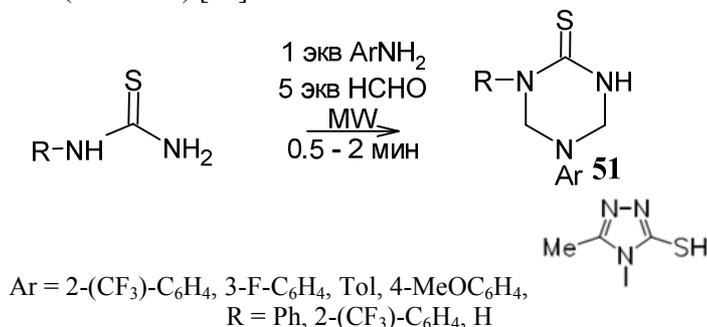


Схема 38. Образование гексагидро-1,3,5-триазин-2-тионов

При реакции глицилглицина с двумя эквивалентами безводного параформальдегида и одним эквивалентом N,N'-диметил- или N,N'-диэтилмочевины был выделен 1,3-диметил- или 1,3-диэтилгексагидро-1,3,5-триазин-2-он (**52** или **53**) соответственно. Реакция глицилглицина с N,N'-диэтилтиомочевинной дала 1,3-диэтилгексагидро-1,3,5-триазин-2-тион (**54**). Конденсацию целесообразно проводить в диметилформамиде, обеспечивающем полное растворение исходных соединений. Выходы соединений **52–54** в этих условиях составляют 88, 62 и 41 % соответственно (схема 39) [85].

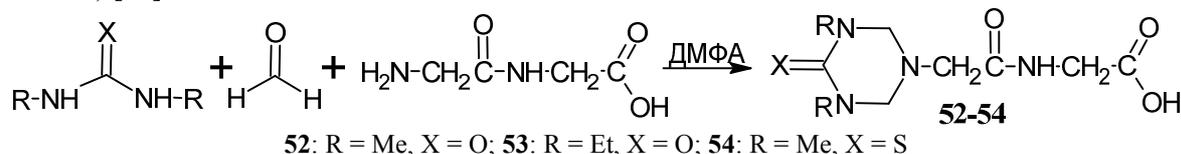


Схема 39. Взаимодействие N,N'-диалкил(тио)мочевины с формальдегидом и глицилглицином

Разработан простой и эффективный метод синтеза 4-арил-6-(алкилсульфанил)-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1H)-тионов (**55**) в ДМФА при 80 °С посредством многокомпонентной реакции замещенных альдегидов, тиомочевины и триалкилортоформатов без катализатора с выходами от умеренных до хороших (схема 40) [86].

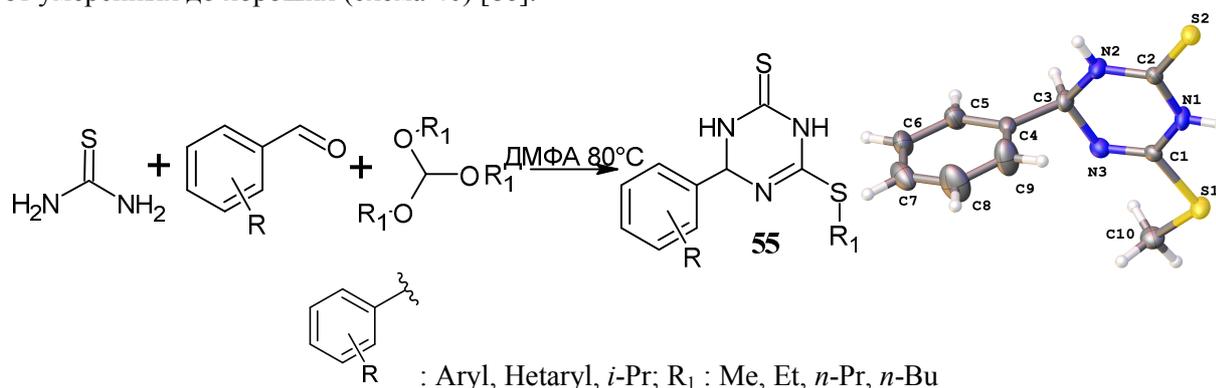


Схема 40. Однореакторный синтез 4-арил-6-(алкилсульфанил)-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1H)-тионов

Ряд 4-фенил-6(замещенный фенил)-[1,3,5]триазин-2-иламин/-ол/-тиолов (**56**) был синтезирован путем трёхкомпонентной реакции между ароматическими эфирами или кислотой, мочевиной (или гуанидином, или тиомочевинной) и бензонитрилом путем воздействия микроволн (280 Вт) (схема 41). Ход реакции контролировали методом ТСХ. Кроме того, авторами проведен биологический скрининг некоторых производных [1,3,5]триазин-2-иламин/-ол/-тиолов **56**, который пока-

зал наличие хорошей активности в отношении ингибитора фосфодиэстеразы, ингибитора убинол-цитохром-с-редуктазы и ингибитора птериндеаминазы [87].

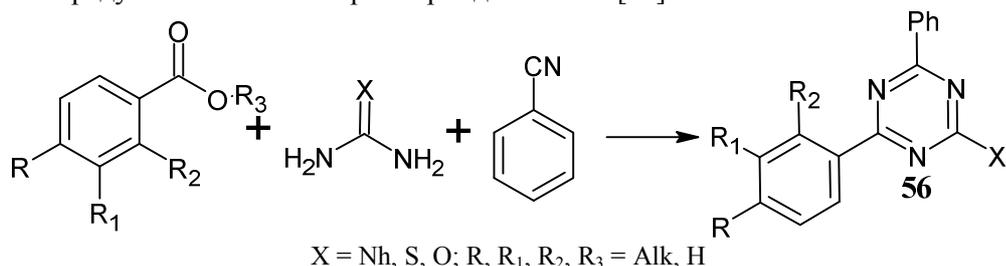


Схема 41. Синтез 4-фенил-6(замещенный фенил)-[1,3,5]триазин-2-иламин/ол/-тиолов

В результате трёхкомпонентной реакции конденсации мочевины с формальдегидом и бутан-1,4-диамина в соотношении 2:4:1 был получен 5,5'-бутан-1,4-диил-бис(1,3,5-триазинан-2-он) (57) (схема 42) [88].

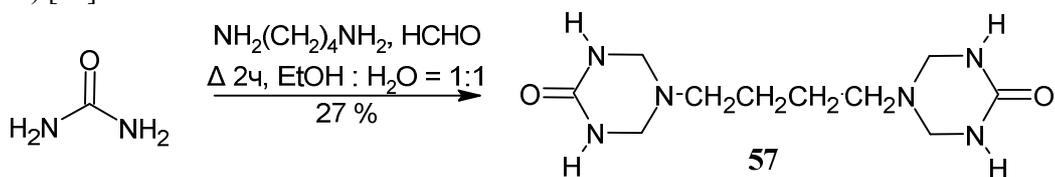


Схема 42. Получение 5,5'-бутан-1,4-диил-бис(1,3,5-триазинан-2-она)

Аналогичным образом при кипячении в водно-этанольной смеси пропан-1,3-диамина с тиомочевинной и 37%-ным раствором формальдегида (мольное соотношение 1:2:4) был получен 5,5'-пропан-1,3-диил-бис(1,3,5-триазинан-2-тион) (58, ПБТ) с выходом 75 % (схема 43) [89].

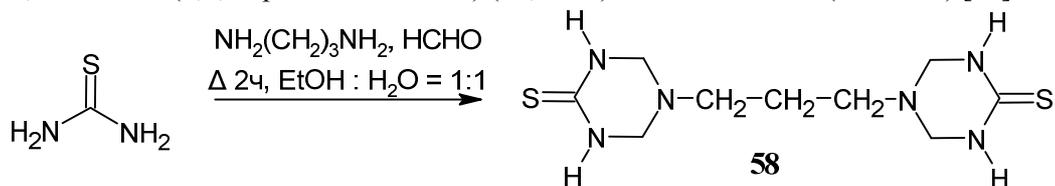


Схема 43. Конденсация тиомочевины, пропан-1,3-диамина и формальдегида

Ингибирующие свойства ПБТ в растворе 1,0 моль/л HCl были исследованы с помощью гравиметрического измерения, электрохимического анализа, анализа поверхности и квантово-химических методов. Результаты показали, что ингибирующая эффективность ПБТ близка к 90 % при 298,15 К в диапазоне концентраций 0,005–1,0 ммоль/л, при этом максимальная ингибирующая эффективность ПБТ составляет 92,1 % при концентрации 1,0 ммоль/л. Кроме того, адсорбция ПБТ на поверхности углеродистой стали согласуется с изотермической моделью Ленгмюра [89].

Известны и другие системы бис(1,3,5-триазин-2-тионов) (59), имеющие различное число метиленовых звеньев между триазинами. Их получают конденсацией тиомочевины с формальдегидом и различными диаминами (этан-1,2-диамин, бутан-1,4-диамин и пропан-1,2-диамин), для проведения реакции также используют смесь вода-этанол или вода-пропанол-2 (схема 44) [90].

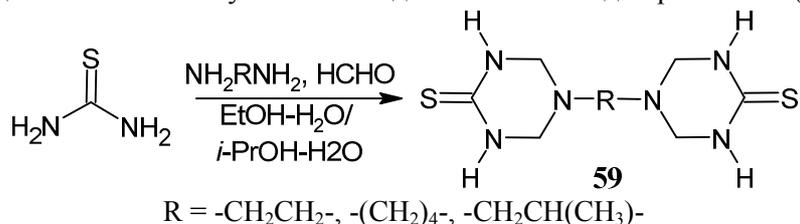


Схема 44. Взаимодействие тиомочевины, формальдегида и диаминов

Для получения O-/S-производных 1,3,5-триазина в качестве исходного реагента используют O-метилизотимочевину, S-метилизотиомочевину и их соли. При нагревании сульфата 2-метилизотиурония в формамиде образуется 4-(метилсульфанил)-1,3,5-триазин-2-амин (60) с

выходом 51 % (схема 45). В этой реакции циклоконденсации соль изотиуриония образует как N-C-N, так и N-C-фрагмент с отщеплением тиольной-группы и элемент =C- получают из формамида. В этой реакции формамид может быть заменен его диэтилацеталем [40].

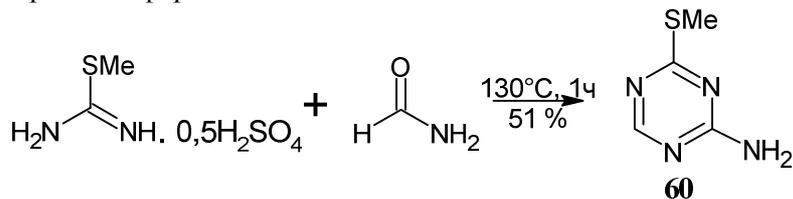


Схема 45. Образование 4-(метилсульфанил)-1,3,5-триазин-2-амин

В модификации этого способа различные соли изотиуриония взаимодействуют с диметилформамидом в присутствии оксалилхлорида в качестве активирующего агента и N,N-диизопропилэтиламина в качестве основания с получением 4-(алкилсульфанил)-1,3,5-триазин-2-аминов **60** с умеренным выходом (схема 46). Алкилсульфанильная группа в триазин-2-амине может быть окислена 3-хлорпероксибензойной кислотой и легко заменена первичными и вторичными аминами [40].

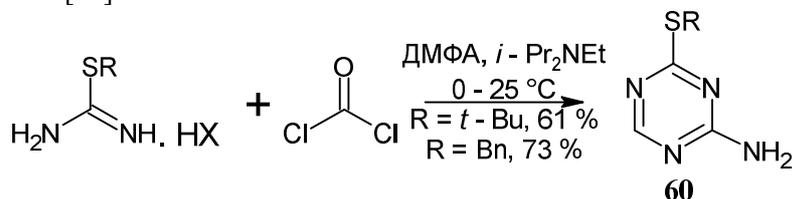


Схема 46. Получение 4-(алкилсульфанил)-1,3,5-триазин-2-аминов

При аналогичном взаимодействии тиоуриониевой соли, связанной со смолой, с диметилцианодитиоимидокарбонатом может быть получен триазин (**61**), содержащий две серосодержащие функциональные группы (схема 47) [40].

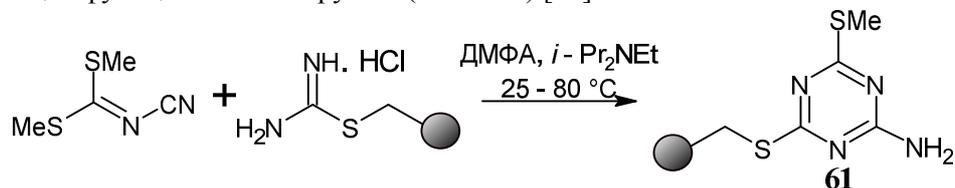


Схема 47. Взаимодействие тиоуриониевой соли с диметилцианодитиоимидокарбонатом

Тризамещённые-1,3,5-триазины образуются с умеренными и хорошими выходами в ходе реакции между имидатами и O-метилизомочевинами или S-метилизотиомочевинам (схема 48). Такое взаимодействие приводит к 2-метокси или 2-метилсульфанил-4,6-диалкил-1,3,5-триазином (**62**). Триалкил-s-триазины получают при замене производных мочевины на амидины или гуанидины [91].

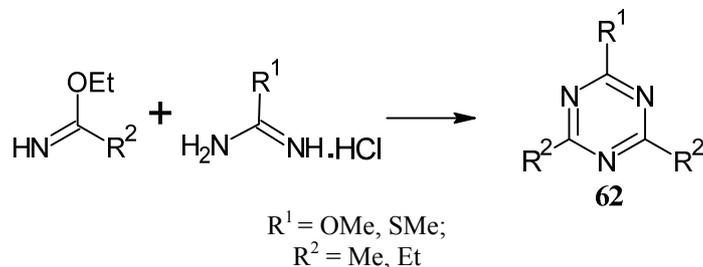


Схема 48. Получение 4,6-диалкил-2-метокси(метилсульфанил)-1,3,5-триазинов

N-Ацилимидаты при конденсации с производными мочевины и тиомочевины образуют переходное соединение, которое дегидратируется при комнатной температуре в соответствующие тризамещённые-1,3,5-триазины. 2-Метокси(метилсульфанил)-4,6-диалкил-1,3,5-триазины (**63**) могут быть получены исходя из O-метилизомочевины или S-метилизотиомочевины соответственно (схема 49) [92].

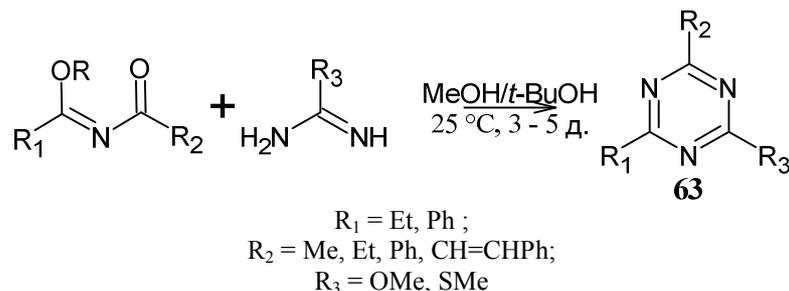


Схема 49. Конденсация ацилимидаатов с амидами

Гуанилтиомочевина и её N-производные в реакциях с карбонильными соединениями приводят к формированию замещенного 4-амино-1,3,5-триазинтионового цикла. Так, 4-амино-6-сульфанил-1,3,5-триазин-2(5H)-он (**64**) может быть синтезирован при кипячении амидинотиомочевины с 1,1-карбонил-бис-1H-имидазолом в ДМФА (схема 50) [93].

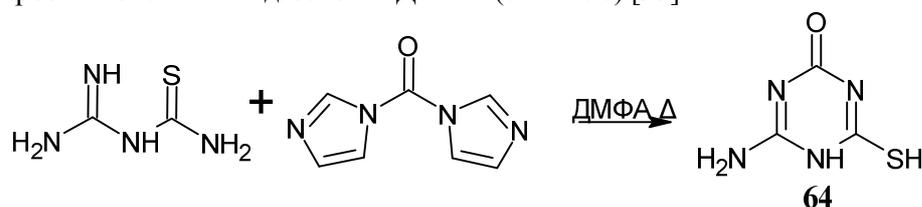


Схема 50. Синтез 4-амино-6-сульфанил-1,3,5-триазин-2(5H)-она

Ряд 6-замещенных производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (**65** или **65'**) получен взаимодействием гуанилтиомочевины и её N-производных с альдегидами и кетонами, как показано на схеме 51 [94].

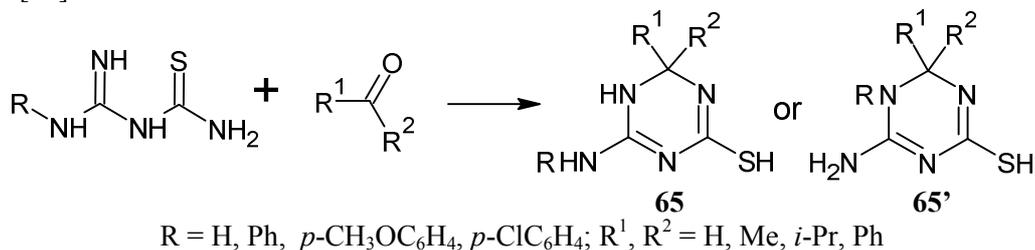


Схема 51. Превращение амидинотиомочевины при действии кетонов и альдегидов

Другим вариантом получения замещённых триазинтионов является реакция N-производных гуанилтиомочевины и арилизотиоцианатов, приводящая к 4-имино-1-арил-6-(ариламино)-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1H)-тионам (**66**, **66'**) с умеренными выходами (схема 52) [95].

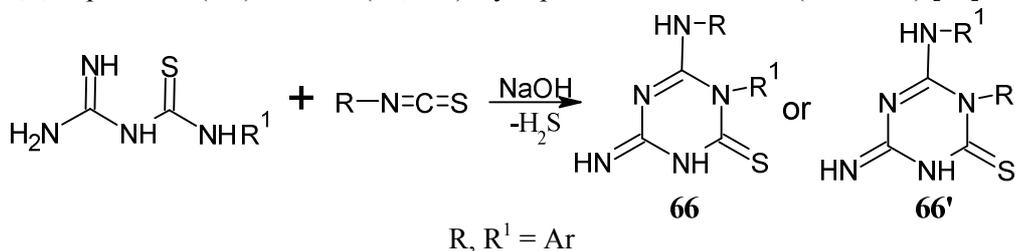


Схема 52. Получение 4-имино-1-арил-6-(ариламино)-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1H)-тионов

Авторами [96] предполагается, что реакция может протекать по двум путям: исходный продукт конденсации (А) циклизуется до триазиона (В), который изомеризуется до 1,3,5-триазин-2-тиона (**67**). Или конденсация изотиоцианата с амидинотиомочевинной может дать структуру **67** через промежуточное соединение (С) (схема 53). Поскольку промежуточные соединения (В) или (С) не удалось выделить, нельзя сказать, какой из механизмов является предпочтительным.

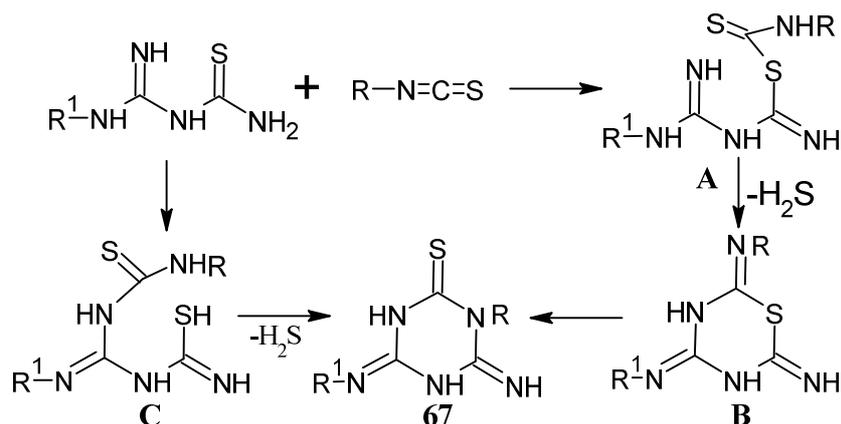


Схема 53. Возможные пути реакции изотиоцианата с амидинотиомочевинной

S-производные 1,3,5-триазина (**68**) можно получить исходя из S-замещённых гуанилтиомочевин и хлорангидридов алифатических галогенкарбоновых кислот (схема 54) [97].

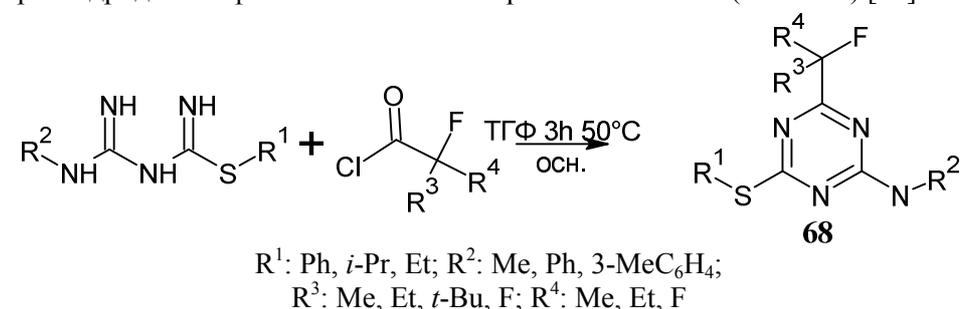


Схема 54. Взаимодействие S-замещённых амидинотиомочевин с хлорангидридами карбоновых кислот

Для получения 6-R¹-4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (**69**) осуществляют циклизацию гуанилтиомочевины или тиомочевины с ортоэфирами в ДМФА при нагревании до 150 °С в течение 30 минут с выходом 72–86 % (схема 55) [98–101].

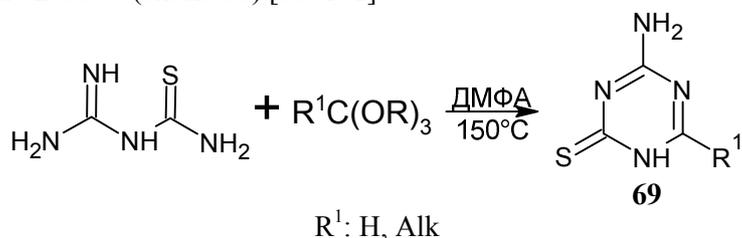


Схема 55. Получение 6-R1-4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона

Для 6-незамещенного 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (**70**) предложен альтернативный метод синтеза, заключающийся в кипячении гуанилтиомочевины и диметилацетата N,N-диметилформамида в диоксане в течение 30-ти минут. При этом образуется продукт с выходом 85 % (схема 56) [102].

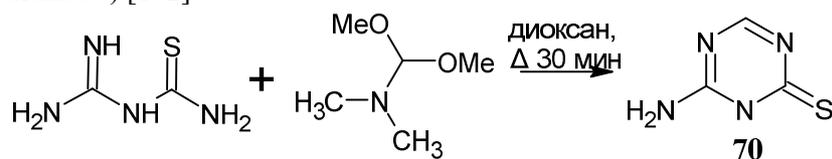


Схема 56. Альтернативный метод синтеза 6-незамещенного 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона

Циклизация формиата гуанилтиомочевины путем нагревания при 150 °С представляет собой ещё один метод синтеза кольца s-триазина. Поскольку эта реакция приводит к включению углерода формиата в кольцо s-триазина [103], она может стать основой для синтеза нескольких дизамещенных s-триазинов (**71**) из различных формиатных солей гуанилтиомочевины или из её солей, образованных другими карбоновыми кислотами (схема 57).

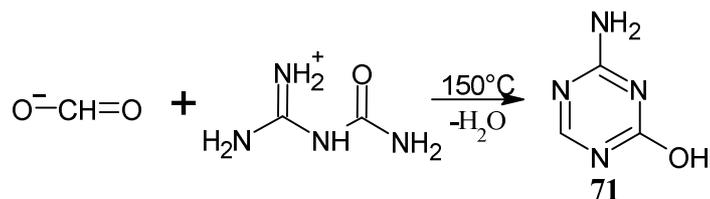


Схема 57. Циклизация формиата гуанилмочевины

Разработан новый эффективный метод синтеза 4(6)-амино-1,6(4)-дизамещенных 1,3,5-триазин-2-онов (**72**), а также 4(6)-амино-1,6(4)-дизамещенных-1,3,5-триазин-2-тионов (**73**) [104]. В присутствии *трет*-бутоксид калия N2-ацил-1*H*-бензотриазол-1-карбоксимидамиды (**74**) реагируют с мочевиной или тиомочевиной, давая 4-амино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны **72** или 4-амино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тионы **73** с высоким выходом (схема 58).

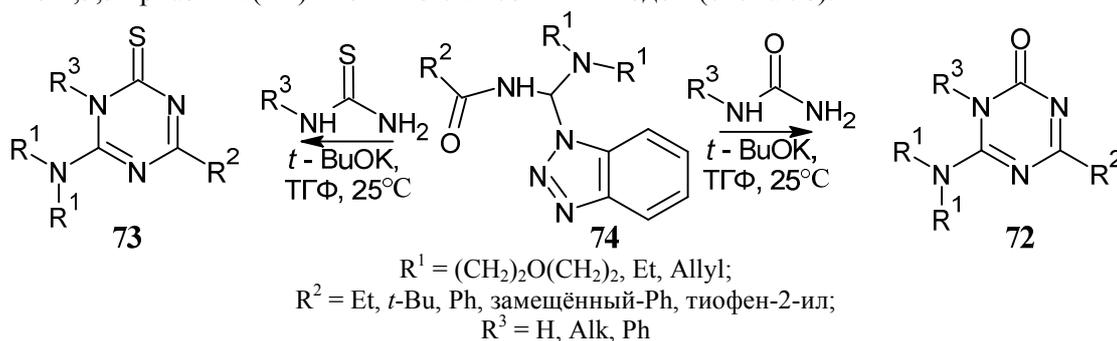


Схема 58. Синтез триазинов(тионов) из N2-ацил-1*H*-бензотриазол-1-карбоксимидов

То есть бензотриазол является подходящей уходящей группой в реакции циклоконденсации с мочевиной или ее тиоаналогом. Замещенные мочевины превращаются в N-замещенные триазины.

2-Алкилизомочевино-1-карбоксимидамиды (**75**) могут подвергаться циклизации с эфирами карбоновых кислот с получением 6-замещенных 4-алкокси-1,3,5-триазин-2-аминов (**76**) с переменным выходом. При использовании ортоэфиров выход увеличивается [105]. Другим методом, который облегчает реакцию замыкания триазинового кольца, является использование хелатов меди(II) имидоилгуанидинов (схема 59).



Схема 59. Получение 6-замещенных 4-алкокси-1,3,5-триазин-2-аминов

Эту реакцию циклоконденсации можно также провести с аналогичным 2-алкилизотиомочевино-1-карбоксимидамидом (**77**). Взаимодействие гидрида 2-метилизотиомочевины-1-карбоксимидамида в качестве аддукта 1-метилпирролидин-2-она с метилтрифторацетатом в присутствии метоксида натрия дает 4-(метилсульфанил)-6-(трифторметил)-1,3,5-триазин-2-амин (**78**) с выходом 94% [40]. Дальнейшая обработка метоксидом натрия приводит к замене метилсульфанильной группы на метоксильную группу (схема 60).

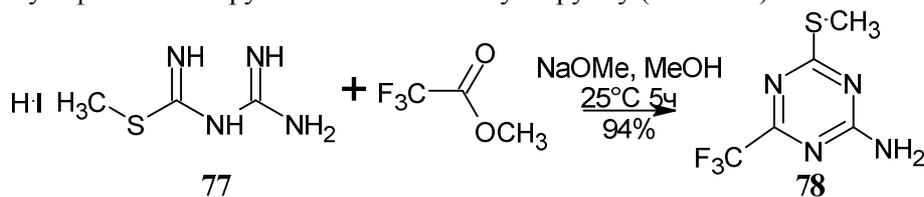


Схема 60. Циклоконденсация 2-алкилизотиомочевино-1-карбоксимидамида с метилтрифторацетатом

Циклизация N-ацил-N'-карбамоил-S-метилизотиомочевин (**79**) при кипячении в метаноле дает соответствующие S-метилпроизводные 1,3,5-триазин-2(1H)-она(тиона) (**80**) [106]. Исходные S-метилизотиомочевины **79** образуются из S,S'-диметил-N-цианокрбонимидодитиоата (**81**) при взаимодействии с амидами в присутствии гидрида натрия в смеси бензола и N,N-диметилацетамида (схема 61).

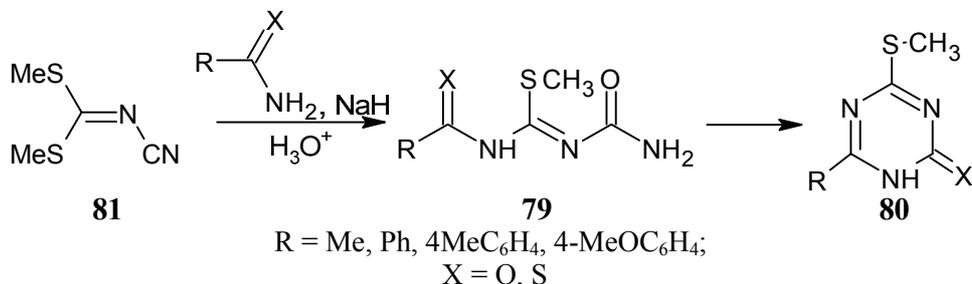


Схема 61. Циклизация N-ацил-N'-карбамоил-S-метилизотиомочевин

В общем случае производные гексагидро-1,3,5-триазин-2,4-диона могут быть получены не из самой тиомочевины, а из биуретов. Например, при взаимодействии биурета с этилформиатом в присутствии этиоксида натрия с последующей обработкой хлористым водородом образуется 1,3,5-триазин-2,4-(1H,3H)-дион (**82**, 5-азаурацил) с выходом 59 % [40]. Эту реакцию циклоконденсации также можно провести с использованием гидрохлорида N,N-диметилхлорформамида (схема 62).

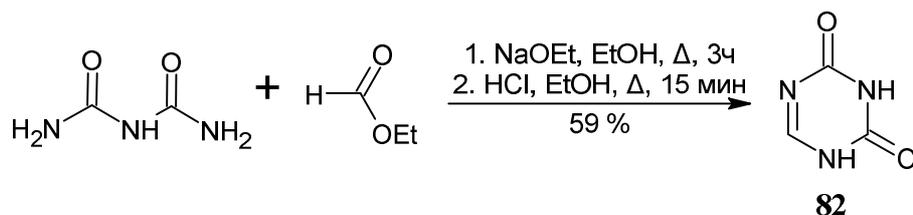


Схема 62. Синтез 1,3,5-триазин-2,4(1H,3H)-диона

Серия 6-арил-2,4-диоксопергидро-1,3,5-триазинов (**83**) (схема 63) была получена из ароматических альдегидов и биурета. Смесь соответствующего альдегида и биурета в трифторуксусной кислоте при длительном кипячении приводит к триазиному. Все реакции протекали гладко и, как правило, с выходами от умеренных до превосходных (45–90 %) [107]. Для получения 6-фенил-s-триазин-2,4-диона **83** также применимо перемешивание биурета с бензальдегидом в соляной кислоте в течение суток при комнатной температуре [108].

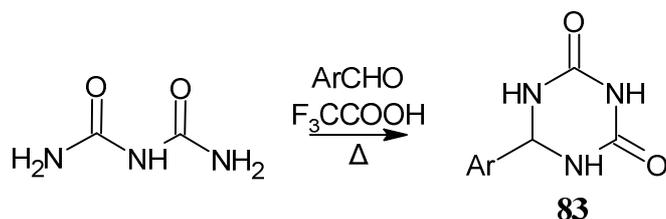


Схема 63. Конденсация биурета и ароматических альдегидов

Реакции индол-2,3-дионов с биуретом привели к образованию 1,3-дигидро-3-уреидоформимидо-2H-индол-2-онов (**84**) и спиро[3H-индол-3,2'(1'H)-(1,3,5)триазин]-2,4',6'(1H,3'H,5'H)-трионов (**85**), что свидетельствует о зависимости направления реакции от растворителя. Были исследованы различные органические растворители, такие как метанол, этанол (нейтральный/кислый) и ледяная уксусная кислота, и было обнаружено, что ледяная уксусная кислота является хорошим растворителем для получения целевых продуктов, а именно спиро[3H-индол-3,2'(1'H)-(1,3,5)триазин]-2,4',6'(1H, 3'H,5'H)-трионов **85**, с хорошими выходами (схема 64) [109].

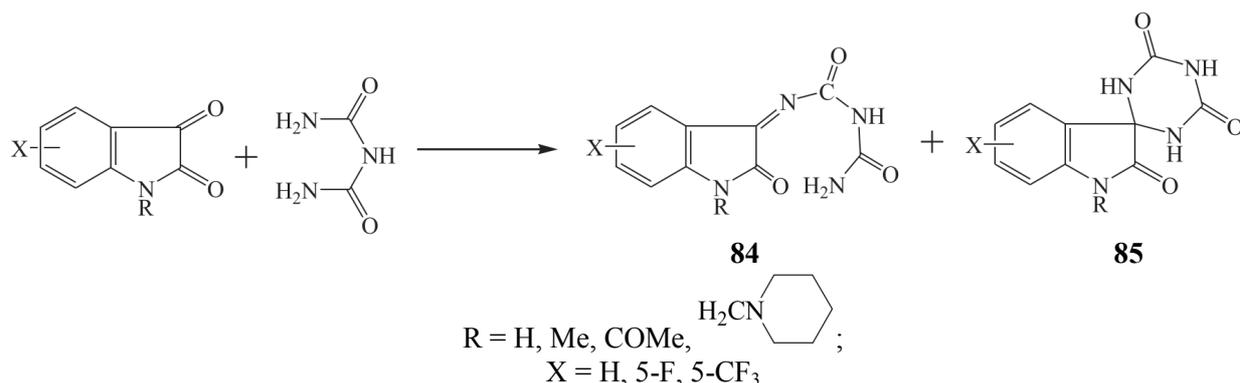


Схема 64. Получение спиро[3*H*-индол-3,2'(1'*H*)-(1,3,5)триазин]-2,4',6'(1*H*,3'*H*,5'*H*)-трионов

Циклизацию 1-(2-*X*-4-йодфенил)биурета проводили нагреванием с EtONa в обезвоженном EtOH с (EtO)₂C=O в атмосфере аргона (схема 65), в следствие чего были получены *N*-(2-*X*-4-йодфенил)изоциануровые кислоты (**86**). При этом первоначально была получена натриевая соль целевого соединения, которая затем была переведена в кето форму подкислением HCl [110].

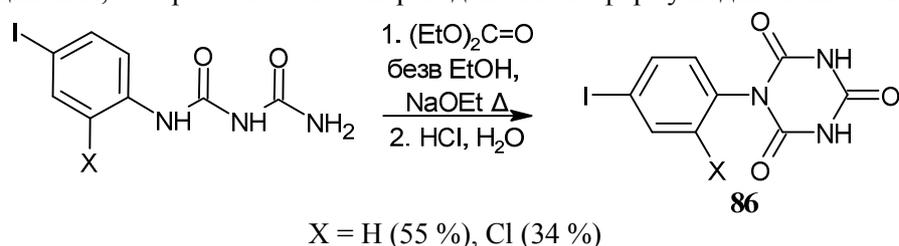


Схема 65. Синтез *N*-(2-*X*-4-йодфенил)изоциануровых кислот

Образование 3,5-диарил-4-фенилимино-6-оксогексагидро-1,3,5-триазин-2-тионов (**87**) возможно при взаимодействии 1,5-дизамещённого тиобиурета с фенилизоцианодихлоридом в бензоле при кипячение в течение 5 часов, первоначально образуется 1,3,5-тиадиазин (**88**), который после изомеризации переходит в конечный продукт **87** (схема 66) [111].

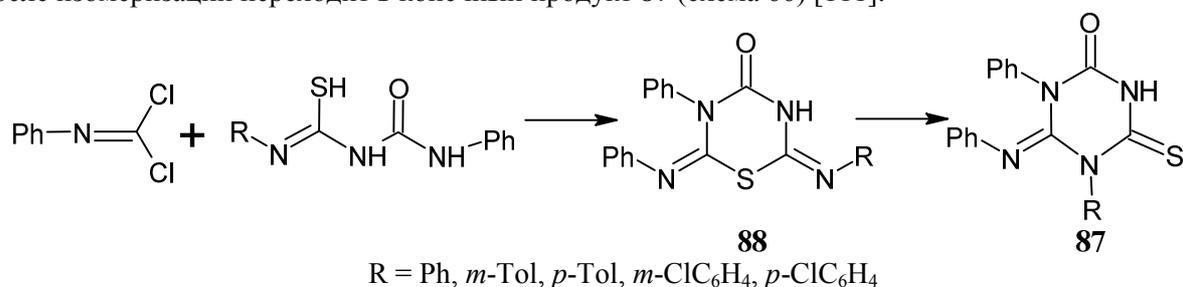


Схема 66. Взаимодействие 1,5-дизамещённого тиобиурета с фенилизоцианодихлоридом

Циклизацией ацилбиуретов (**89**), которые могут быть получены из 3-ацилгуанидин-1-карбоксамидов (**90**) путем кислотного гидролиза, в присутствии NaOH получен гуанамид (2-замещённый-4,6-дигидрокси-*s*-триазин, **91**) (схема 67). В 1929–1930 гг. эта реакция была изучена Остроговичем [112].

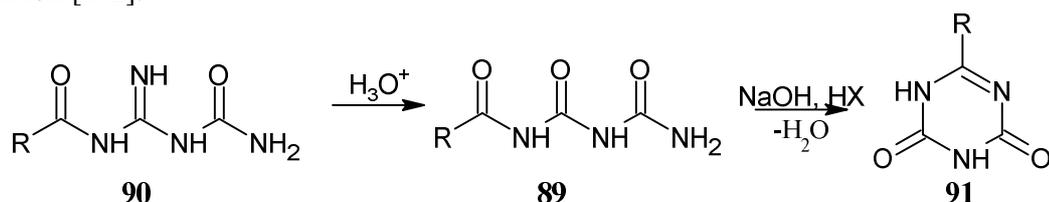


Схема 67. Синтез гуанамида

В то время как бензоильное производное (**92**) дает соответствующий 1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион (**93**, $X = O$) с почти количественным выходом, ацетильное производное цикли-

зуется лишь частично [40]. 1-Бензоил-2-тиобиурет подвергается той же реакции циклоконденсации при обработке гидроксидом натрия, давая 6-фенил-4-сульфанил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-он (**94**, X = S) с аналогичным выходом. При обработке соединения **94** пероксидом водорода образуется триазин-2,4-дион (**93**) (схема 68) [113].

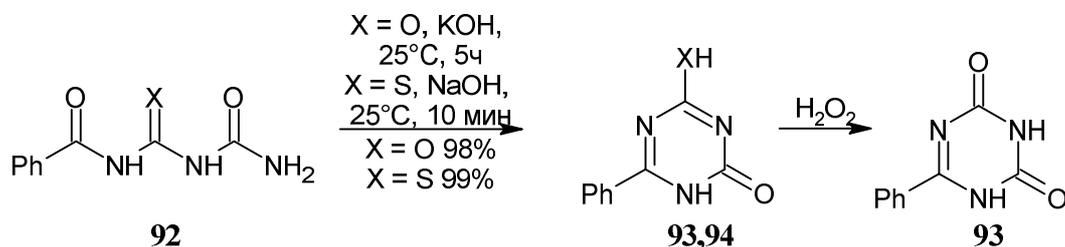
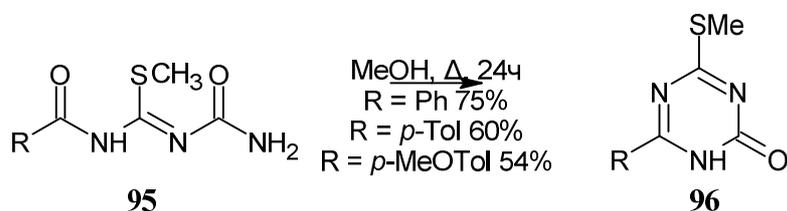


Схема 68. Циклоконденсация 1-бензоил-2-тиобиурета

В аналогичной реакции 3-ацил-2-метилзотиомочевина-1-карбоксамиды (**95**) при нагревании в метаноле циклизуются до соответствующих 4-(метилсульфанил)-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов (**96**) (схема 69) [40].

Схема 69. Циклоконденсация с образованием 4-(метилсульфанил)-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов

Среди аналогичных рассмотренным выше исходных соединений можно отметить, например, формилбиурет (**97**), который получают из амидиниевой соли биурета, а затем циклизуют в дигидрокситриазин (**98**) (схема 70) [114].

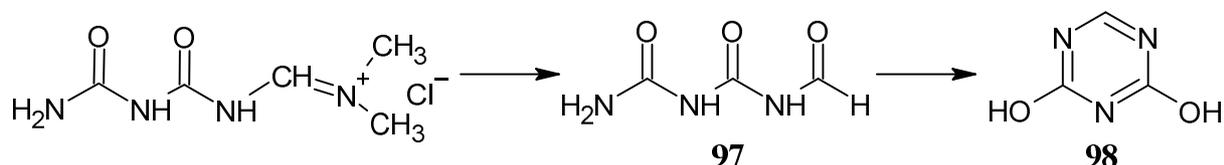
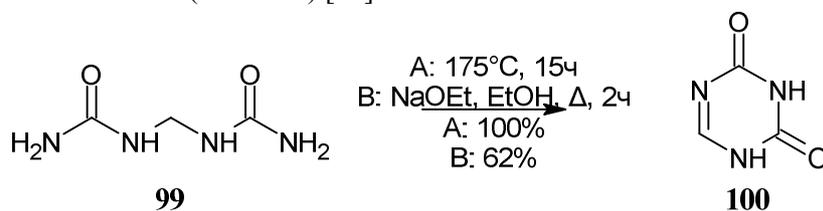


Схема 70. Получение дигидрокситриазина

N1,N2-Дикарбамоилформимидамид (**99**) количественно превращается в 1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион (**100**) при нагревании до 175 °С. Циклизация также может быть достигнута с помощью этилата натрия в кипящем этаноле, однако выход продукта по такой методике существенно ниже и составляет 62 % (схема 71) [40].

Схема 71. Превращение N1,N2-дикарбамоилформимидамида в 1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион

Обработкой диарил имидодикарбонимидатов (**101**) (O,O-диарилизобиуретов, полученных взаимодействием арилцианатов с аммиаком) арилцианатами дает 4,6-бис(арилокси)-1,3,5-триазин-2-амины (**102**) с хорошим выходом (схема 72) [40].

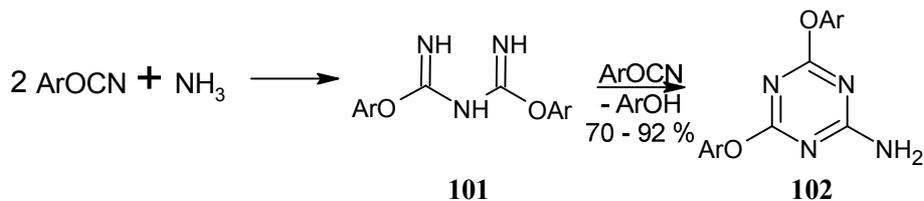


Схема 72. Взаимодействие диарил имидодикарбонимидатов с арилцианатами

Пути получения триазинтионов циклизацией дитиобиуретана с основанием получили меньшее распространение [40]. 1-Алкилиден-2,4-дитиобиуреты (**103**) при нагревании в водном гидроксиде натрия претерпевают циклизацию в 1-алкил/арил-6,6-диалкил-дигидро-1,3,5-триазин-2,4-дитионы (**104**) (схема 73).

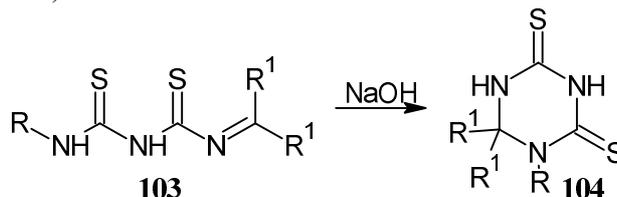


Схема 73. Синтез 1-алкил/арил-6,6-диалкил-дигидро-1,3,5-триазин-2,4-дитионов

Получить триазин-дитион можно исходя из дитиобиурета (**105**) и ацетона. Так, взаимодействие дитиобиурета **105** с ацетоном в этаноле при барботировании HCl привело к образованию 6,6-диметил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дитиона (**106**) с выходом 88 %, который был выделен последовательным добавлением сначала избытка 1*M* NaOH и затем уксусной кислоты. Дальнейшее приквашивание пероксида водорода к дитиону **106** в 2,5*M* NaOH при 40–45 °C и последующем нагреве до 80 °C приводит к диметил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диону (**107**) с выходом 85 %, выделение дикетона осуществляют подкислением 2*n* серной кислотой (Схема 74) [108].

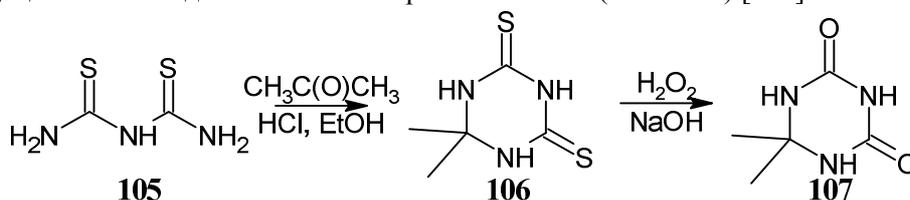


Схема 74. Взаимодействие дитиобиурета с ацетоном и перевод в форму дикетона

Реакция изотиоцианатов с 1,3,5-тризамещенным 2,4-дитиобиуретом (**108**) в присутствии порошкообразного гидроксида натрия или калия в полярном растворителе дала 1,3,5-тризамещенные 6-(алкилимино)-1,3,5-триазин-2,4-дитионы (**109**). Конденсация изотиоцианата не происходила в случае арильного заместителя у атома азота. Триазины **109** были чувствительны к присутствию кислоты и легко гидролизовались до 4,6-дитиоксотетрагидрол,3,5-триазин-2-онов (**110**) (схема 75) [40].

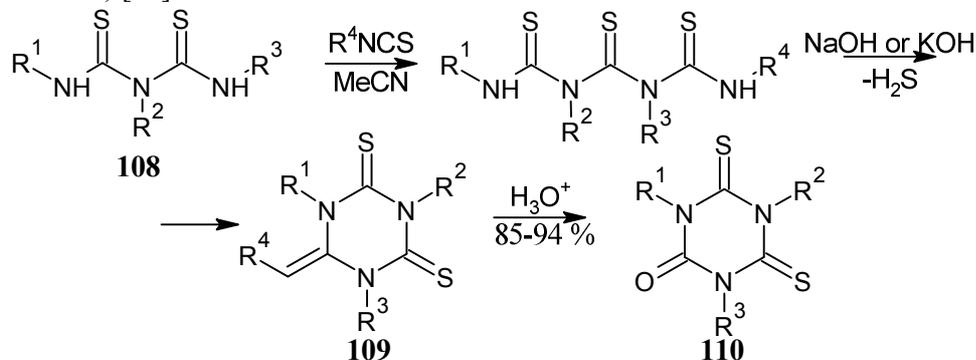
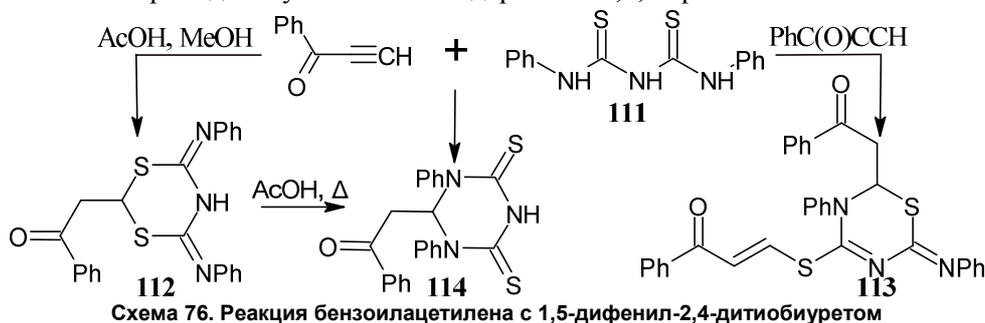


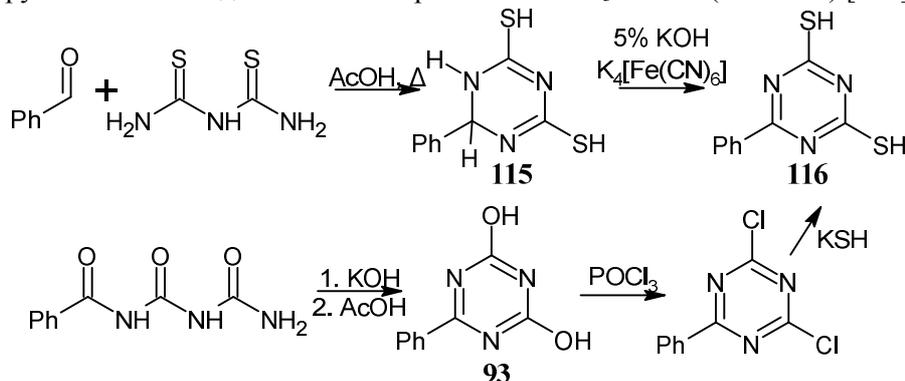
Схема 75. Получение 4,6-дитиоксотетрагидро-1,3,5-триазин-2-онов

Реакция бензоилацетилена с 1,5-дифенил-2,4-дитиобиуретом (**111**) в растворителях MeOH, C₆H₆ или MeCN протекает неселективно с образованием смеси продуктов (схема 76), таких как

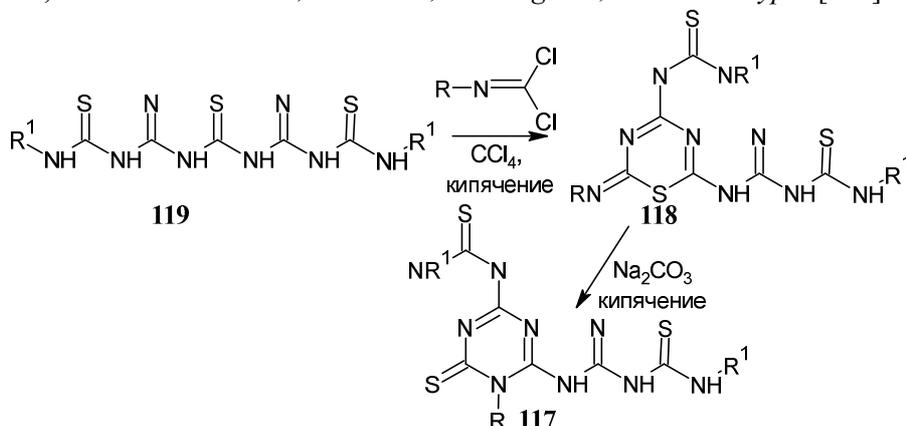
2-(бензоилметил)-4,6-ди(фенилимино)дигидро-4*H*-1,3,5-дитиазин (**112**), 2-(бензоилметил)-4-(бензоилвинил)сульфанил-3-фенил-6-(фенилимино)-3,6-дигидро-2*H*-1,3,5-тиадиазин (**113**) и 2-(бензоилметил)-1,3-дифенилгексагидро-1,3,5-триазин-4,6-дитион (**114**) [115, 116]. Кипячение 1,3,5-дитиазина **108** приводит к увеличению содержания 1,3,5-триазина **114**.



При кипячении бензальдегида с дитиобиуретом в ледяной уксусной кислоте был получен 6-фенилдигидро-1,3,5-триазин-2,4-дитиол (**115**), его окисление до 6-фенил-1,3,5-триазин-2,4-дитиола (**116**) проводили в среде 5%-ного гидроксида калия с гексацианоферратом (II) калия. Альтернативный путь получения соединения **116** состоит в циклизации 1-бензоилбиурета при действии щёлочи с дальнейшим замещением гидроксогрупп в 6-фенил-1,3,5-триазин-2,4-диоле **93** на группы -SH последовательной обработкой POCl₃ и KSH (схема 77) [117].



В исследовании [118] ряд 1-*R*-(2*H*)-4-(3-*R*¹тиокарбамидо-1-ил)-6-(2-имино-4-тио-5-*R*¹биурето-1-ил)-1,2-дигидро-*s*-триазин-2-тионов (**117**) был получен путем изомеризации 2-(2-имино-4-тио-5-*R*¹биурето-1-ил)-4-(3-*R*-тиокарбамидо-1-ил)-6-*R*-имино-1,3,5-тиадиазина (**118**) в присутствии этанольного раствора бикарбоната натрия (схема 78). Производные тиадиазина **118** были синтезированы взаимодействием 1,3-*бис*-(*N*-фениламидинотиокарбамида) тиокарбамида (**119**) и арил/алкилизотиоцианидхлоридов. Все синтезированные *s*-триазины были проверены на антимикробную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактериальных организмов, а именно: *S. aureus*, *B. subtilis*, *A. aerogenes*, *E. coli* и *S. typhi* [118].



Таким образом, различные синтезы на основе мочевины, тиомочевины и их производных являются практичными и эффективными для получения различных 1,3,5-триазинонов и -тионов. Выходы продуктов при этом достаточно высоки, а исходные вещества – доступны, осуществление синтезов не требует особых условий их проведения.

1.3. Синтезы на основе амидинов

Амидины являются полезными исходными материалами для синтеза диалкил- и диарилзамещенных 1,3,5-триазинов, поскольку они могут создавать как N-C-N, так и N-C-фрагмент. Синтез 2-гидрокси-4,6-диарил-*s*-триазинов (**120**) из двух молей ариламидина и одного моля фосгена был описан Пиннером и соавторами более века назад. На первом этапе этой реакции образуется *N,N'*-бис-имидилмочевина (**121**), которая при нагревании выше своей точки плавления подвергается замыканию цикла в желаемый гидрокси-*s*-триазин с выделением аммиака (схема 79) [119, 120].

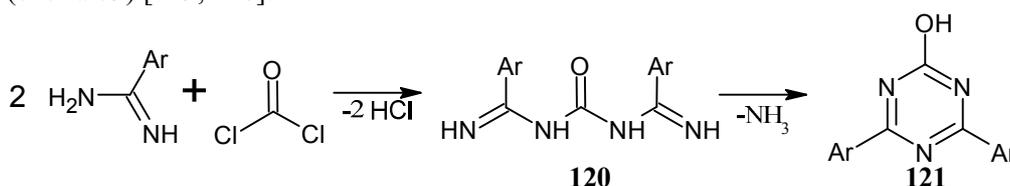


Схема 79. Синтез Пиннера

Этот метод также использовался для получения различных 4,6-бис(хлоралкил)-замещенных 1,3,5-триазин-2(1*H*)онов (**122**) (схема 80) [40] Из-за своей кислотности полученные триазины кристаллизуются в виде солей 1:1 с амидиновым реагентом.

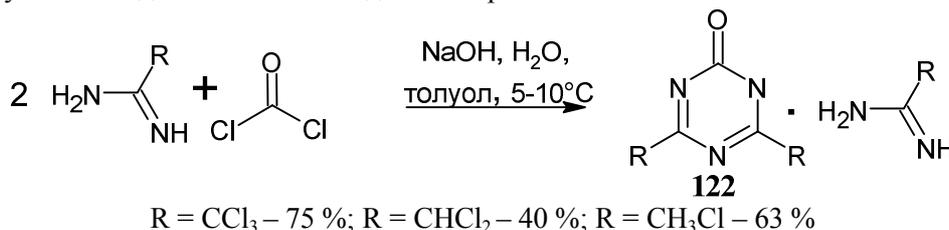
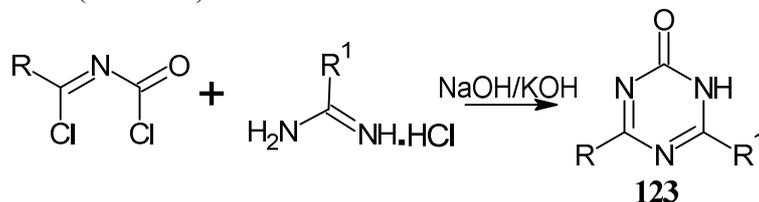


Схема 80. Синтез 4,6-бис(хлоралкил)-замещенных 1,3,5-триазин-2(1*H*)онов

Такой синтез на основе амидинов хотя и может считаться простым и дающим удовлетворительные выходы продуктов, однако при своем проведении требует особой техники безопасности, поскольку тот же фосген является крайне активным газообразным ядовитым веществом.

1,3,5-Триазин-2(1*H*)-оны (**123**) с двумя различными заместителями в 4-ом и 6-ом положениях получены с высоким выходом из реакции *N*-(1-хлоралкилиден)карбамоилхлоридов с амидинами в присутствии щелочи [40]. При использовании тиомочевины в качестве фрагмента N-C-N в реакции с *N*-(1-хлорбензил)бензимидаилхлоридом образуется соответствующий 3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тион **123** (схема 81).

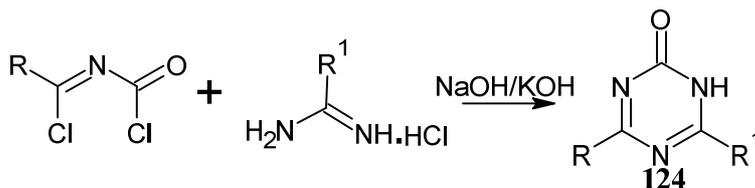


R = Ph, CCl₃;

R¹ = Me, SMe, Ph, Bn

Схема 81. Реакция *N*-(1-хлоралкилиден)карбамоилхлоридов с амидинами

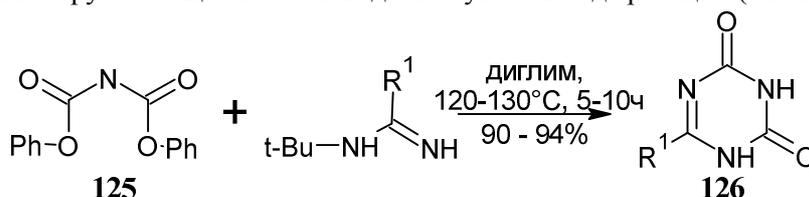
Реакция *N*-ацилтиоамидов или *N*-(этоксикарбонил)тиоамидов с различными амидинами позволяет получать 1,3,5-триазины с двумя или тремя различными заместителями. Таким образом, *N*-(этоксикарбонил)тиоамиды реагируют с гидрохлоридом бензимидамида или хлоридом *S*-бензилизотиоурония в присутствии алкоголята натрия с получением дизамещенных 1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов (**124**) (схема 82) [121].



R = 4-Tol, 4-ClC₆H₄, 1*H*-пиррол-2-ил; R¹ = Ph, SBn

Схема 82. Синтез дизамещенных 1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов

Данный метод синтеза также может приводить к синтезу 1,3,5-триазин-2,4-дионов. Реакция дифенилимидодикарбоната (**125**) с *N*¹-*трет*-бутилбензиимидамидами дает 6-арил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,2*H*)-дионы (**126**) при 120–130 °С почти с количественным выходом [122]. Предполагается, что *трет*-бутильная группа отщепляется в виде изобутена в ходе реакции (схема 83).



R¹ = Ph, 4-Tol, 4-BrC₆H₄

Схема 83. Реакция дифенилимидодикарбоната с *N*¹-*трет*-бутилбензиимидамидами

Аналогичным образом были получены производные триазин-2,4-диона **126**, содержащие в своей структуре остатки α-аминокислот. Для этого раствор дифенилимидодикарбоната **125** перемешивали с различными имидамидами в дихлорметане при комнатной температуре с добавлением диазабиклоундецена, что привело к образованию соответствующих 6-замещённых-1,3,5-триазин-2,4-дифенилимидодикарбонатов **126** с выходами 62–67 % (схема 84) [123].

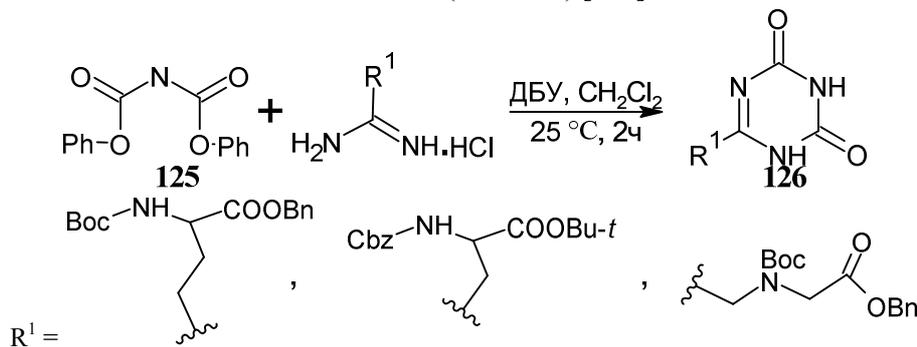
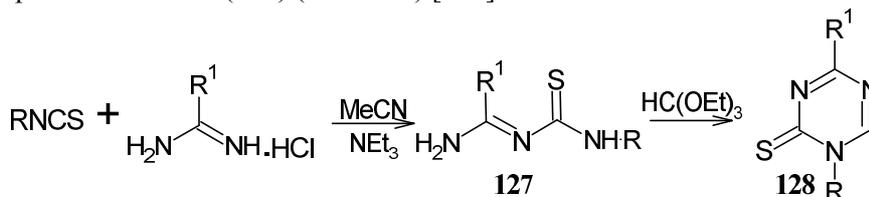


Схема 84. Синтез замещённых 1,3,5-триазин-2,4-дионов

Удобным способом получения *s*-триазинов и тионов является синтез из амидинов и изо(тио)цианатов. Взаимодействие гликозил изотиоцианата с фармамидином или ацетоамидином в ацетонитриле приводит к замещённым амидинотиомочевинам (**127**) (ранее нами уже были рассмотрены способы синтеза триазинов из гуанидинотиомочевин и ортоформиата (схема 54) и другие способы получения триазинов из гуанилмочевинных систем, что представлено на схемах 49–59). Амидинотиомочевины также реагируя с этил ортоформиатом образуют соответствующие 1,3,5-триазин-2-тионы (**128**) (схема 85) [124].



R = гликозил; R¹ = H, Me

Схема 85. Образование триазин-2-тионов из амидинов и изотиоцианатов

Исследован ряд структурно разнообразных изотиоцианатов и ариламидинов в синтезе новых 6-ариламино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тионов (**129**) с хорошими выходами. Для их получения изотио-

цианаты нагревают при 80 °С с арил(гетарил)амидинами в присутствии NaOH в ДМФА, подвергая микроволновому облучению в течение 15–25 минут (схема 86) [125].

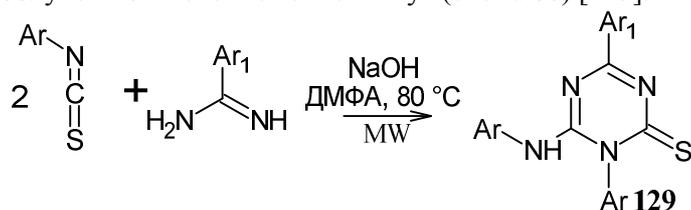


Схема 86. Домино [3+2+1] гетероциклизация

Структуры полученных соединений **129** установлены с использованием спектральных методов анализа и в случае двух триазинов с помощью РСА (рис. 12) [125].

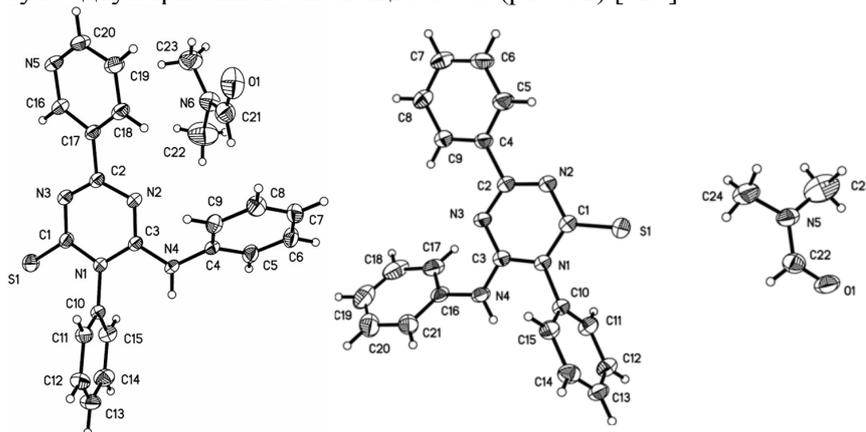


Рис. 12. Структуры соединений **129** по данным РСА

Взаимодействие ароилизо(тио)цианатов (**130**) или ацилизо(тио)цианатов **130** с алкил/ариламидинами используется для получения несимметрично замещённых триазинов. Данный метод прост в исполнении и позволяет получать триазин-2-оны высокой чистоты с хорошими и отличными выходами [126–128]. Кроме того, исходные ароил/алкилизоцианаты **130** могут быть получены при взаимодействии амидов с оксалил хлоридом (COCl₂), далее они не подвергаются выделению из реакционной смеси и происходит дальнейшая конденсация до 4,6-дизамещённых-1,3,5-триазин-2-онов (**131**) (схема 87) [128].

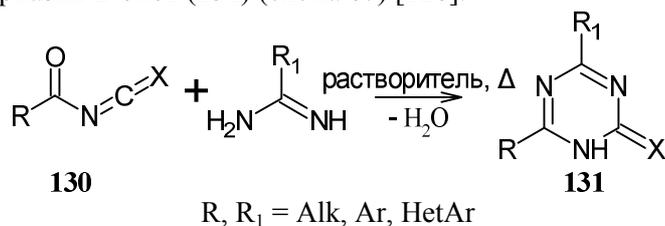


Схема 87. Конденсация амидинов с изо(тио)цианатами

Для некоторых полученных триазинов **131** удалось установить строение методом рентгеноструктурного анализа монокристаллического образца, общий вид молекул представлен на рис. 13, эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны на уровне 50 % вероятности [128].

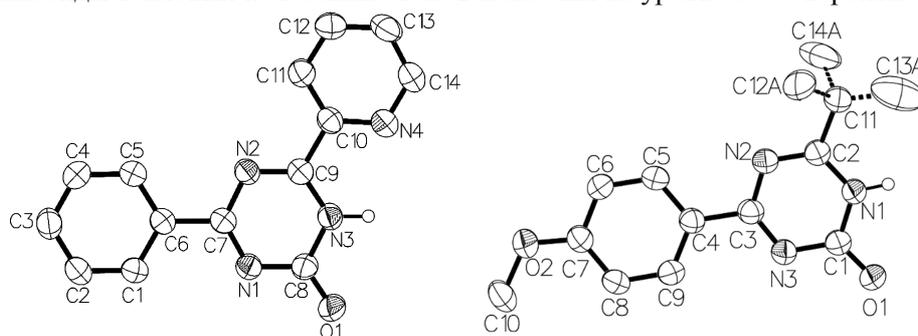


Рис. 13. Общий вид молекул **131** по данным РСА

1,3,5-Триазин-2(1*H*)-тионы **131** с хорошим выходом могут быть получены циклоконденсацией ароил- или этоксикарбонилизотиоцианатов **130** не только с амидинами, но и с изо(тио)мочевинами или гуанидинами (схема 88) [40]. Добавление гидроксида натрия к двухфазной реакционной смеси генерирует свободное основание из соли амидиния и катализирует циклизацию. *N*-Арилимидоилизотиоцианаты подвергаются той же реакции в аналогичных условиях, что и ацилизотиоцианаты. Однако, использование другой уходящей группы не имеет преимуществ.

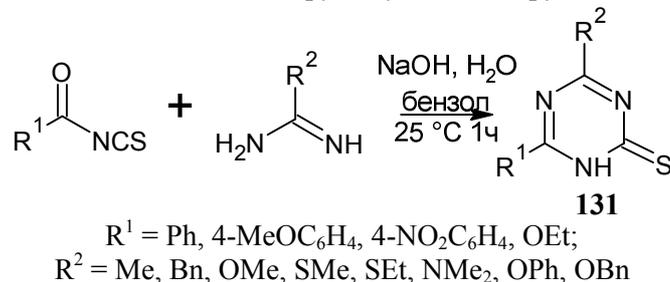


Схема 88. Циклоконденсация ароил- или этоксикарбонилизотиоцианатов с амидинами

Вышеописанный метод сборки триазинового цикла удобен, в частности тем, что целевые несимметрично замещённые триазины могут быть получены двумя путями. Так бензоилизотиоцианат при циклизации с различными гидрохлоридами амидина и затем одностадийным хлорированием образует 2-хлор-4- R_1 -6- R_2 -1,3,5-триазин (**132**). Альтернативно, те же соединений **132** были получены циклизацией различных замещённых диизоцианатов с гидрохлоридом бензамидина и затем одностадийным хлорированием (схема 89) [129].

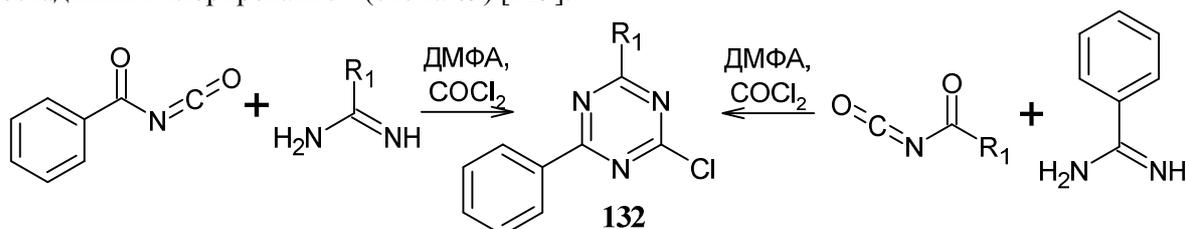


Схема 89. Синтез различных замещённых триазинов **132**

Независимо от природы заместителя амидина, реакции этоксикарбонилизотиоцианата **130** с 1-ним эквивалентом амидинов в присутствии 2 М NaOH протекали с образованием целевых 6- R -4-тиоксо-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1*H*)-онов (**133**) с хорошими выходами в толуоле или бензоле при комнатной температуре (схема 90) [130–131].

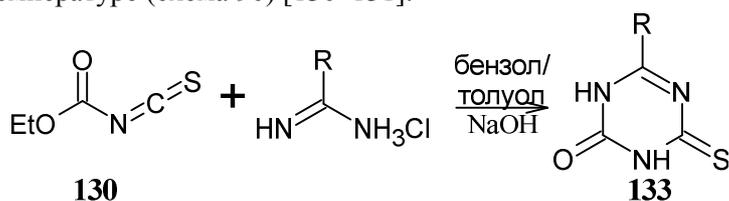


Схема 90. Реакция этоксикарбонилизотиоцианата с амидинами

При реакции цианодитиоимидокарбонатов (**134**) с производными амидина образуются *S*-метилзамещённые 1,3,5-триазин-2-амины (**135**). Когда диметилцианодитиоимидокарбонат **134** реагирует с замещёнными бензидамидами или гидрохлоридами 2-бензилизотиомочевины в присутствии *N,N*-диизопропилэтиламина, соответствующие 4-(метилсульфанил)-1,3,5-триазин-2-амины **135** получают с хорошим выходом [40]. Соли 2-метилизотиомочевины и тиобисформидамида подвергаются той же реакции с диметилцианодитиоимидокарбонатом **134** с образованием соответствующих триазинов **135** в присутствии разных оснований. Когда в дитиоимидокарбонате одна из двух метилсульфанильных групп заменяется цианоаминогруппой, а нитрильная функциональная группа преобразуется в сложный эфир, соответствующие 1,3,5-триазины получают с умеренным выходом (схема 91) [40].

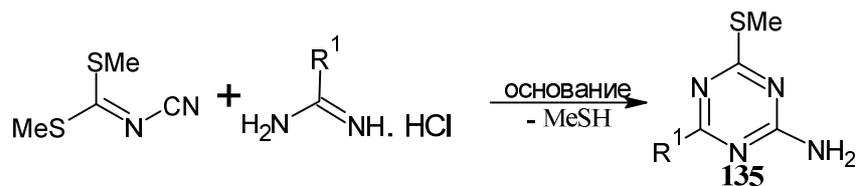


Схема 91. Синтез S-метилзамещенных 1,3,5-триазин-2-аминов

Аналогично цианодитиоимидокарбонатам **134** диметилацилдитиоимидокарбонаты (**136**), как фрагмент C—N—C, реагируют с производными амидина с образованием 2-(метилсульфанил)-1,3,5-триазинов (**137**) с умеренным выходом (схема 92) [40].

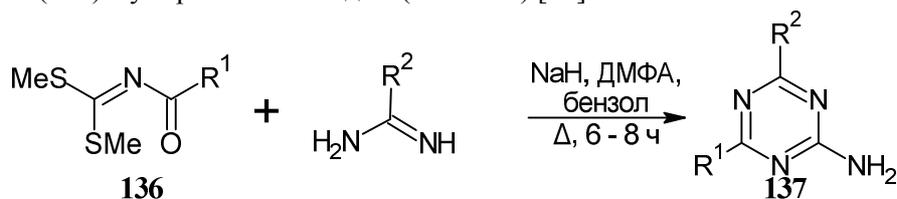


Схема 92. образование 2-(метилсульфанил)-1,3,5-триазинов

Необычным способом синтеза диарилзамещенного-1,3,5-триазинона (**138**) является реакция термолитического разложения 3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил-метилгидразинов (**139**) [132]. Термическое превращение соединений **139** можно объяснить так, как показано на схеме 93. Первой стадией процесса, по-видимому, является разрыв N—O связи в исходных циклических соединениях, который протекает даже при комнатной температуре.

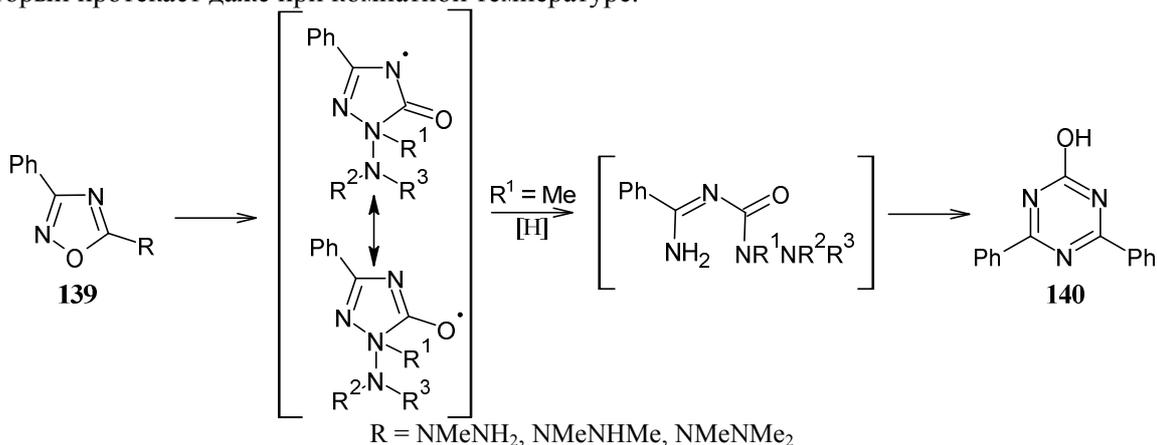


Схема 93. Термическое разложение 3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил-метилгидразинов

Триазидиеновые иодиды (**141**) содержат амидиновый фрагмент и также, как аналогичные гуанил(тио)мочевины (см. схемы 50–60), являются эффективными промежуточными продуктами в гетероциклическом синтезе. Они реагируют с фенилизоцианатом, давая соответствующие триазиноны (**142**) или триазинтионы (**143**) (схема 94) [133].

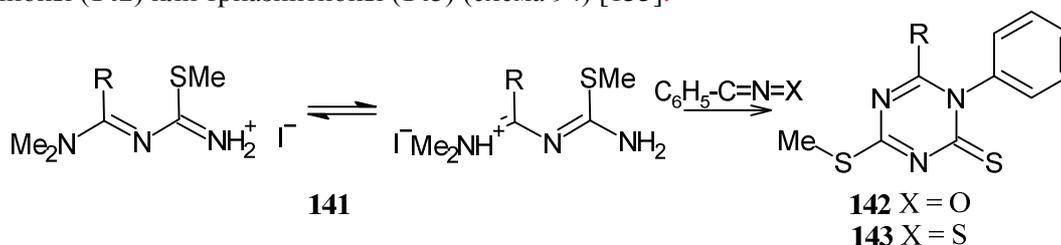


Схема 94. Триазидиеновые иодиды в синтезе триазинонов(тионов)

Схожим образом замещённые триазинтионы могут быть получены из производных амидино-тиомочевины. Так, региоселективная гетероциклизация производного амидино-тиомочевины (**144**) с метилатом натрия дала дигидротриазинтион (**145**). Если заместитель R был отличен от водорода, то образовывались тиadiaзины (схема 95) [40].

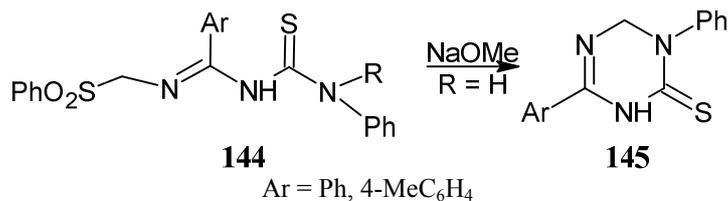


Схема 95. Получение дигидротриазинтиона

1,3,5-Триазин-4,6-дитион-2-амин (**146**) или его S-калиевое (**147**) и S-метил производное (**148**) может быть получено из N-цианоформамидодитиокарбимата калия при его кипячении в метаноле с последующим подкислением или реакцией с метилирующим агентом для выделения S-метильного производного **148** (схема 96) [134].

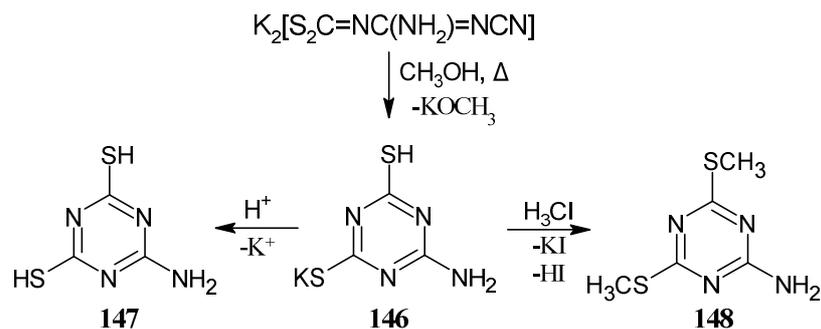


Схема 96. Синтез триазин-дитиона и его производных

Диметил N-(N²-цианоамидино)карбонимидодитиоат (**149**) при взаимодействии с аминами в ацетоне или диоксане при температуре ниже комнатной образуются промежуточные N-R-N¹-(N²-цианоамидино)-S-метилизотиомочевины (**150**), которые при нагревании до 30 °С циклизируются в соответствующие 2-метилсульфанил-1,3,5-триазины (**151**) (схема 97) [135].

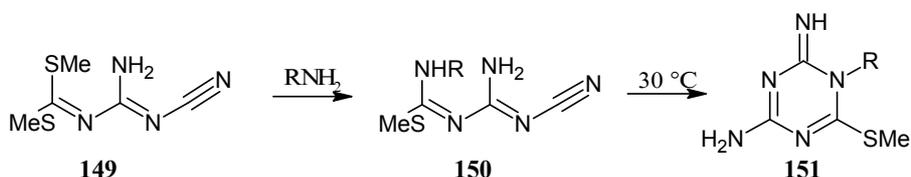


Схема 97. Получение 2-метилсульфанил-1,3,5-триазина

Подводя небольшой итог, можно отметить, что амидины и их производные являются удобным исходным соединением для синтеза ди- и тризамещённых 1,3,5-триазинов, содержащих различные алкильные и арильные заместители в положениях 4,6 или 2,4,6. Однако, для введения оксо или тиооксогруппы необходимо использовать дополнительные реагенты, содержащие данные функции.

1.4. Синтезы на основе производных гуанидина

Для получения amino-замещённых 1,3,5-триазинон(онон) используют не мочевины (тиомочевины) и их производные, а производные гуанидина. Известно несколько подходов к синтезу 4(6)-амино-1,3,5-триазин-2-онон и 2-тионон из производных гуанидина. Приведем ниже некоторые из них.

Во-первых, реакция замещённых гуанидинов с ароилизотиоцианатами **130** аналогично реакциям амидинов с ароилизотиоцианатами (см. схемы 87–90) приводит к образованию соответствующих 1,3,5-триазин-2-тионон (**152**), замена амидинов на гуанидин приводит к появлению amino- или диалкиламиногруппы в 4-ом положении триазина-2-тионон (схема 98) [126, 127, 136].

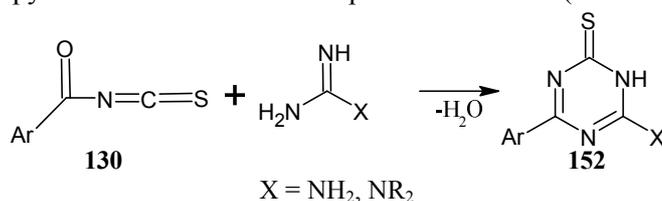


Схема 98. Синтез 4-амино/диалкиламино-1,3,5-триазин-2-тиона

Во-вторых, получить N^2,N^2 -диметил-6-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2,4-диамин (**153**) можно обработкой сульфата N,N -диметиламиногуанидина (**154**) диметил- N -цианодитиоиминокарбонатом в присутствии карбоната калия при кипячении (схема 99) [137].

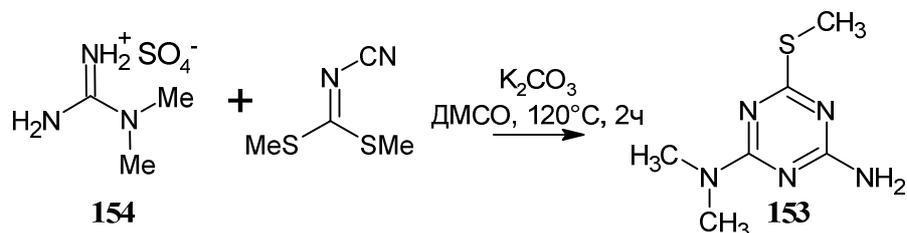


Схема 99. Получение N^2,N^2 -диметил-6-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2,4-диамина

В-третьих, известен ряд реакций с использованием гуанидиннитрилов, приводящих к формированию триазинового цикла. Так гуанидин-1-карбонитрил реагирует с метилтрифторацетатом после активации метоксидом натрия и хлоридом цинка(II) с образованием 4-метокси-6-(трифторметил)-1,3,5-триазин-2-амин (**155**) с высоким выходом (схема 100) [40].

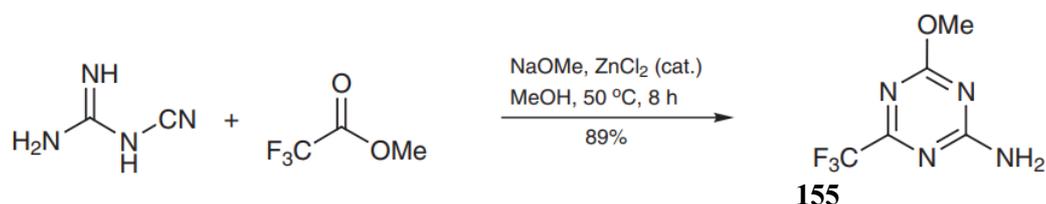


Схема 100. Реакция гуанидин-1-карбонитрила с метилтрифторацетатом

Схожим образом гуанидин-1-карбонитрил подвергается конденсации с мочевиной в мольном соотношении 1:1 тигельным методом без растворителя, что приводит к замыканию 1,3,5-триазинового цикла с высоким выходом и чистотой (схема 101). Очистку полученного 4,6-диамино-1,3,5-триазин-2-она (аммелина, **156**) проводят перекристаллизацией из водного раствора Na_2CO_3 . Монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным испарением раствора соединения **156** в водном NH_3 (25 мас. %) [138].

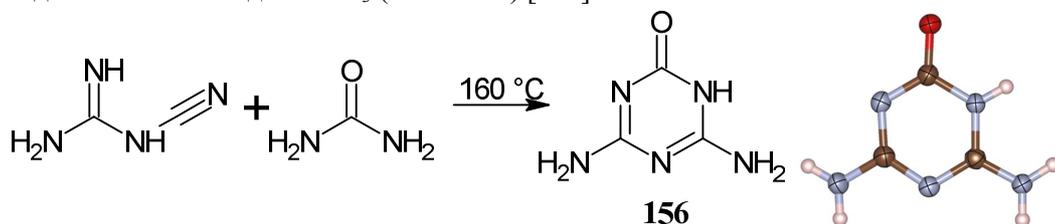


Схема 101. Образование аммелина

Реакции 1,2-дицианогуанидиновых солей с концентрированными галогенводородами приводит к гидрогалогенидам диамино-1,3,5-триазин-4-она (**156**) с высокими выходами >95% (схема 102) [40].

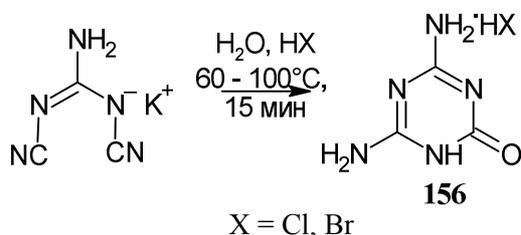


Схема 102. Взаимодействие 1,2-дицианогуанидиновых солей с конц. галогенводородами

Калиевая соль гуанидин-1,2-дикарбонитрила в водном растворе реагирует с сероводородом в автоклаве при повышенных температурах, образуя смесь 4,6-диамино-1,3,5-триазин-2(1H)-тиона (**157**) и 6-амино-1,3,5-триазин-2,4(1H,2H)-дитиона (**158**) в равных количествах, которая легко разделяется, поскольку дитиоаммелид калия хорошо растворим в кипящей воде, а тиюаммелин остаётся нерастворённым (схема 103) [40].

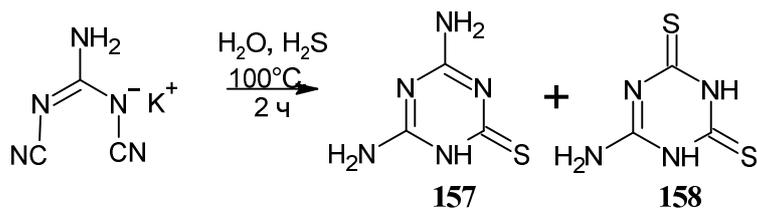


Схема 103. Реакция соли гуанидин-1,2-дикарбонитрила с сероводородом

Аналогичное соединение **157** можно получить при конденсации дициандиамида с изотиоцианатом в ацетоне в присутствии щёлочи (схема 104) [96].

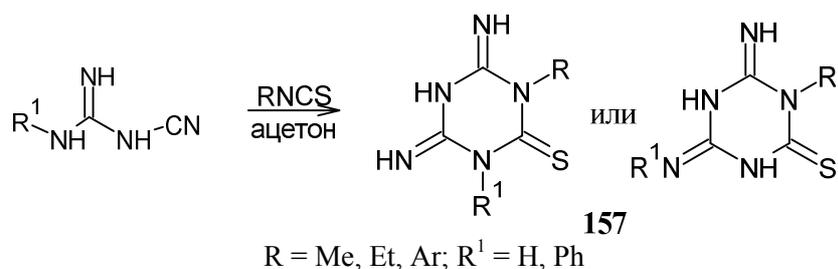


Схема 104. Конденсация дициандиамида с изотиоцианатом

Цианозамещенный дитиоимидокарбонат дикалия (**159**) можно считать формальным тиоаналогом 3-ацилгуанидин-1-карбонитрила. Его циклизация в нейтральных или щелочных условиях [40] приводит к 6-амино-1,3,5-триазин-2,4(1H,3H)-дитиону (**158**) с выходом 63 % после подкисления (схема 105).

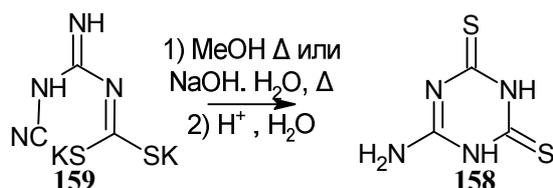


Схема 105. Циклизация цианозамещенного дитиоимидокарбонат дикалия

Получить аналогичный триазиндтиону **158** 6-амино-1,3,5-триазин-2,4-дион (**160**) можно взаимодействием 1,3-замещённого гуанидина с хлоркарбонилизоцианатом в ТГФ при взбалтывании в течение 2 часов (схема 106) [139].

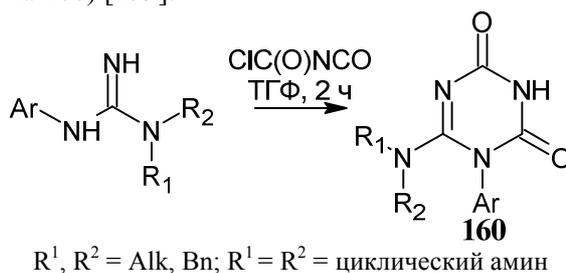


Схема 106. Получение 6-амино-1,3,5-триазин-2,4-диона

1-Ацилгуанидины образуют N-C-N-C фрагмент в реакции с нитрилами с образованием 1,3,5-триазинов. По этой реакции различные 1,3,5-триазин-2-амины (**161**) с различными заместителями в 4- и 6-положениях получают с хорошим выходом (схема 107) [40].

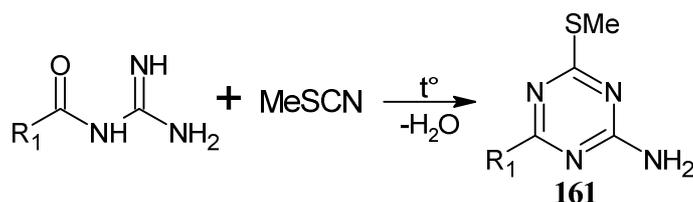


Схема 107. Ацилгуанидины в реакции с нитрилами

Реакция *N*-карбамимидоил-2-формамидаацетамида с двумя эквивалентами трихлорацетонитрилом в ДМФА приводит к образованию 6-трихлорметил-1,3,5-триазин-4-амина (**162**), который после гидролиза переходит в 4-амино-6-[(формиламино)метил]-1*H*-[1,3,5]триазин-2-он (**163**) (схема 108) [140].

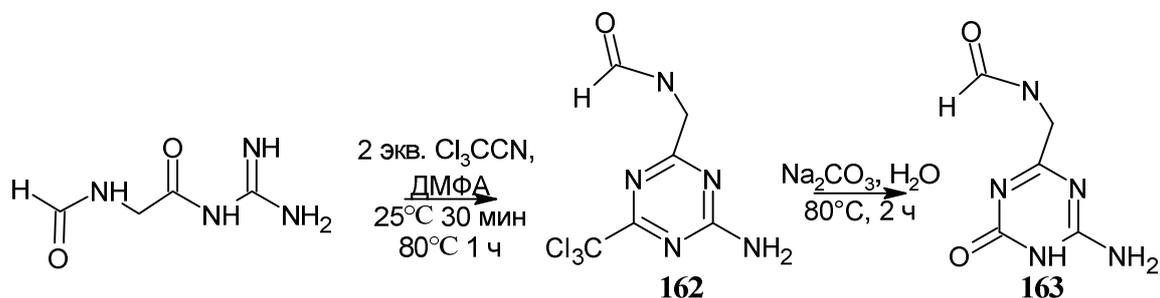


Схема 108. Образование триазинона **163**

Молекулярная перегруппировка ацилдициандиамидов, содержащих в своей структуре фрагмент амидина $\text{NH}_2\text{-C}=\text{NR}$, при нагревании приводит к 2-замещенным-4-гидрокси-6-амино-*s*-триазином (**164**). Нагревание само по себе вызывает данную перегруппировку, но соли аминов могут катализировать данную реакцию [112]. Важно отметить, что добавление сероводорода к ацилдициандиамидам приводит к соответствующим ацилгуанилтиомочевинам. Однако, последние, в свою очередь, при обработке едким натром превращаются в гуанид, а не в ожидаемый тиогуанид, поэтому подобный способ не удаётся использовать для синтеза 2-замещенных-6-амино-*s*-триазин-4-тиолов (схема 109).

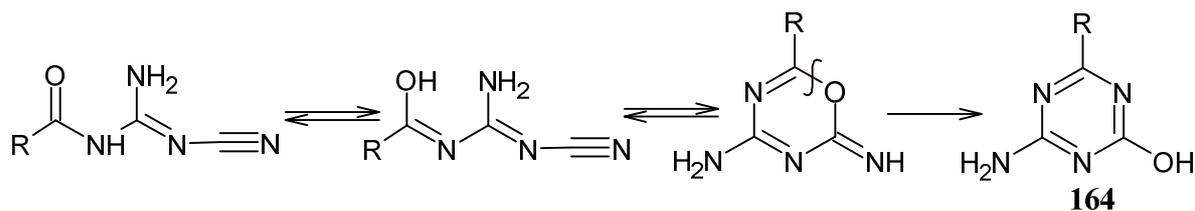


Схема 109. Молекулярная перегруппировка ацилдициандиамидов

Исходные соединения были получены путем нагревания дициандиамида, в отсутствие основания с ацилхлоридом в высококипящем растворителе, таким как хлорбензол.

4-Амино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны (**165**) легко образуются при циклизации 3-ацилгуанидин-1-карбоксамидов (**166**) при обработке основанием. 3-Ацилгуанидин-1-карбоксамиды **166** являются изолируемыми промежуточными продуктами в реакции замыкания кольца 3-ацилгуанидин-1-карбонитрилов (**167**) и образуются путем присоединения воды к цианогруппе (схема 110) [40].

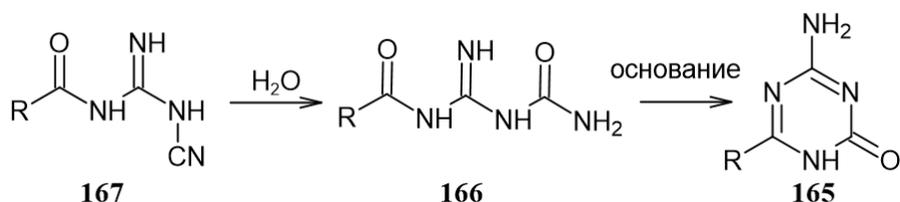
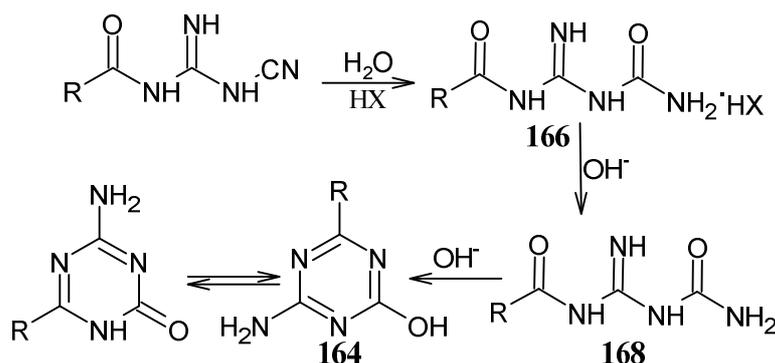
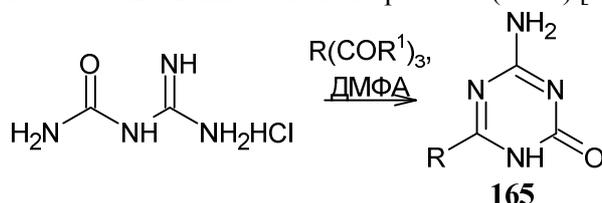


Схема 110. Циклизация 3-ацилгуанидин-1-карбоксамидов

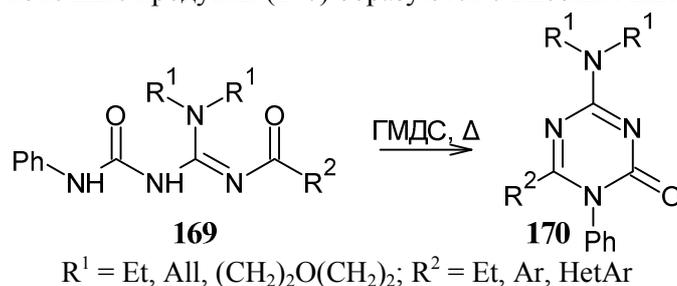
Ацилдициандиамиды также можно гидролизовать кислотами до ацилгуанилмочевины **166**. Эквивалент щелочи или избыток аммиака осаждают менее растворимое свободное основание (**168**), которое также можно циклизовать до 2-замещенного 4-гидрокси-6-амино-*s*-триазина **164** путем обработки раствора вторым эквивалентом щелочи с последующим подкислением (схема 111) [112].

Схема 111. Получение 2-замещенного 4-гидрокси-6-амино-*s*-триазина **164** из ацилдициандиамидов

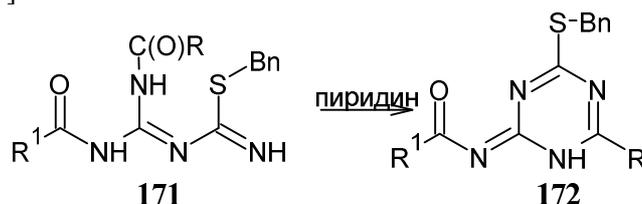
Также удобным прекурсором для синтеза триазинов является гуанилмочевина и её производные. Например, 6-замещенные 4-амино-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны **165** получают путем циклоконденсации гидрохлорида *N*-карбамоилгуанидина с ортоэфиром в ДМФА при 100 °С (схема 112). Триазины **165** также доступны (51–93 %) из бигуанидов и диэтилазодикарбоксилата с улучшением выхода по сравнению с использованием этиленкарбоната (47 %) [39].

Схема 112. Циклоконденсация гидрохлорида *N*-карбамоилгуанидина с ортоэфиром

Использование ацилцианогуанидинов способствует введению разнообразия в 4(6)-положение, но не позволяет одновременно вводить заместитель в аминогруппу. Удобным методом синтеза 1,3,5-триазинов, который позволяет вводить различные заместители по аминогруппам, что невозможно или ограничено также и при прямых реакциях, например, с цианогуанидинами, является циклизация соединений (**169**) при кипячении в присутствии гексаметилдисилазана (ГМДС). Предлагаемый авторами [104] метод не требует строгого контроля условий реакции по сравнению с методами конденсации, например, цианурового хлорида с аминами, а желаемые конечные продукты (**170**) образуются с высоким выходом (схема 113).

Схема 113. Циклизация соединений **169**

S-Бензильное производное ацилгуанилмочевины (**171**) циклизуется в пиридине до триазина (**172**) (схема 114) [39].

Схема 114. Получение бензилсульфанил-1,3,5-триазина **172**

N-карбамимидаил(трихлор)этанимидаид (**173**) также может быть использован в синтезе *симм*-триазинов. Взаимодействие **173** с аминокислотой в присутствии 1,3-дициклогексилкарбодиимида (DCC) и *N*-гидроксисукцинимидом (*N*-Hosu) приводит к образованию трихлорме-

тил-1,3,5-триазины (174), который переводят с 75%-ным выходом в триазинон (175) щелочным гидролизом (схема 115) [123].

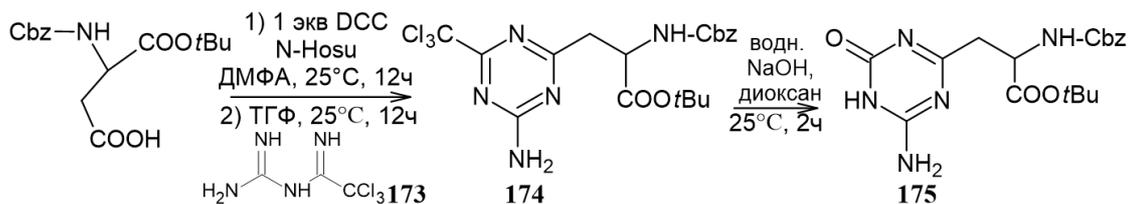


Схема 115. Синтез триазинона 175

В качестве пятиатомных фрагментов для построения 1,3,5-триазинового цикла могут выступать бигуаниды. γ -Бутиролактам и этилхлордифтиоформат используются в качестве одноатомных фрагментов для введения аминопропильной и меркаптогрупп в 1,3,5-триазиновое кольцо соответственно (схема 116) [39].

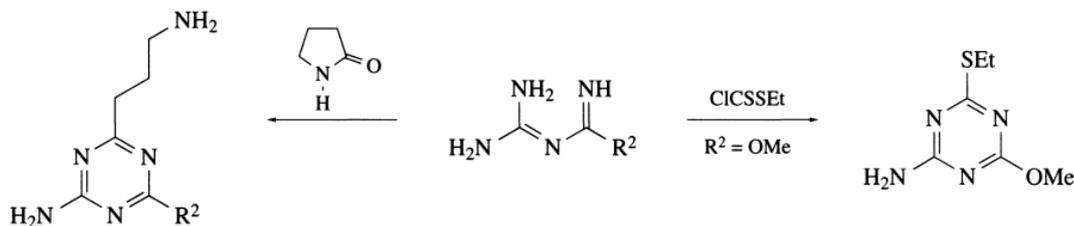


Схема 116. Использование бигуанида в синтезе триазинов

Конденсация 1-арилбигуанидов с изотиоцианатами приводит к различным 1,3,5-триазин-2-тионам в зависимости от условий реакции (Схема 117). Так при проведении реакции в ДМФА при 15 °С был получен 3-NR¹-триазинтион (176), а в пиридине при 100 °С 6-NR¹-триазинтион (177) [96].

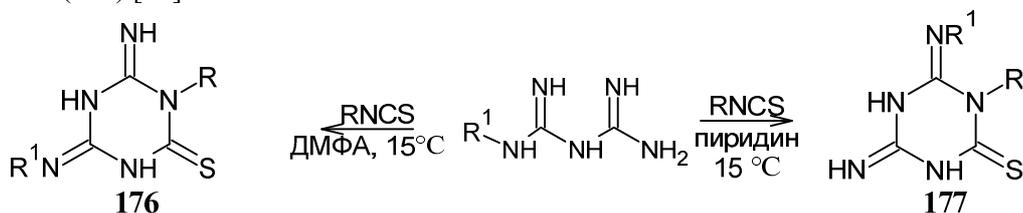


Схема 117. Взаимодействие бигуанида с изотиоцианатом

При циклизации Вос-гуанида (178), полученного реакцией между Вос-защищённым гуанидином и диметилцианамидом при нагревании при 90 °С в течение 6 часов наблюдается образование 4-амино-6-диметиламино[1,3,5]триазин-2-ола (179) (схема 118) [141].

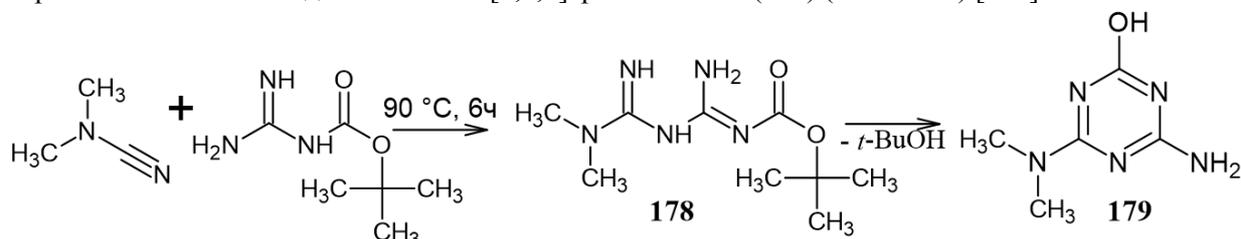


Схема 118. Циклизация Вос-бигуанида

Таким образом, гуанидины, бигуаниды и их производные могут быть использованы для синтеза триазинов(тионов), дополнительно содержащих в своей структуре одну или две аминогруппы, в отличие от методов синтеза, описанных в разделах 1.1–1.3.

1.5. Синтез на основе изо(тио)цианатов

Следующими немаловажными исходными соединениями, подходящими для сборки симметричных триазинов(тионов) являются изо(тио)цианаты. На данный момент довольно подробно изучена

одна из наиболее характерных реакций для данных соединений – их тримеризация с образованием различных триазинов.

Авторы [142] подробно представили историю исследования самоконденсации фенилизоцианата с получением тримера, которая известна достаточно давно (Saunders & Slocombe, 1948). Так, реакция мономера с образованием циклического тримера катализируется комплексными гидратами металлов (Ellzey & Mack, 1963), третичными аминами (Beitchman, 1966) и N-метилморфолином (Kogan, 1956). В 1960 Shashoua, Sweeny & Tietz сообщили о самоконденсации мономера в полимер при низких температурах (195 K) и в тример при высоких температурах (398 K) с помощью анионных катализаторов. В исследованиях Natta, DiPietro & Cambini (1962) сообщается, что при низкой температуре с использованием металлоорганических катализаторов можно получить высококристаллический полимер. В работе [142] показано, что трифенил-1,3,5-триазинтрион (**180**) может быть получен с высоким выходом при низкой температуре с подходящей концентрацией катализатора (схема 119).

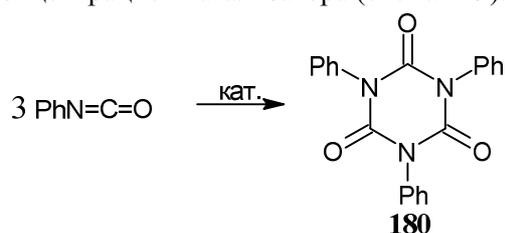


Схема 119. Тримеризация фенилизоцианата

Установлено [143], что соединение **180**, кристаллизуется в двух полиморфных формах. В ромбическом полиморфе (I), в пространственной группе *Fdd2* с $Z' = 1$, молекулы лежат в общих положениях, в то время как в моноклинном полиморфе (II), в пространственной группе *C2/c* с $Z' = 1$. В каждом полиморфе молекулы связаны водородной связью C–H...π(арен), образуя цепочки в полиморфе (I) и слои в полиморфе (II).

Ряд N-гетероциклических карбенов (NHC) [144] был оценен в качестве потенциальных катализаторов для циклотримеризации изоцианатов с получением изоциануратов (**181**). Было обнаружено, что 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден (SIPr) является высокоэффективным катализатором для циклотримеризации различных изоцианатов (схема 120).

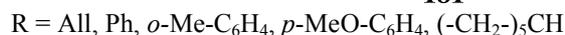
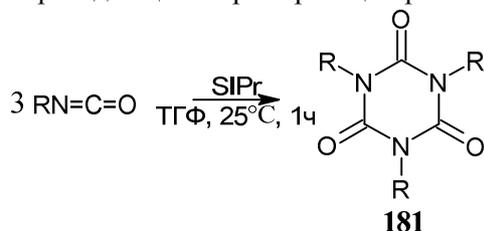


Схема 120. Тримеризация изоцианатов в присутствии SIPr

Использованные в исследовании N-гетероциклические карбены приведены на рис. 14.

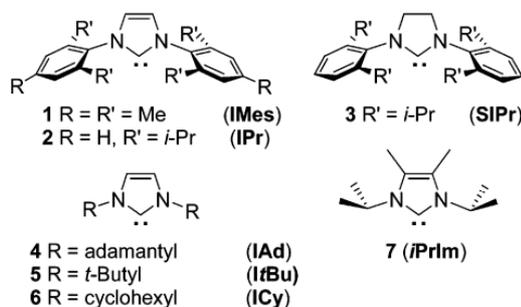


Рис. 14. N-гетероциклические карбены

Необычные циклические тетрасульфидные комплексы олова $\{(\text{CyNC}(\text{R})\text{NCy})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2\text{SnS}_4$ (Cy = циклогексил; R = Me, *t*Bu) являются превосходными

катализаторами циклотримеризации арилизоцианатов в пергидро-1,3,5-триазин-2,4,6-трионы (изоцианураты, **182**) при комнатной температуре (схема 121) [145].

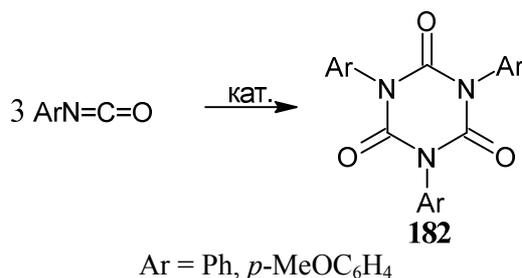


Схема 121. Тримеризация изоцианатов

Смешанные амидинато-амидокомплексы [Me₃SiNC(*t*Bu)NSiMe₃]M[N(SiMe₃)₂] (M = Sn, Ge) заявлены как отличные катализаторы циклотримеризации фенилизоцианатов в пергидро-1,3,5-триазин-2,4,6-трионы (изоцианураты) при комнатной температуре [146].

Было обнаружено, что при нагревании фенилизоцианата с 2 мол. % *p*-толуолсульфината натрия при 140 °С 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трион (трифенилизоцианурат) появляется в виде белого осадка через 12 мин с выходом 90 %. Арил- и алкилизоцианаты были эффективно преобразованы в симметричные трехзамещенные арил- и алкилизоцианураты (**183**), катализируемые *para*-толуолсульфинатом натрия как таковым или в присутствии тетрабутиламмониййодида (ТВАИ), в условиях, не содержащих растворителей. Было показано, что последний обладает более высокой каталитической активностью [147]. Процесс тримеризации происходит путем первоначальной атаки *p*-толуолсульфината натрия (**184**) на первую молекулу изоцианата, за которой следуют атаки полученных промежуточных продуктов на две молекулы изоцианата, что приводит к образованию изоцианурата, поскольку структура **184** восстанавливается (Схема 122).

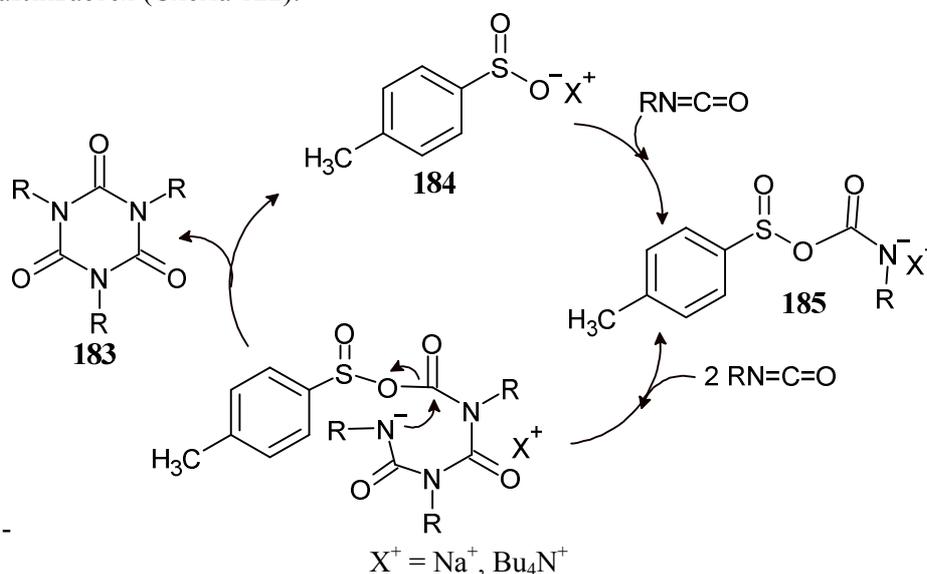


Схема 122. Тримеризация изоцианатов при катализе *para*-толуолсульфинатом

Карбоксилаты, аналогично вышеописанному тиосульфину, обладают каталитической способностью по отношению к реакциям тримеризации изоцианатов, они также являются наиболее часто используемыми катализаторами в промышленном получении полиуретанов. Авторы [148] считают, что карбоксилаты являются лишь прекатализаторами в этой реакции. Реакция карбоксилатов с избытком ароматических изоцианатов приводит к необратимому образованию соответствующих депротонированных амидных соединений (аналогичных соединению **185** на схеме 121), обладающих сильными нуклеофильными и основными свойствами. В результате они являются активными катализаторами в процессе нуклеофильной анионной тримеризации с образованием изоциануратов (**186**) (схема 123) [148].

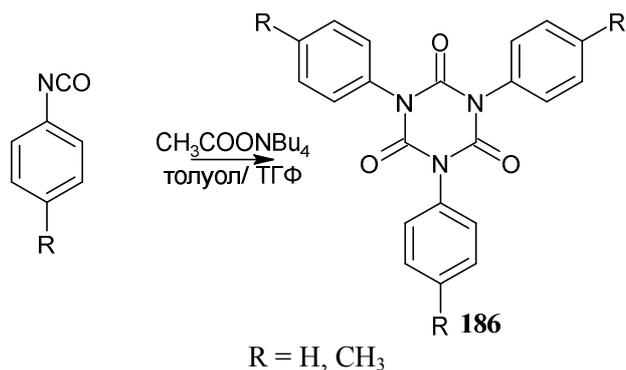


Схема 123. Тримеризация изоцианатов
при катализе тетрабутиламмоний ацетатом

Обнаружено, что нейтральные соли, CsF и фторид тетрабутиламмония (ТБАФ), очень эффективно действуют в качестве катализаторов тримеризации арил- и алкилизоцианатов. Новые ароматические изоцианураты (**187**) с различными функциональными группами были синтезированы путем катализируемой CsF селективной тримеризации реакционноспособных изоцианатов и химической трансформации продуктов (схема 124) [149].

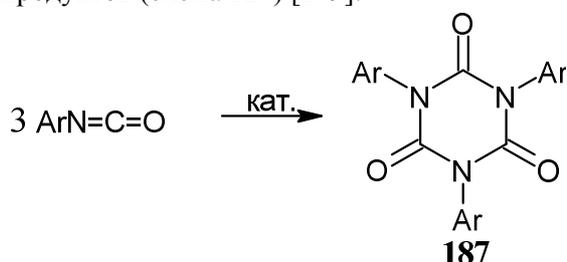


Схема 124. Тримеризация ароматических изоцианатов

При концентрациях фосфотранов ZP(MeNCH₂CH₂)₃N (Z = одиночная пара) всего 0,0033 мол. % изоцианаты каталитически тримеризуются до пергидро-1,3,5-триазин-2,4,6-трионов (изоциануратов) при комнатной температуре. Эта реакция легко протекает в присутствии или в отсутствие растворителя, и катализатор можно повторно использовать по меньшей мере шесть раз без заметного ухудшения его каталитической способности [150].

Кроме того, описан не содержащий растворителей способ эффективного получения симметрично тризамещенных арил- или алкилизоциануратов (**188**) из изоцианатов, катализируемый пиперидиндитиокарбаматом натрия или калия или легкодоступным нитритом натрия или калия при обычном или микроволновом нагревании (схема 125) [151].

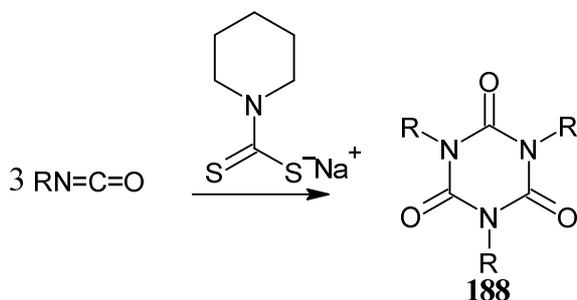


Схема 125. Образование ариловых или алкилизоциануратов

Для тримеризации изотиоцианатов требуется высокое давление, обычно в присутствии триэтиламина, но выход триазинтрионов, как правило, высок (76 %). Когда давление увеличивают в десять раз, наблюдается образование неожиданного продукта – триазина (**189**) (схема 126) [39].

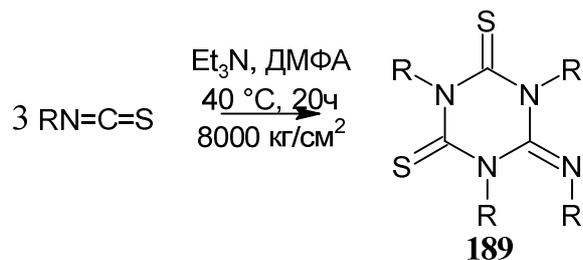


Схема 126. Тримеризация изотиоцианатов

Помимо тримеризации известны и другие реакции изо(тио)цианатов, приводящие к *симм*-триазинам. Например, при их взаимодействии с мочевины и тиомочевинами в зависимости от использованных реагентов могут быть получены 1,3,5-триазин-дионы, тиоксо-1,3,5-триазины и 1,3,5-триазин-дитионы.

Так при конденсации ароилизотиоцианатов с замещёнными (тио)мочевинами образуются различные замещённые 1,3,5-триазин-2-тионы (**190**) (схема 127) [126, 127]. Данная реакция аналогична ранее описанным конденсациям ароилизотиоцианатов с мочевины, амидинами и гуанидинами (см. схемы 33, 86–89, 98).

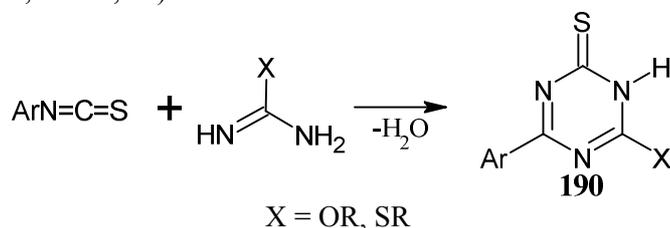


Схема 127. Взаимодействие ароилизотиоцианатов с мочевины и тиомочевинами

Для получения 6-бензилсульфанил-4-(4-метоксифенил)-1,3,5-триазин-2-тиона (**191**) раствор 4-метоксибензоилизотиоцианата в бензоле постепенно добавляли при интенсивном перемешивании к *S*-бензилизотиомочевине в течение 15 мин. При этом происходило образование золотисто-жёлтого осадка триазинтиона **191** (схема 128) [152].

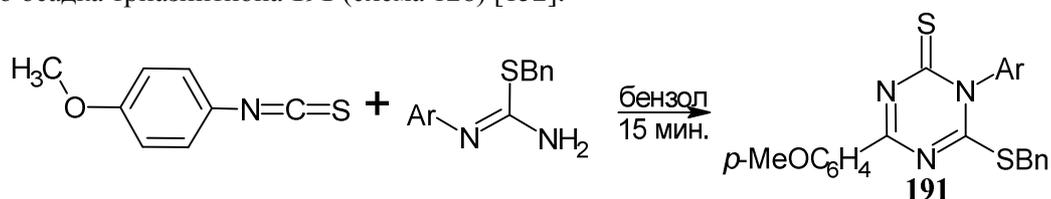


Схема 128. Синтез триазин-2-тиона **191**

1,3,5-Триазин-2,4-дионы (**192**) представляют особый интерес в качестве потенциальных гербицидов. Стандартный метод их синтеза заключается во взаимодействии изотиоцианата с производными мочевины или тиомочевины [39]. Известно, что *N*-этоксикарбонил-*S*-метилизотиомочевина реагируют с изотиоцианатами в ДМФА при комнатной температуре с образованием триазиндионов **192** (схема 129).

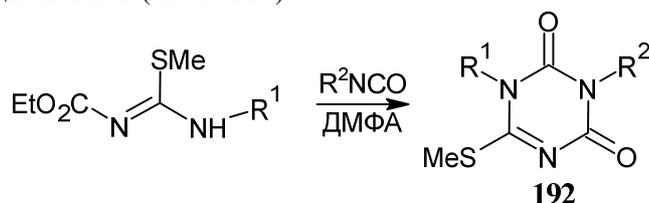


Схема 129. Получение триазиндионов **192**

Взаимодействие *N*-этоксикарбонил-*N,S*-диметилизотиомочевины с циклогексилизотиоцианатом при комнатной температуре даёт 1,3,5-триазин-2,4-дион (**193**) с выходом 78 % (схема 130) [39].



Схема 130. Реакция N-этоксикарбонил-N,S-диметилизотиомочевины с циклогексилизоцианатом

N-метоксикарбонил-О-метилизомочевины также вступают в реакцию с изоцианатами, и промежуточное соединение (**194**) может быть циклизовано действием метоксида натрия при кипячении до 1,3,5-триазин-2,4-диона (**195**) (схема 131) [39].

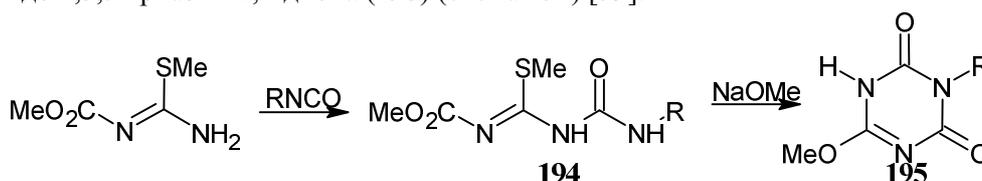


Схема 131. Взаимодействие N-метоксикарбонил-О-метилизомочевины с изоцианатами

Производные иминов могут быть использованы вместо изоцианатов для взаимодействия с N-алкоксикарбонилизомочевинами и изотиомочевинами (схема 132). Таким образом, были получены производные 1,3,5-триазин-2-оны (**196**), которые используются в качестве диуретиков, антибактериальных и противовоспалительных средств, а также в качестве анальгетиков [39].

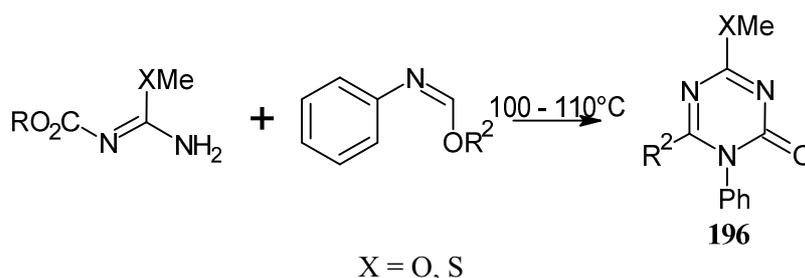


Схема 132. Производные иминов в синтезе 1,3,5-триазин-2-онов

Berluenga J. с соавторами опубликовали метод [153] получения производных дигидротриазин-2,4-диона (**197**) посредством последовательной реакции N-триметилсилилиминов (**198**) с двумя различными изоцианатами, что позволяет получать продукты с отличными выходами 84–96 % (схема 133).

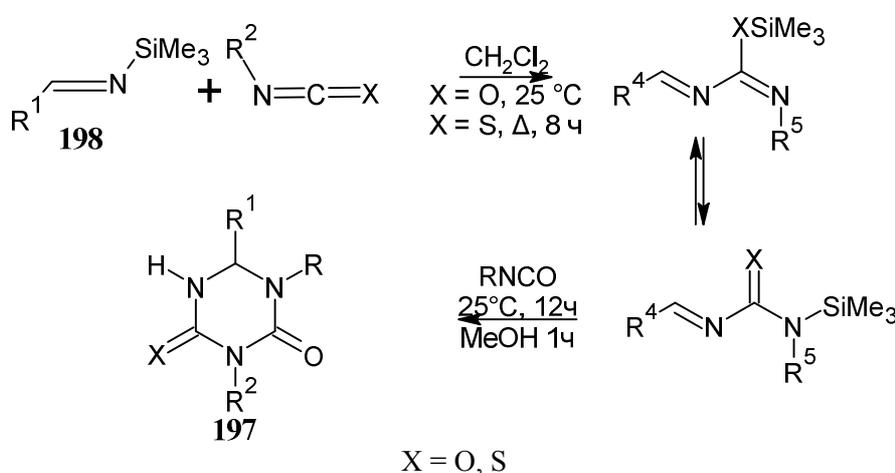
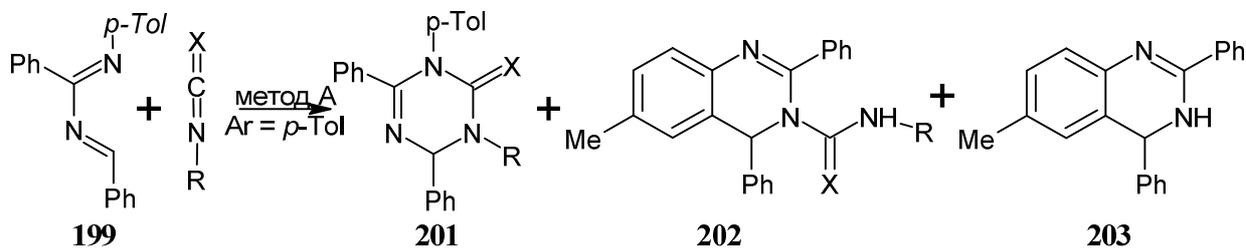


Схема 133. Получение несимметричных производных дигидротриазин-2,4-диона

Описаны реакции циклоприсоединения 1-*n*-толил- (**199**) и 1-бензил-2,4-дифенил-1,3-диазабута-1,3-диенов (**200**) с различными арил- и алкилизоцианатами и изотиоцианатами [154]. В случае соединения **199** реакция протекает с образованием не только триазина (**201**), но и с получением побочных бициклических продуктов – бензпиримидинов (**202**) и (**203**) (схема 134).



R	X	Выход, %		
Ph	O	68	–	–
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	O	84	–	–
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	O	91	–	–
Bn	O	39	60	–
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	O	–	78	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂	O	–	63	–
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	S	–	–	77
Ph	S	–	–	82

Схема 134. Циклоприсоединение диазабутадиена **199** и RN=C=X

При проведении реакции 1-бензил-2,4-дифенил-1,3-диазабута-1,3-диенов **200** с арил- и алкилизоцианатами и изотиоцианатами наблюдается образование лишь двух продуктов – триазин(ти)она (**204**) и трифенилтриазина (**205**) (схема 135).

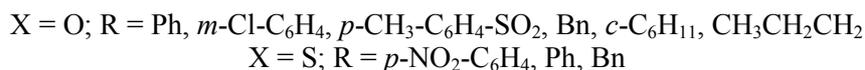
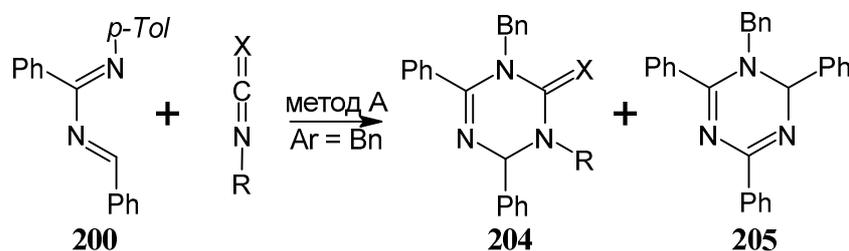
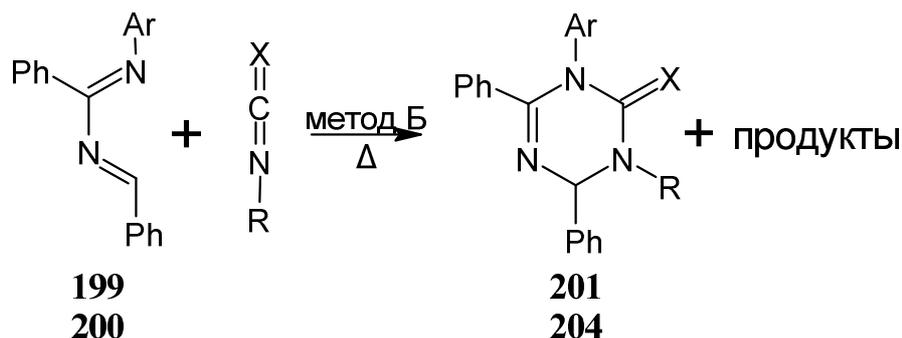


Схема 135. Циклоприсоединение диазабутадиена **200** и RN=C=X

Для осуществления данного синтеза используются два метода. Метод А [154] заключается в проведении реакции в запаянной пробирке в атмосфере азота. Соответствующий гетероаллен добавляли к раствору соединений **199** или **200** в сухом бензоле в присутствии нескольких кристаллов гидрохинона. Реакционную смесь перемешивали при 25–110 °С в течение 1–120 ч до тех пор, пока исходный азиdien не переставал обнаруживаться с помощью ТСХ. Затем растворитель удаляли в вакууме. Сырой продукт очищали кристаллизацией или флэш-хроматографией на колонке с силикагелем.

Метод Б [154] также представляет собой реакцию в запаянной пробирке в атмосфере азота. Соединения **199** или **200** добавляли к соответствующему гетероаллену в присутствии нескольких кристаллов гидрохинона (схема 136). Реакционную смесь перемешивали при 25–122 °С в течение 44–72 ч до тех пор, пока исходный азиdien не переставал обнаруживаться с помощью ТСХ. Когда он становился жидким, избыток гетероаллена удаляли перегонкой при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на колонке с силикагелем.

Схема 136. Циклоприсоединение диазбутадиенов и $RN=C=X$, метод Б

Авторами также обсуждается возможный механизм реакции, показанный на схеме 137 [154].

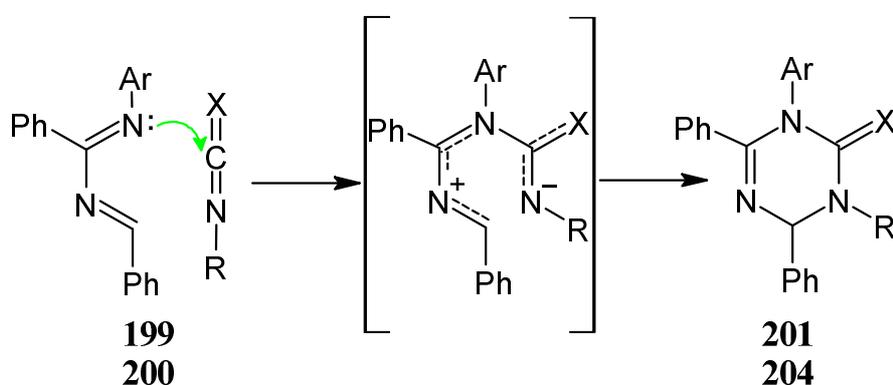


Схема 137. Механизм циклоприсоединения

Схожие реакции циклоприсоединения возможны и при участии иминов с двумя эквивалентами изоцианата. Обработка несколько затрудненного алифатического иминоэфира (**206**) двумя эквивалентами *n*-толуолсульфонилоизоцианата приводит к 1,3-ди-*n*-толуолсульфонил-5-трет-бутил-6-метокситриазин-2,4-диону (**207**) с выходом 86 % (схема 138) [155].

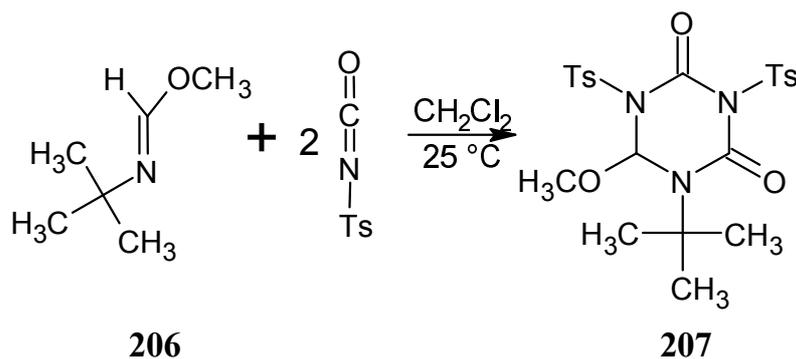


Схема 138. Циклоприсоединение ими́на и изоцианата

Комплекс (**208**) реагирует с двумя эквивалентами алкилизотиоцианатов, как показано на схеме 139. Продукты (**209**) были охарактеризованы спектроскопически и в случае одного из соединений рентгеновской дифракцией. Шестичленные циклические лиганды, присутствующие в соединении **209**, должны быть результатом реакции [4+2]циклоприсоединения второй молекулы $RN=C=O$ к 1,3-диаза-1,3-бутадиеновому фрагменту, образованному на предыдущем этапе формального введения $RN=C=O$ в связь $Re-N$ [156].

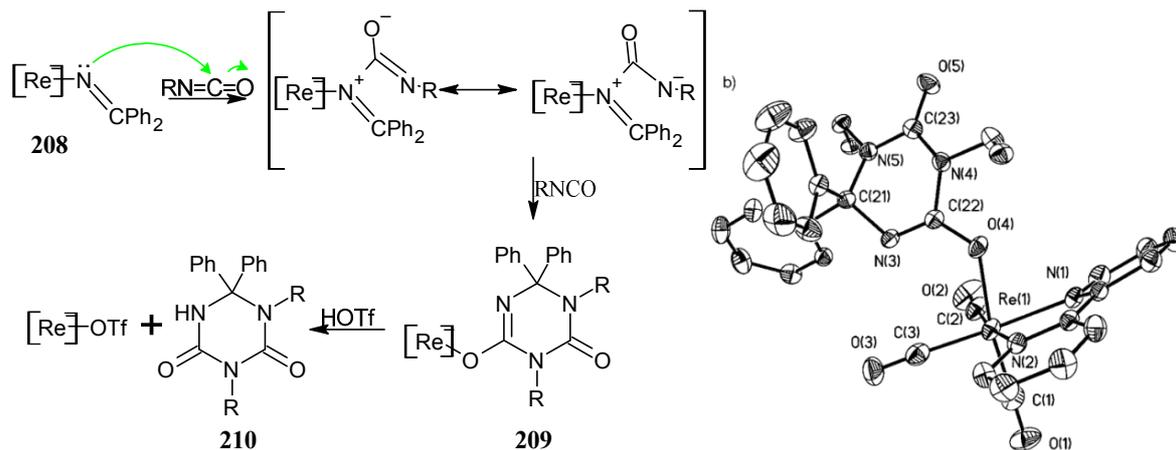


Схема 139. Циклоприсоединение комплекса рения к изоцианату

Реакции соединения **209** с трифторметансульфокислотой (HOTf) полностью деметаллируют 1,3,5-триазин-2,4-дионы (**210**) и позволяют эффективно рециркулировать металлический вспомогательный элемент в виде трифлатокомплекса $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (см. схему 138) [156].

Реакция эквимольных количеств иминоэфира бензойной кислоты и N-фенилбензимидазолизоцианата в бензоле при 20 °C дает нестабильный аддукт (**211**), который подвергается циклизации в 1,2,6-трифенил-1,4-дигидро-1,3,5-триазин-4-тион (**212**) с небольшим выходом (26,4 %) в условиях реакции (схема 140) [40].

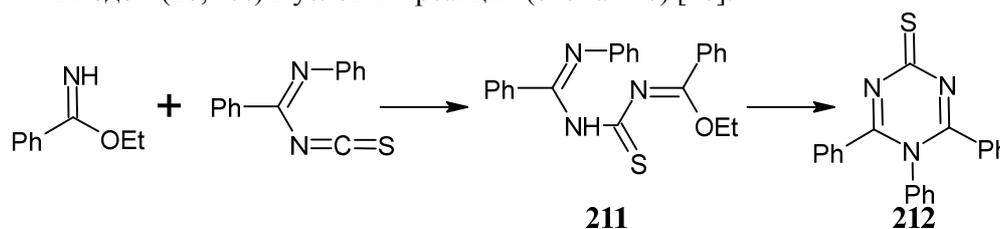
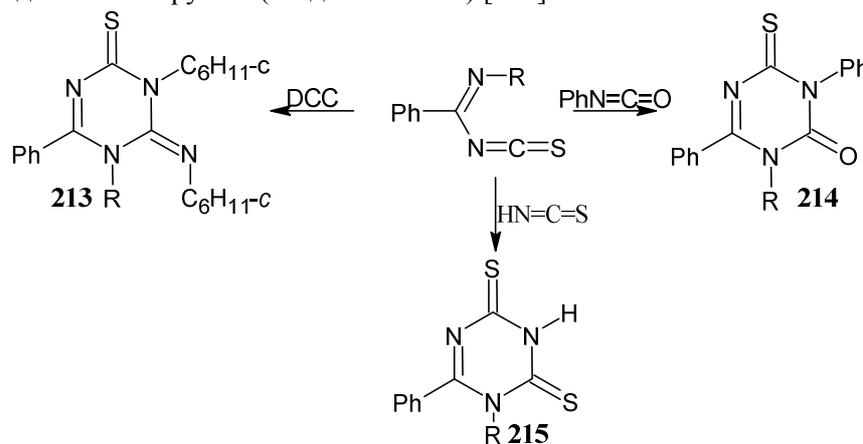


Схема 140. Реакция иминоэфира бензойной кислоты и N-фенилбензимидазолизоцианата

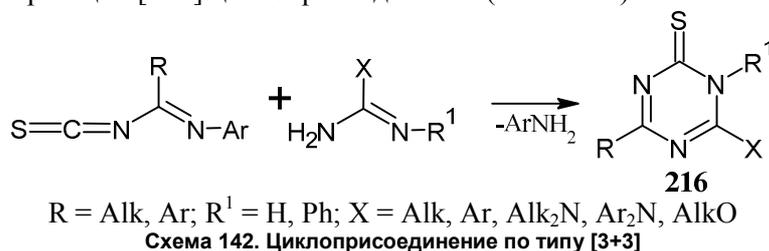
Склонность изотиоцианатов к 1,4-циклоприсоединениям с образованием различных симметричных триазин(тио)онов ярко выражена и наблюдалась в ряде реакций (с фенилизотиоцианатом, 1,3-дициклогексилкарбодиимидом и роданистоводородной кислотой), представленных на схеме 141. В результате данных превращений были получены триазины, содержащие одну (соединения **213**, **214**) и две тиоксо группы (соединение **215**) [157].



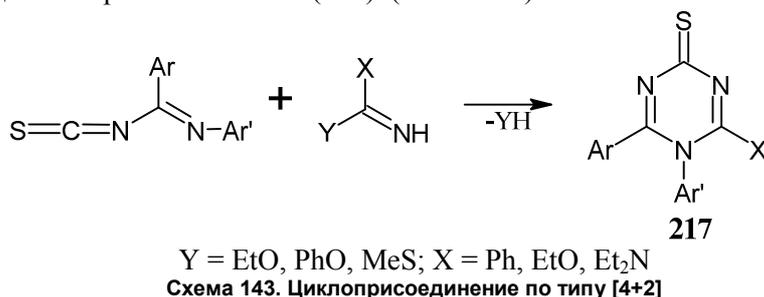
213: R = Ph, *p*-MeO-C₆H₄, **214**: R = *p*-Cl-C₆H₄, 2,6-(CH₃)₂C₆H₃
215: Ph, *p*-Cl-C₆H₄, *p*-MeO-C₆H₄, 2,6-(CH₃)₂C₆H₃

Схема 141. Реакции 1,4-циклоприсоединения

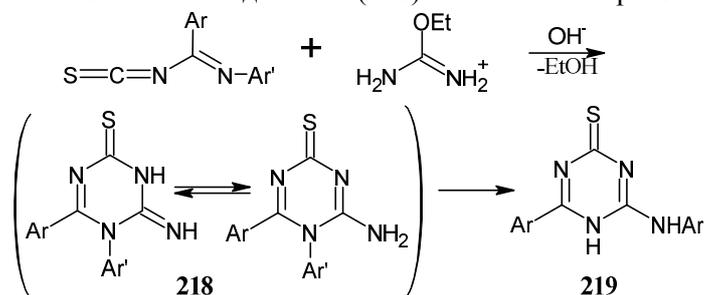
Было показано [158], что имидоилизотиоцианаты аналогично ароилизотиоцианатам реагируют с амидиносоединениями по реакции присоединения-циклоконденсации, что приводит к образованию *s*-триазинтионов (**216**). При этом можно использовать два типа реакций. Первый представляет собой реакции [3+3] циклоприсоединения (схема 142).



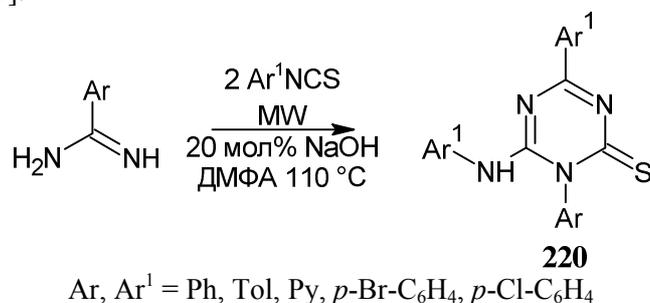
Второй тип реакций представляет собой [4+2] циклоприсоединение, в ходе которого образуются диарилзамещённые триазин-2-тионы (**217**) (схема 143).



Добавление гидроксида натрия в двухфазную реакционную смесь генерирует из соли амидиния свободное основание и катализирует циклизацию (схема 144). При этом наблюдается перегруппировка менее стабильных соединений (**218**) в стабильные триазинтионы (**219**) [159].

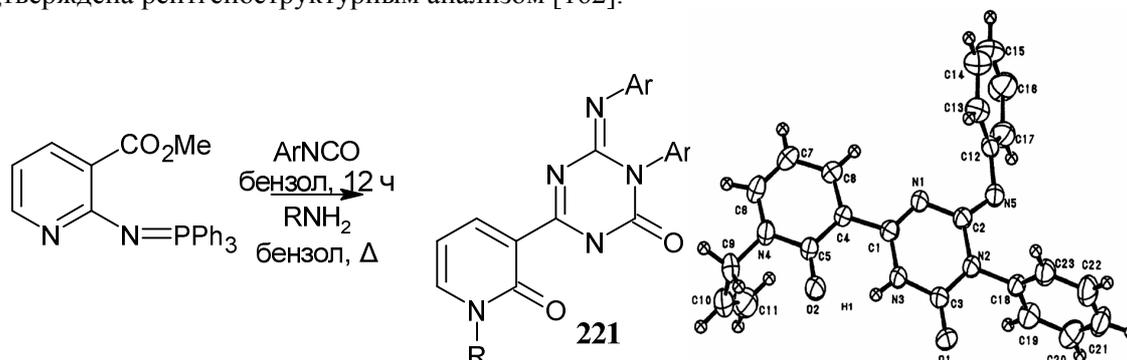


Серусодержащие производные 1,3,5-триазинтионов можно получить тримеризацией тиоциановой кислоты HSCN в органических растворителях (например, *i*-PrOH, AcOH, диоксан) в присутствии серной кислоты. При этом образуется 1,3,5-триазин-2,4,6-тритион с выходом 29 % [160]. Нестандартный подход к синтезу *N*-арильных производных 1,3,5-триазин-2-тиона (**220**) на основе домино-реакции [3+2+1]-гетероциклизации изотиоцианатов с ариламидами предложен в работе (схема 145) [161].



В попытке синтеза пиридо[2,3-*d*]пиримидинов была обнаружена более неожиданная реакция фенилизотиоцианата с производным пиридина, приводящая к образованию соединений (**221**) (схе-

ма 146). Предполагается, что реакция протекает через аза-реакцию Виттига, [4+2] гетероциклоприсоединение и нуклеофильное расщепление пиридинового кольца с последующей геометрической изомеризацией и образованием амида. Структура одного из соединений **221** (Ar=Ph, R= All) подтверждена рентгеноструктурным анализом [162].



Ar = Ph, *p*-Cl-C₆H₄, *p*-MeO-C₆H₄; R = All, *i*-Pr
Схема 146. Реакция фенилизотиоцианата с производным пиридина

При взаимодействии изофталойлхлорида с тиоцианатом калия и дифениламино в ацетоне ожидалось образование симметричного диподального производного бензоилтиомочевины, однако в реальности наблюдалось образование производного триазинтиона (**222**) (схема 147) [163].

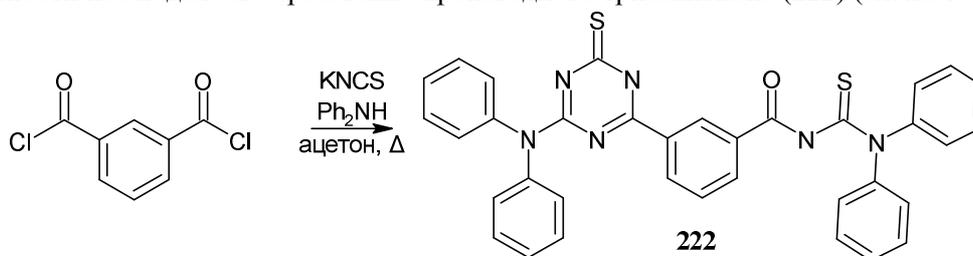


Схема 147. Получение триазинтиона

Для полученного соединения **222** был исследован способ координации с органометаллическим ядром *fac*-[Re(CO)₃]⁺ путем реакции лиганда **222** с [Re(CO)₃Br] в толуоле. Реакция привела к образованию димерного комплекса [(μ-**222**)₂(Re(CO)₃Br)₂], в котором **222** координируется с каждой из единиц *fac*-[Re(CO)₃]⁺ в виде нейтрального монодентатного и S-донорного хелата. Димер [(μ-**222**)₂(Re(CO)₃Br)₂] был проанализирован с помощью ЯМР ¹H, инфракрасной спектроскопии (ИК), масс-спектрометрии высокого разрешения (HR-ESI-MS) и рентгеноструктурного анализа монокристаллов (рис. 15) [163].

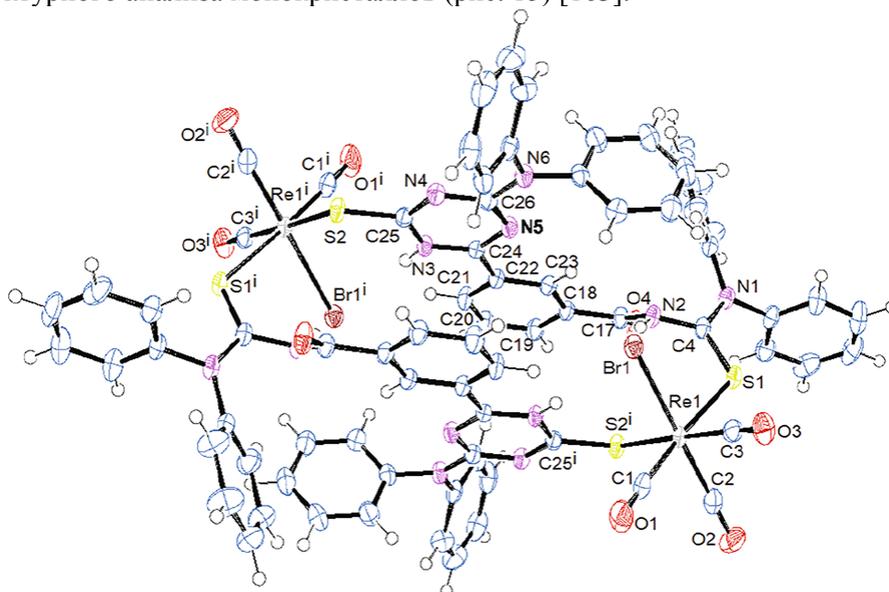


Рис. 15. Строение димерного комплекса [(μ-**222**)₂(Re(CO)₃Br)₂] по данным PCA

1.6. Синтезы на основе нитрилов и их производных

Наиболее распространенным методом синтеза 1,3,5-триазинов является циклотримеризация нитрилов, протекающая в присутствии HCl и кислот Льюиса [40]. В обзоре [164] представлены работы по циклотримеризации замещенных монофункциональных цианидов $\text{XC}\equiv\text{N}$, различающихся строением заместителя $\text{X} = \text{H}, \text{R}, \text{Ar}, >\text{N}, \text{HO}, \text{RO}, \text{ArO}, \text{HS}, \text{RS}, \text{Hal}$. Внимание уделено выяснению влияния заместителей X на реакционную способность соединений, содержащих $\text{N}\equiv\text{C}$ -группу; обсуждаются различные механизмы циклотримеризации, а также влияние катализаторов, давления и других факторов. Рассмотрена не только гомоциклотримеризация, но и смешанная циклотримеризация производных цианидов и влияние условий реакции на структуру образующихся 1,3,5-триазинов.

Протекание реакции облегчается в случае наличия в структуре нитрила электроноакцепторных заместителей. Для алкилнитрилов тримеризация протекает в жестких условиях (давление до 100 МПа). В реакцию циклотримеризации вступают и другие соединения, содержащие группу $-\text{C}\equiv\text{N}$.

1,3,5-Триазинон(тион) (**223**) получается путем сотримеризации 4 толилцианата или тиоциановой кислоты и нитрила (схема 148) [40].

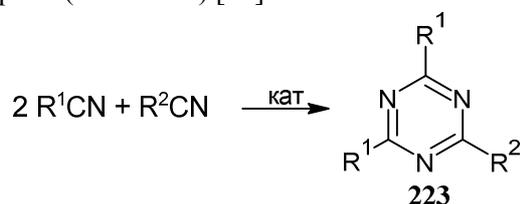


Схема 148. Сотримеризация нитрилов

Ранее мы уже упоминали ряд реакций с участием CN-функционализированных соединений (см. схемы 32, 41, 46, 61, 72, 85, 99, 118), а также реакции производных изомочевины, амидина и гуанидина, содержащих функцию CN (см. схемы 91, 97, 100–105, 109–111) [40]. Кроме того, стоит упомянуть синтез S-производных 1,3,5-триазин-2-тиона, который можно осуществить конденсацией 2-алкил- или 2-арилизотиомочевины с двумя эквивалентами арилцианата (схема 149). Как правило, реакция протекает спонтанно с получением триазина (**224**) с хорошим выходом. При использовании солей изотиурония (например, сульфата 2-метилизотиурония) требуется добавление основания, такого как карбонат натрия или гидроксид натрия [40].

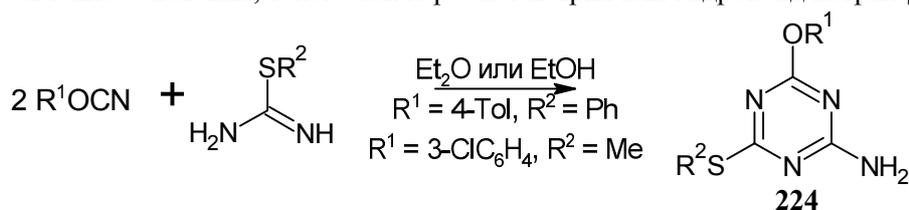


Схема 149. Конденсация изотиомочевины с нитрилами

Также арилцианиды вступают в реакции с незамещенными (тио)мочевинами и гуанидинами в соотношении 2:1, что приводит к соответствующим диарилтриазинам (**225**) (схема 150). Реакция протекает в присутствии гидрида натрия в ДМСО, при этом в случае *o*-хлорбензонитрила, был получен *o*-хлорбензамид, а не желаемый триазин. По-видимому, атом хлора в *орто*-положении к цианогруппе стерически препятствует циклизации. В случае с 2,6-дихлорбензонитрилом из реакционной смеси был выделен только непрореагировавший нитрил. Стерический эффект двух *орто*-атомов хлора препятствует любой реакции [165, 166].

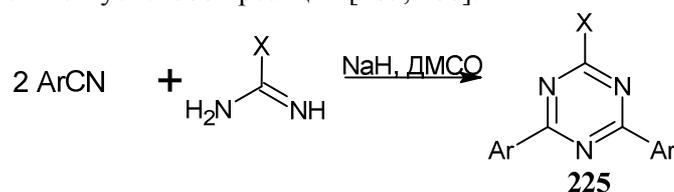


Схема 150. Взаимодействие арилцианоидов с (тио)мочевинами, гуанидинами

При замене мочевины и гуанидина на биуреты или бигуаниды по вышеописанному методу удаётся получить триазиндиолы или триазиндиамины (**226**) (схема 151) [165].

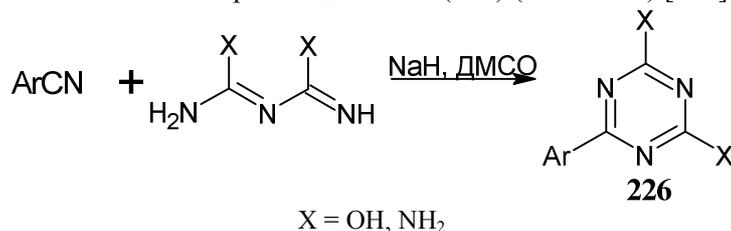


Схема 151. Получение триазиндиолов и триазиндиаминов

Авторами [167] предложен многокомпонентный одnoreакторный подход к синтезу триазиндионов (**227**), основанный на взаимодействии фосфонатов, нитрилов, альдегидов и изоцианатов, однако выходы существенно колеблются от 13 до 91 % (схема 152).

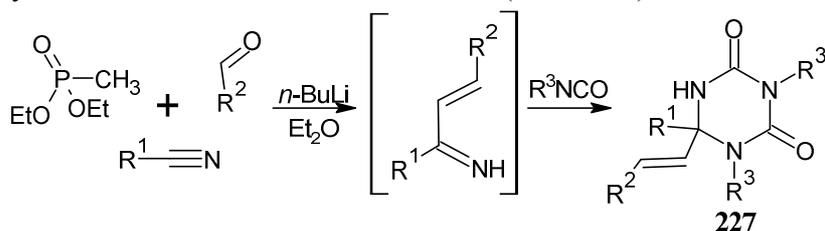


Схема 152. Многокомпонентный синтез триазиндионов **227**

В качестве альтернативных способов синтеза триазиндионов были опробованы две методики [167]. В первой реакции α,β -ненасыщенный нитрил обрабатывали MeLi с последующим добавлением фенилизотиоцианата, что привело к желаемому триазину (**228**) с выходом 30 % (схема 153).

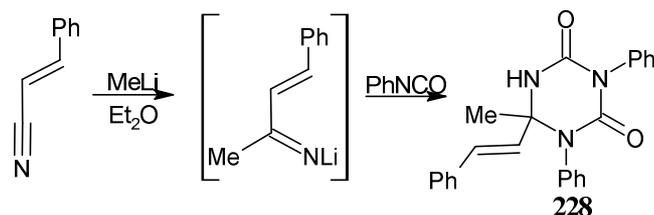


Схема 153. Синтез с использованием α,β -ненасыщенного нитрила

Во втором случае взаимодействию с MeLi подвергался *tert*-бутилцианид, который впоследствии так же реагировал с фенилизотиоцианатом с образованием триазиндиона (**229**) с невысоким выходом всего 20 % (схема 154) [167].

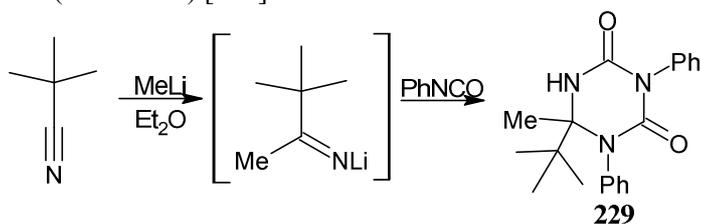


Схема 154. Синтез с использованием нитрила

О-производные 1,3,5-триазинонов также могут быть получены реакцией N-цианоимидатов с цианамидом и метоксидом натрия в виде 6-замещенных 4-метокси-1,3,5-триазин-2-аминов (**230**) с умеренными выходами как показано на схеме 155 [40].

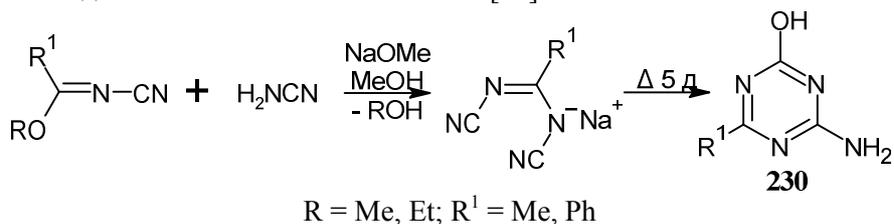


Схема 155. Реакция N-цианоимидатов с цианамидом и метоксидом натрия

В завершении раздела, посвященного синтезу различных производных 1,3,5-триазинон(онов), в качестве отличных от приведенной классификации методов хотелось бы упомянуть ещё несколько подходов.

Один из них связан с возможностью замещения аммонийных групп с получением 2-оксо-1,2-дигидро-*сим*-триазинов (**231**) (схема 156) [168].

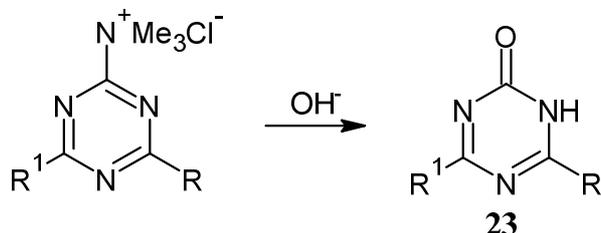
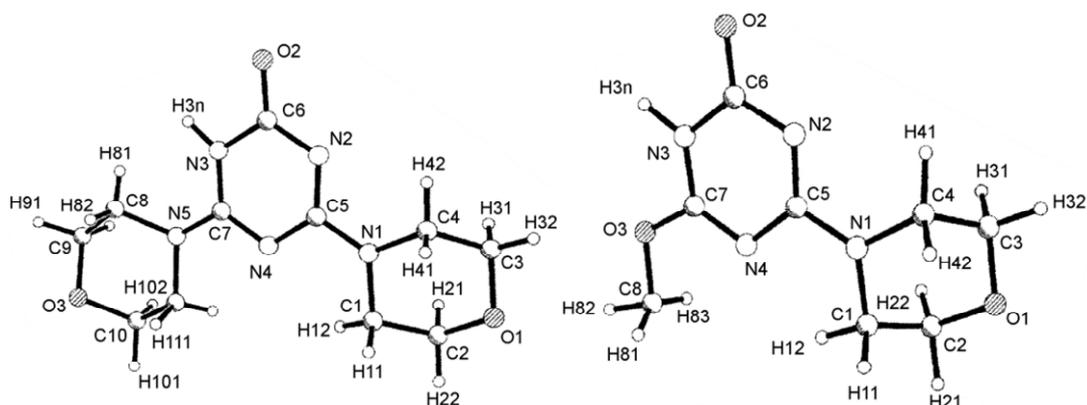


Схема 156. Замещение аммонийной группы

Стереоструктура некоторых 2-оксо-1,2-дигидро-*сим*-триазинов была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа, и было показано, что они существуют в виде димеров в кристаллическом состоянии (рис. 16) [168].

Рис. 16. Строение соединений **231** по данным РСА

Ранее нами упоминалась способность тиадиазинов подвергаться перегруппировке до триазинон(онов) (см. схемы 52, 65, 75, 77). Схожим образом, замещённый 1,3,5-оксадиазин-2,4-диимин (**232**) подвергается перециклизации до триазин-2-она (**233**) при действии щёлочи (схема 157) [169].

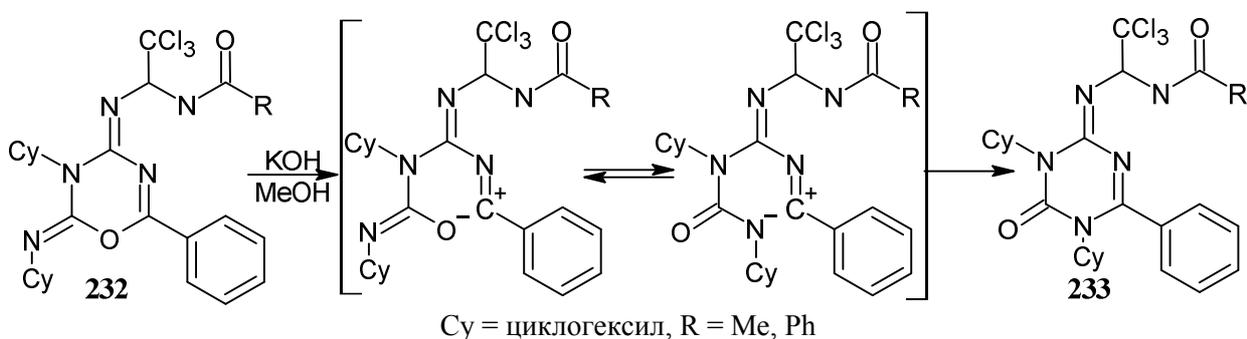


Схема 157. Перегруппировка 1,3,5-оксадиазин-2,4-диимина в 1,3,5-триазин

Строение исходного оксадиазин-диимина (R = Ph), а также полученного триазинона (R = Me) было установлено по данным рентгено-структурного анализа (рис. 17) [169].

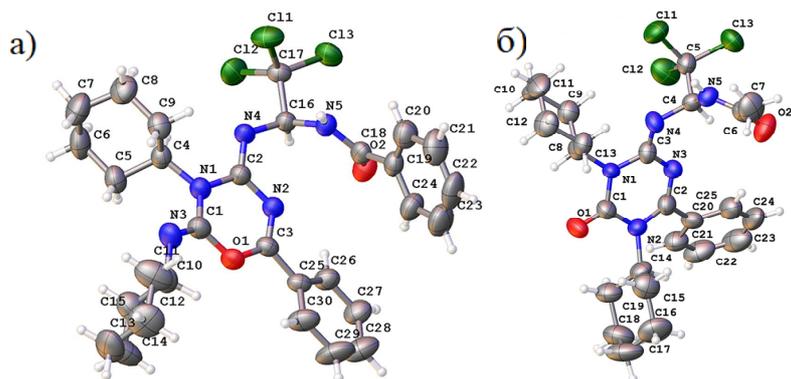


Рис. 17. Структура оксадиазина (а) и триазинона (б) по данным PCA

Ещё один довольно необычный подход к синтезу 1,3,5-триазина, содержащего в своей структуре как оксо-, так и тиоксо-группу, был обнаружен в рамках изучения серии 1,2,4-тиадиазолидинонов [170]. Авторами отмечено интересное восстановительное расщепление тиадиазолидиноновой системы (схема 158), которое приводит к образованию нового пиперидинового спиротриазинового гетероцикла наряду с N'-этил-N'-[2-(4-диметиламинопропил)-1,3-тиазолил]-N-пропилмочевинной. Структура 5-этил-1'-метил-4-оксо-пергидро-3-пропил-6-тиоксо-1,3,5-триазин-2-спиро-3'-пиперидина (**234**) однозначно подтверждается с помощью ЯМР-экспериментов COSY, HMQC, HMBC и PCA [170].

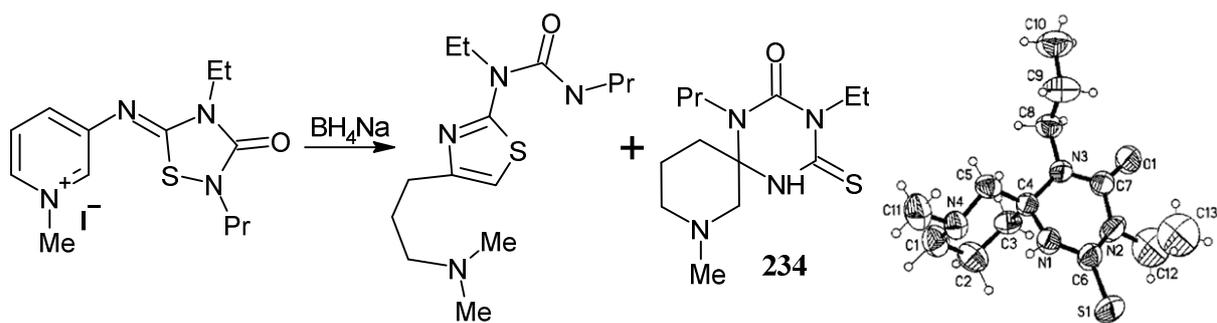


Схема 158. Восстановительное расщепление 1,2,4-тиадиазолидинонов

Интересный подход фрагментации-циклизации был описан Гонгом и др. (Yong Gong et. al.), где расщепление связи N–N триазилидиндионов с участием 9-бромфлуорена приводит к образованию соответствующего флуоренилуразола (**235**) наряду с продуктом перегруппировки триазилидиндиона (**236**), как показано на схеме 159. Соединение **235** может быть превращено в триазилидиндион **236** при обработке первого *tert*-бутилатом калия [171].

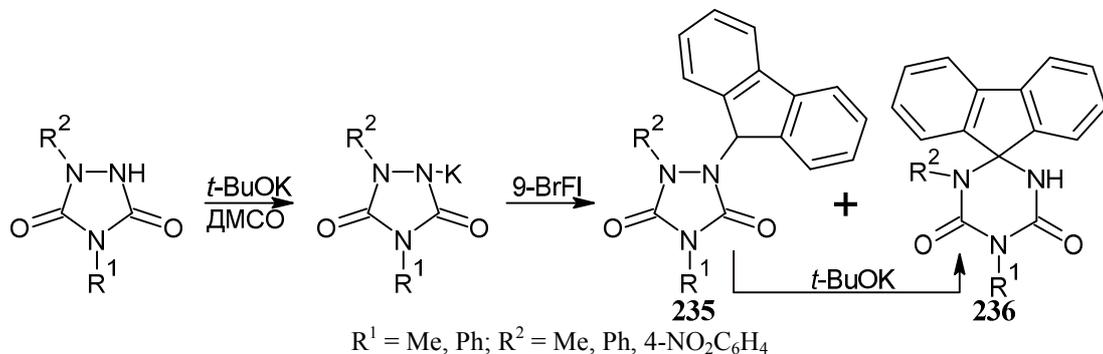


Схема 159. Фрагментация-циклизация уразола при действии 9-бромфлуорена

Позднее аналогичная реакция фрагментации N–N уразольного цикла, но уже во внутримолекулярном варианте, была использована для построения шестичленного дигидро-1,3,5-триазин-2,4-дионного кольца (**237**) (схема 160) [172]. Для двух соединений структуры были установлены с использованием метода PCA (рис. 18).

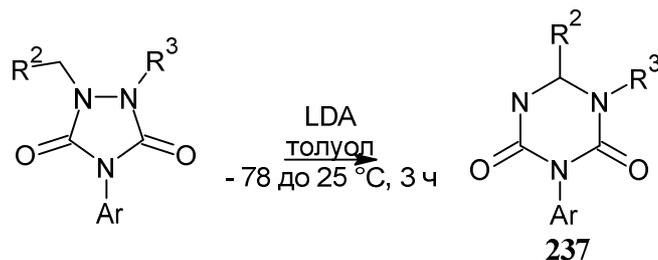


Схема 160. Реакция фрагментации-циклизации во внутримолекулярном варианте

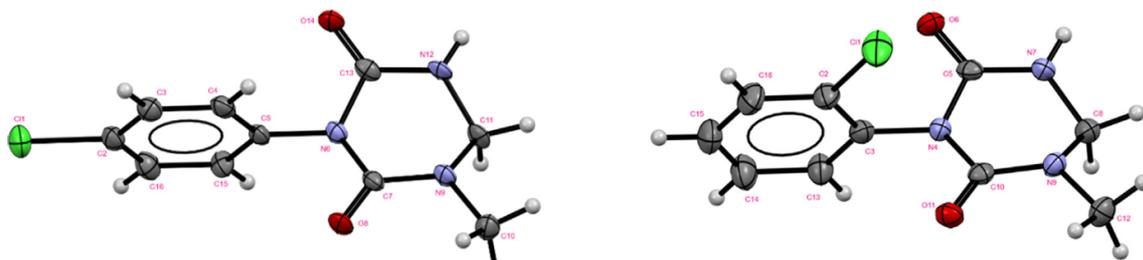


Рис. 18. Строение триазиндионов 237 по данным РСА

Другим вариантом расширения пятичленного цикла триазола до *симм*-триазина является реакция 1,2,4-триазолин-3,5-дионов с алкилдиазаацетатом в дихлорметане при 0 °С. При этом изначально образуются 6-алкоксикарбонил-3-арил-1,3,5-триазабицикло[3.1.0]гексан-2,4-дионы (**238**). При кипячении последних в хлорбензоле в течение двух недель происходит раскрытие цикла с образованием 2-алкоксикарбонил-5-арил-1,3,5-триазин-4,6(1*H*,5*H*)-дионов (**239**) (схема 161) [173].

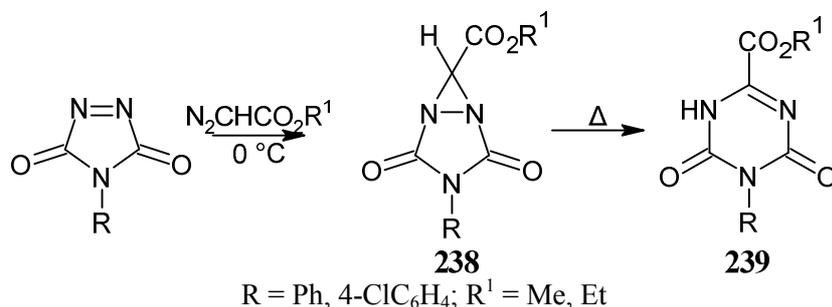


Схема 161. Присоединение карбена по связи N=N с раскрытием цикла

Заключение

Таким образом, данный аналитический обзор литературы показывает, что на данный момент известен достаточно широкий ряд синтетических подходов к созданию 1,3,5-триазинового каркаса. При этом некоторые методы являются более удобными при создании алкил- или арил-замещённых триазинов, в то время как другие приводят к созданию триазин(ти)онов, триазинди(ти)онов и даже триазинтри(ти)онов. Такое разнообразие синтетических подходов позволяет выбрать наиболее удобную и эффективную методику синтеза для каждого отдельного случая. Среди *симм*-триазин(ти)онов имеется немало соединений, нашедших своё практическое применение. Например, способы их получения [65, 73, 174] и применения в качестве гербицидов [97], полимерных стоматологических композитов [175], материалов для трубных соединений, снижающих уровень шума в автомобиле [176], антиозонантов [177], предшественников децитабина [178, 179], для изготовления фотоматериалов на основе галогенида серебра литологического типа, содержащий производное тетрагидро-1,3,5-триазин-2-тиона и производное полиалкиленоксида [180] отражены в соответствующих патентах: CN 111377875 A, JP 04364173 A, JP 6086797 B2, WO 2014064094 A1, CN 105367912 A, US 5019611 A, WO 2009086687 A1, CN 107011399 A, US 4724196 A.

Список источников

1. Bouchard D. C., Lavy T. L., Lawson E. R. // J. Environ. Qual. 1985. V. 14, No. 2. P. 229. DOI: 10.2134/jeq1985.00472425001400020015x.
2. Celis R., Hermosin M.C., Carrizosa J. et al. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50, No. 8. P. 2324. DOI: 10.1021/jf011360o.
3. Божок Т.С., Калинин Е.Н., Голубева М.Б. // Российский биотерапевтический журнал. 2013. Т. 12, № 2. С. 11. EDN: QAZQON
4. Prati F., Simone A. De, Armirottiet A. et al. // ACS Chem. Neurosci. 2015. V. 6, No. 10. P. 1665. DOI: 10.1021/acscchemneuro.5b00121.
5. Suzuki M., Fujishima A., Miyazaki T. et al. // Biomater. 1999. V. 20, No. 9. P. 839. DOI: 10.1016/s0142-9612(98)00238-5.
6. Taira Y., Kamada K. // J. Dent. 2008. V. 36, No. 8. P. 595. DOI: 10.1016/j.jdent.2008.04.005
7. Mizuno A., Toda Y., Itoh M. et al. // J. Mol. Struct. 1998. V. 441, No. 2–3. P. 149. DOI: 10.1016/S0022-2860(97)00253-6
8. Aggarwal A., De Souza G. M. // Metals. 2018. V. 8, No. 4. P. 247. DOI: 10.3390/met8040247.
9. Diaferia M., Veronesi F., Morganti G. et al. // Parasitol. Res. 2013. V. 112. P. 163. DOI: 10.1007/s00436-013-3440-1
10. Greif G. // Parasitol. Res. 2000. V. 86, No. 10. P. 787. DOI: 10.1007/s004360000218
11. Alshubramy M.A., Alamry K.A., Hussein M.A. // RSC Adv. 2023. V. 13. P. 14317. DOI: 10.1039/D3RA01336G
12. Modak A., Mondal J., Sasidharan M. // Green Chem. 2011. V. 13, No. 5. P. 1317. DOI: 10.1039/C1GC15045F
13. Sun N., Wu Q., Jin, L. et al. // Front. Chem. Sci. Eng. 2023. V. 17, No. 10. P. 1568. DOI: 10.1007/s11705-023-2303-2
14. Falchi A., Taddei M. // Org. Lett. 2000. Vol. 2, No. 22. P. 3429. DOI: 10.1021/ol0002222
15. Ko D., Mines P.D., Jakobsen M.H. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 348 P. 685. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.192.
16. Li H., Zhang H., Liu J. et al. // Chem. Eng. J. 2024. V. 495. P. 153494. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153494.
17. Escobar L., Hunter C.A. // Org. Biomol. Chem. 2025. V. 23, No. 15. P. 3520. DOI: 10.1039/d5ob00321k.
18. Alshubramy M.A., Aouad M.R., Alamry K.A. et al. // Results Chem. 2024. V. 9. Article 101673. DOI: 10.1016/j.rechem.2024.101673.
19. Iddrisul M., Umarl A.A., Hossain M.M. // Arabian J. Sci. Eng. 2025. V. 50, No. 13. P. 9689. DOI: 10.1007/s13369-025-10147-4.
20. Liang A., Li W., Li A. et al. // Nano Res. 2024. V. 17, P. 7830. DOI: 10.1007/s12274-024-6779-y
21. Zhang X.-C., Cheng S.-L., Liao F.-T. et al. // Rare Met. 2024. V. 43, No. 12. P. 6144. DOI: 10.1007/s12598-024-02752-3.
22. Suleman S., Cheng X., Gu M. et al. // Commun. Mater. 2025. V. 6, Article No. 78. P. 1. DOI: 10.1038/s43246-025-00801-7.
- 23 Li R., Li J., Liu Q. et al. // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2025. V. 8, No. 1. Article No. 86. P. 1. DOI: 10.1007/s42114-024-01177-x.
24. Klokova K.S., Ardabevskaia S.N., Katarzhnova E.Yu. et al. // Russ. Chem. Bull. 2024. Vol. 73, No. 8. P. 2151. DOI: 10.1007/s11172-024-4337-0.
25. Wang J., Yu S., Xiao. S. // Macromol. Res. 2023. V. 31, No. 4. P. 339. DOI: 10.1007/s13233-023-00157-2.
26. Song H., Luo L., Wang S. et al. // Chin. Chem. Lett. 2024. V. 35, No. 10. Article No. 109347. DOI: 10.1016/j.ccllet.2023.109347.
27. Praus P. // Carbon Lett. 2022. V. 32, No. 3. P. 703. DOI: 10.1007/s42823-022-00319-9.
28. Bareth D., Jain S., Kumawat J. et al. // Bioorg. Chem. 2024. V. 143. Article No. 106971. DOI: 10.1016/j.bioorg.2023.106971.
29. Lim H.Y., Dolzhenko A.V. // Eur. J. Med. Chem. 2024. V. 276, Article No. 116680. DOI: 10.1016/j.ejmech.2024.116680.

30. Tandel P., Upadhyay R., Patel A.B. // *Med. Chem. Res.* 2024. V. 33, No. P. 47. DOI: 10.1007/s00044-023-03180-1.
31. Parmar M.B., Vara M.K., Pandya J.H. // *Discov. chem.* 2024. V. 1, No. 1. Article No. 56. P. 1–33. DOI: 10.1007/s44371-024-00057-z.
32. Blotny G. // *Tetrahedron.* 2006. V. 62, No. 41. P. 9507. DOI: 10.1016/j.tet.2006.07.039.
33. Шастин А.В., Годовикова Т.И., Корсунский Б.Л. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72, № 3. С. 311. DOI: 10.1070/RC2003v072n03ABEH000803.
34. Еремин С.А., Самсонова Ж.В., Егоров А.М. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63, № 7. С. 638. DOI: 10.1070/RC1994v063n07ABEH000107.
35. Kelarev V.I., Karakhanov R.A., Polivin Y.N. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1992. 28, No. 12. P. 1357. DOI: 10.1007/BF00531285.
36. Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В.А. // *Успехи химии.* 1978. Т. 47, № 10. С. 1814. DOI: 10.1070/RC1978v047n10ABEH002288.
37. Гордецов А.С., Дергунов Ю.И. // *Успехи химии.* 1985. Т. 54, № 12. С. 2076. DOI: 10.1070/RC1985v054n12ABEH003167.
38. Алексеева Н.В., Яхонтов Л.Н. // *Успехи химии.* 1990. Т. 59 № 6. С. 888. DOI: 10.1070/RC1990v059n06ABEH003540.
39. Bartholomew D. // *Compr. Heterocycl. Chem. II.* 1996. V. 6, No. 6.12. P. 575. DOI: 10.1016/B978-008096518-5.00128-3.
40. Weinreb S.M., Schaumann E. *Science of Synthesis, 17: Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems. Product Subclass 3: 1,3,5-Triazines and Phosphorus Analogues.* Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2004. P. 449. DOI: 10.1055/sos-sd-017-00728.
41. Giacomelli G., Porcheddu A., Luca L. // *Curr. Org. Chem.* 2004. V. 8, No. 15. P. 1497. DOI: 10.2174/1385272043369845.
42. Ninagawa A., Kawazoe M., Matsuda H. // *Makromol. Chem.* 1979. V. 180, No. 9. P. 2123. DOI: 10.1002/macp.1979.021800907.
43. Van Muijlwijk A.W., Kieboom A.P.G., van Bekkum H. // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 2010. V. 93, No. 7. P. 204. DOI: 10.1002/recl.19740930709.
44. Linder T., Schnürch M., Mihovilovic M.D. // *Monatsh. Chem.* 2018. V. 149, No. 7. P. 1257. DOI: 10.1007/s00706-018-2212-0.
45. Li X.-J., Zhang J.-L., Geng Y. et al. // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78, No. 10. P. 5078. DOI: 10.1021/jo4005537.
46. Iranpoor N., Panahi F., Jamedi F. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 781 P. 6. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01.009.
47. Iranpoor N., Panahi F. // *Adv. Synth. Catal.* 2014. V. 356, No. 14-15. P. 3067. DOI: 10.1002/adsc.201400460.
48. Mangawa S. K., Sharma C., Kumar Singh A. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5, No. 44. P. 35042. DOI: 10.1039/c5ra00618j.
49. Azev Y.A., Gabel' D., Dulks T. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2004. V. 38, No. 4. P. 197. DOI: 10.1023/b:phac.0000038419.37358.42.
50. Azev Y.A., Dülcks T., Gabel, D. // *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44, No. 48. P. 8689. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.09.153.
51. Arya K., Dandia A. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. V. 17, No. 12. P. 3298. DOI: 10.1016/j.bmcl.2007.04.007.
52. Zavodskaya A.V., Bakharev V.V., Parfenov V.E. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56, No. 9. P. 1103. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.01.151.
53. Singh S., Srivastava K.S., Gahtori P. et al. // *Bioorg. Chem.* 2025. V. 160, Article No. 108427. P. 1–19. DOI: 10.1016/j.bioorg.2025.108427.
54. Gidaspov A.A., Bakharev V.V., Kukushkin I.K. // *Russ. Chem. Bull.* 2009. V. 58, No. 10. P. 2154. DOI: 10.1007/s11172-009-0294-x.
55. Huy P.H., Mbouhom C. // *Chem. Sci.* 2019. V. 31, No. 10. P. 7399. DOI: 10.1039/c9sc02126d.
56. Jaita S., Phakhodee W., Chairungsid N. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2018. V. 59, No. 39. P. 3571. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.08.035.

57. Kopylovich M.N., Mahmudov K.T., Haukkac M. et al. // New J.Chem. 2014. V. 38, No. 2. P. 495. DOI: 10.1039/c3nj01292a.
58. Zhang X.-Q., Shi L.-Q., Zhang Z.-Y. et al. // J. Mol. Struct. 2025. V. 1339, Article No. 142439. DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.142439.
59. Xue X.-Y., He J.-L., Song M.-W. et al. // Bioorg. Chem. 2025. V. 161. Article No. 108486. DOI: 10.1016/j.bioorg.2025.108486.
60. Talebian A., Ghiorghis A., Hammer C.F. et al. // J. Heterocycl. Chem. 1992. V. 29, No. 4. P. 979–984. DOI: 10.1002/jhet.5570290452.
61. Dahlous K.A., Almarhoon Z., Badjah-Hadj-Ahmed A.-Y. et al. // Molecules. 2018. V. 23, No. 11. Article No. 2976. P. 1–13. DOI: 10.3390/molecules23112976.
62. Kunishima M., Hioki K., Ohshima K. et al. // Synthesis. 2009. No. 04. P. 542. DOI: 10.1055/s-0028-1083330.
63. Henke K.R., Hutchison A.R., Krepps M.K. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40, No. 17. P. 4443. DOI: 10.1021/ic0103188.
64. Grundmann C., Kober E. // J. Org. Chem. 1956. V. 21, No. 6. P. 641. DOI: 10.1021/jo01112a013.
65. Preparation method and application of 2,4,6-trisulphydryl s-triazine disodium salt aqueous solution: Pat. CN111377875 A China; publication: 07.07.2020, 9 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/071215570/publication/CN111377875A?q=CN111377875%20A>
66. Liu M., Cheng C., Qiu Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2024. V. 663, No. 160162. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160162
67. Rabouel I., Richy N., Amar A. et al. // Molecules. 2020. V. 25, No. 22. Article No. 5475. DOI: 10.3390/molecules25225475.
68. Енгоян А.П., Пивазян В.А., Казарян Э.А. и др. // Химический журнал Армении 2021. Т. 74, № 1-2. С. 131–153.
69. Tischer S., Börnhorst M., Amsler J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21, No. 30. P. 16785. DOI: 10.1039/c9cp01529a.
70. Jeilani Y.A., Orlando T.M., Pope A. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4, No. 61. P. 32375. DOI: 10.1039/c4ra03717k.
71. Patil S.P., Padmanabhan D. // J. Labelled Compd. Radiopharm. 2002. V. 45, No. 7. P. 539. DOI: 10.1002/jlcr.579.
72. She D.-M., Yu H.-L., Huang Q.-L. et al. // Molecules. 2010. V. 15, No. 3. P. 1898. DOI: 10.3390/molecules15031898.
73. Preparation of isocyanuric acid from urea: Pat. JP04364173A Japan; publication: 16.12.1992., 3 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/017963798/publication/JP2915132B2?q=JP2915132B2>
74. Lebedev A.V., Sheludyakov V.D., Lebedeva A.B. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87, No. 6. P. 793. DOI: 10.1134/S1070427214060214.
75. Singh B., Collins J.C. // J. Chem. Soc. D: Chem. Commun. 1971. No. 10. P. 498. DOI: 10.1039/C29710000498.
76. Hamid. A.M.A. // J. Iran. Chem. Soc. 2019. V. 16, No. 9. P. 1853. DOI: 10.1007/s13738-019-01659-6.
77. Kiselev V.V., Zybrev V.S., Romanenko E.A. et al. // Russ. J. Org. Chem. 1995. V. 31, No. 8. P. 1137–1141. DOI: 10.1002/chin.199622054.
78. Schmidt R.R. // Chem. Ber. 1965. V. 98, No. 2. P. 334. DOI: 10.1002/cber.19650980203.
79. McCormick L.J., McDonnell-Worth C., Platts J.A. et al. // Chem. Asian J. 2013. V. 8, No. 11. P. 2642. DOI: 10.1002/asia.201300530.
80. Godwin C.E., Keith R.B., Oleka K.U. // Chem. Pharm. Bull. 1996. V. 44, No. 4. P. 639. DOI: 10.1248/cpb.44.639.
81. Yin C., Ban X., Wang Y. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14, No. 12. P. 11152. DOI: 10.20964/2019.12.82.
82. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51, No. 1. P. 116. DOI: 10.1134/S1070428015010200.

83. Lazarev D.B., Ramsh S.M., Ivanenko A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. V. 70, No. 3. P. 442. EDN: YERGSV.
84. Dandia A., Arya K., Sati M. // Synth. Commun. 2004. V. 34, No. 6. P. 1141. DOI: 10.1081/scc-120028646.
85. Zlotin S.G., Sharova L.K., Luk'yanov O.A. // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45, No. 3. P. 737. DOI: 10.1007/BF01435822.
86. Kang G.-F., Zhang G. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. No. 16. P. 1447. DOI: 10.3762/bjoc.16.120.
87. Savita R.D., Sandeep A.K., Amar C.B. // Heterocyc. Lett. 2020. V. 10, No. 4. P. 645.
88. Hamoud F., Bedouh Y., Ramsh S.M. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91, No. 11. P. 2327. DOI: 10.1134/S1070363221110116.
89. Wang Y., Song W., Gong W. et al. // RSC Adv. 2025. V. 15, No. 10. P. 7371. DOI: 10.1039/d5ra00569h.
90. Hamouda F., Ramsha S.M., Fundamenskii V.S. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52, No. 1. P. 121. DOI: 10.1134/S1070428016010231.
91. Schaefer F.C. // J. Org. Chem. 1962. V. 27, No. 10. P. 3608. DOI: 10.1021/jo01057a052.
92. Bad. H. // J. Org. Chem. 1965. V. 30, No. 3. P. 707. DOI: 10.1021/jo01014a012.
93. Кружилин А.А. Синтез новых линейно связанных и конденсированных гетероциклических ансамблей на основе производных амидинотиомочевины: дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2019. 146 с.
94. Furukawa M., Okawara T., Noguchi Y. et al. // Chem. Pharm. Bull. 1978. V. 26, No. 1. P. 314. DOI: 10.1248/cpb.26.314.
95. Suseelan M.S. // Res. Chem. Intermed. 1997. V. 23, No. 2. P. 155. DOI: 10.1163/156856797X00303.
96. Joshua C.P., Rajan V.P. // Aust. J. Chem. 1976. V. 29, No. 2. P. 415. DOI: 10.1071/CH9760415.
97. Herbicidal azines: Pat. WO2014064094 A1; application: 22.10.2013; publication: 01.05.2014, 136 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/047076120/publication/WO2014064094A1?q=WO2014064094%20A1>
98. Kobe J., Stanovnik B., Tišler M. // Monatsh. Chemie. 1970. V. 101, No. 3. P. 724. DOI: 10.1007/bf00909892.
99. Niedballa U., Vorbruggen H. // J. Org. Chem. 1974. V. 39, No. 25. P. 3672. DOI: 10.1021/jo00939a012.
100. Piskala A. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1967. Vol. 32, No. 11. P. 3966. DOI: 10.1135@cccc19673966.
101. Guo G., Li G., Liu D. et al. // Molecules. 2008. V. 13, No. 7. P. 1487. DOI: 10.3390/molecules13071487.
102. Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Столповская Н.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 93. DOI: 10.14529/chem240107.
103. Hartenstein R., Fridivich I. // J. Org. Chem. 1967. V. 32, No. 5. P. 1653. DOI: 10.1021/jo01280a095.
104. Katritzky A.R., Rogovoy B.V., Vvedensky V.Y. et al. // J. Org. Chem. 2001. V. 66, No. 20. P. 6797–6799. DOI: 10.1021/jo010416a.
105. De Lannoy J., Nasielski-Hinkens R. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1972. V. 81, No. 11–12. P. 587. DOI: 10.1002/bscb.19720810158.
106. Kohra S., Ueda K., Tominaga Y. // Heterocycles. 1996. V. 4, No. 43. P. 839. DOI: 10.3987/COM-95-7374.
107. Munawar M.A., Chaudhary A.M., Muhammad M.A. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20, No. 5. P. 528. DOI: 10.1002/CHIN.199943155.
108. Kou L., Liang J., Ren X. et al. // Colloids Surf., A. 2009. V. 345, No. 1–3. P. 88. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.04.047.
109. Kumar D., Sharma L.K., Sharma K. et al. // J. Heterocycl. Chem. 2017. V. 54, No. 1. P. 570. DOI: 10.1002/jhet.2623.
110. Plater M.J., Sinclair J.P., Aiken S. et al. // Tetrahedron. 2004. V. 60, No. 30. P. 6385. DOI: 10.1016/j.tet.2004.03.059.

111. *Pathe P.P., Paranjpe M.G.* // J. Indian Chem. Soc. 1984. V. 61, No. 1. P. 68. DOI: 10.5281/zenodo.6325471.
112. *Adams P., Kaiser D.W., Nagy D.E. et al.* // J. Org. Chem. 1952. V. 17, No. 8. P. 1162. DOI: 10.1021/jo50008a016.
113. *Wang Q., Liu G., Shao R. et al.* // Heteroat. Chem. 2003. V. 14. P. 542. DOI: 10.1002/hc.10189.
114. *Eilingsfeld H., Seefelder M., Weidinger H.* // Angew. Chem. 1960. V. 72, No. 22. P. 836. DOI: 10.1002/ange.19600722208.
115. *Glotova T.E., Nakhmanovich A.S., Albanov A.I. et al.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. V. 38, No. 1. P. 74. DOI: 10.1023/A:1014859410679.
116. *Glotova T.E., Protsuk N.I., Albanov A.I. et al.* // Cent. Eur. J. Chem. 2003. V. 1, No. 3. P. 222. DOI: 10.2478/BF02476225.
117. *Smisman E.E., Hite G.J., Foy W.O.* // J. Org. Chem. 1957. V. 22, No. 7. P. 824. DOI: 10.1021/jo01358a602.
118. *Shelke M.E.* // GSC Biol. Pharm. Sci. 2020. V. 13, No. 03. P. 109. DOI: 10.30574/gscbps.2020.13.3.0245.
119. *Schroeder H., Grundmann C.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78, No. 11. P. 2447. DOI: 10.1021/ja01592a028.
120. *Wang Z.* // Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents: 505. Pinner *S*-Triazine Synthesis (Pinner Synthesis). 2010. P. 2241. DOI: 10.1002/9780470638859.conrr505
121. *Papadopoulos E.P., George B.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42, No. 14. P. 2530. DOI: 10.1021/jo00434a049.
122. *Ito K., Miyajima S.* // J. Heterocycl. Chem. 1999. V. 36, No. 1. P. 41. DOI: 10.1002/jhet.5570360107.
123. *Mittapalli G.K., Reddy K.R., Xiong H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46, No. 14. P. 2470. DOI: 10.1002/anie.200603207.
124. *Ogura H., Takahashi H., Sato O.* // Chem. Pharm. Bull. 1981. V. 29, No. 7. P. 1838. DOI: 10.1248/cpb.29.1838.
125. *Li N., Tu M.-S., Jiang B. et al.* // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54, No. 13. P. 1743. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.01.086.
126. *Goerdeler J., Nezrffeeu J.* // Chem. Ber. 1971. V. 104, No. 5. P. 1580. DOI: 10.1002/CBER.19711040526.
127. *Basyouni M.N., El-Khamry A.-M.* // Bull. Chem. Soc. 1979. V. 52, No. 12. P. 3728. DOI: 10.1246/bcsj.52.3728.
128. *Liang H., Li G., Zhang L. et al.* // Org. Lett. 2021. V. 23, No. 15. P. 5821. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01970.
129. *Cheng L., Wang X., Yang W. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2024. V. 457, Article No. 115923. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115923.
130. *Goedeler J., Neuffer J.* // Chem. Ber. 1971. V. 104, No. 5. P. 1606. DOI: 10.1002/CBER.19711040527.
131. *Sosič I., Štefane B., Kovač A. et al.* // Heterocycles. 2010. V. 81, No. 1. P. 91. DOI: 10.3987/COM-09-11839.
132. *Adembri G., Camparini A., Ponticelli F. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1981. P. 1703. DOI: 10.1039/P19810001703.
133. *Landreau C., Deniaud D., Reliquet A. et al.* // J. Heterocycl. Chem. 2001. V. 38, No. 1. P. 93. DOI: 10.1002/jhet.5570380113.
134. *Hlawatschek H., Gattow G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. V. 504, No. 9. P. 201. DOI: 10.1002/zaac.19835040926.
135. *Suyama T., Yanagi M., Iio K. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 1990, No. 2. P. 173. DOI: 10.1246/nikkashi.1990.173.
136. *Abd Halima A.N., Zikria N.A.S., Ngainia Z. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93, No. 11, P. 2889. DOI: 10.1134/S1070363223110208.
137. *Koh M., Lee J.-C., Min C. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2013. V. 21, No. 8. P. 2305. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.02.015.

138. Koller T.J., Endraß S.M.J., Rösch M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024. V. 63, No. 31. e202404927. DOI: 10.1002/anie.202404927.
139. Gopalsamy A., Yang H. // *J. Comb. Chem.* 2001. V. 3, No. 3. P. 278. DOI: 10.1021/cc000091w.
140. Wagner T., Hanb B., Kocha G. et al. // *Helv. Chim. Acta.* 2005. V. 88, No. 7. P. 1960. DOI: 10.1002/hlca.200590150.
141. Huttunen K.M., Leppänen J., Kemppainen E. et al. // *Synth.* 2008. V. 2008, No. 22. P. 3619. DOI: 10.1055/s-0028-1083603.
142. Usanmaz A. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1979. V. 35, No. 5. P. 1117. DOI: 10.1107/s0567740879005690.
143. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Low J.N. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2004. V. 60, No. 9. P. o682. DOI: 10.1107/s0108270104017342.
144. Duong H.A., Cross M.J., Louie J. // *Org. Lett.* 2004. V. 6, No. 25. P. 4679. DOI: 10.1021/ol048211m.
145. Foley S.R., Yap G.P.A., Richeson D.S. // *Organometallics.* 1999. V. 18, No. 23. P. 4700. DOI: 10.1021/om990405w.
146. Foley S.R., Zhou Y., Yap G.P.A. et al. // *Inorganic Chemistry.* 2000. V. 39. 5. P. 924. DOI: 10.1021/ic991004b.
147. Moghaddam F.M., Dekamin M.G., Khajavi M.S. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. V. 75, No. 4. P. 851. DOI: 10.1246/bcsj.75.851.
148. Guo Y., Muuronen M., Deglmann P. et al. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86, No. 8. P. 5651. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119.
149. Nambu Y., Endo T. // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58, No. 7. P. 1932. DOI: 10.1021/jo00059a055.
150. Tang J., Mohan T., Verkade J.G. // *J. Org. Chem.* 1994. V. 59, No. 17. P. 4931. DOI: 10.1021/jo00096a041.
151. Dekamin M.G. // *J. Chem. Res.* 2000. V. 32, No. 9. P. 145. DOI: 10.3184/030823400103166742.
152. Roychowdhury P.K., Upadhyay K.K., Mishra R.K. et al. // *J. Heterocycl. Chem.* 2008. V. 45, No. 3. P. 741. DOI: 10.1002/jhet.5570450317.
153. Barluenga J., Tomas M., Jardon J. et al. // *Synthesis* 1989. V. 1989, No. 3. P. 228. DOI: 10.1055/s-1989-27212.
154. Abbiati G., de Carvalho A.C., Rossi E. // *Tetrahedron.* 2003. V. 59, No. 37. P. 7397. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)01124-4.
155. Aue D.H., Thomas D. // *J. Org. Chem.* 1975. V. 40, No. 16. P. 2356. DOI: 10.1021/jo00904a020.
156. Hevia E., Perez J., Riera V. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41, No. 20. P. 3858. DOI: 10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3858::AID-ANIE3858>3.0.CO;2-J
157. Goerdeler J., Weber D. // *Chem. Ber.* 1968. V. 101, No. 10. P. 3475. DOI: 10.1002/cber.19681011020.
158. Neuffer J., Goerdeler J. // *Chem. Ber.* 1971. V. 104, No. 11. P. 3498. DOI: 10.1002/cber.19711041114.
159. Goerdeler J., Neuffer J. // *Chem. Ber.* 1971. V. 104, No. 5. P. 1606. DOI: 10.1002/cber.19711040527.
160. Рыбин А.Г., Зильберман Э.Н., Этлис И.В. и др. // *Химия гетероцикл. соединений.* 1986. № 9. С. 1246.
161. Li N., Tu M.-S., Jiang B. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54, No. 13. P. 1743. DOI: 10.1002/chin.201327172.
162. Okawa T., Osakada N., Eguchi S. et al. // *Tetrahedron.* 1997. V. 53, No. 47. P. 16061. DOI: 10.1016/S0040-4020(97)10064-3.
163. Mukiza J., Braband H., Bolliger R. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 516, Article No. 120116. DOI: 10.1016/j.ica.2020.120116.
164. Martin D., Bauer M., Pankratov V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1978. V. 47, No. 10. P. 975. DOI: 10.1070/rc1978v047n10abeh002288.
165. Alsofrom D., Grossberg H., Sheffer H. // *J. Heterocyclic Chem.* 1976. V. 13, No. 4. P. 917. DOI: 10.1002/jhet.5570130448.
166. Singh B., Collins J.C. // *Chem. Commun.* 1971. No. 10. P. 498. DOI: 10.1039/C29710000498.

167. Groenendaal B., Vugts D.J., Schmitz R.F. et al. // J. Org. Chem. 2008. V. 73, No. 2. P. 719. DOI: 10.1021/jo701973d.
168. Mikhailichenko S.N., Chesniyuk A.A., Zavodnik V.E. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. V. 38, No. 3. P. 292. DOI: 10.1023/A:1015631203046.
169. Pokotylo I.O., Zadorozhnyi P.V., Kiselev V.V. et al. // Struct. Chem. 2023. V. 34, No. 6. P. 2273. DOI: 10.1007/s11224-023-02184-2.
170. Martinez A., Alonso D., Castro A. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2000. V. 2000, No. 4. P. 675. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0690(200002)2000:4<675::AID-EJOC675>3.0.CO;2-6
171. Gong Y., Bausch M.J., Wang. L. // Heterocycles. 2001. V. 55, No. 1. P. 163. DOI: 10.3987/COM-00-9087.
172. Panga S.R., Hall R.G., Samant R.V. et al. // Tetrahedron Lett. 2022. V. 106, Article No. 154076. DOI: 10.1016/j.tetlet.2022.154076.
173. Izydore R.A., Wong O.T., Hall. I.H. // Lipids. 1993. V. 28, No. 3. P. 223. DOI: 10.1007/BF02536643.
174. Method for Preparing 6-Amino-1,3,5-triazine-2-thioetone-4-thiolate and Co-producing Thionocarbamate: Pat. CN 118638063 A China; Application: 19.05.2023; Publication: 13.09.2024, 13 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/092659927/publication/CN118638063A?q=1%2C3%2C5-triazine-2-thione>
175. Dental Polymerizable Composition: Pat. JP6086797B2 Japan; Application: 25.04.2013; publication 01.03.2017, 23 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/051940239/publication/JP6086797B2?q=JP6086797B2>
176. Car Noise Reduction Pipe Joint Material TPV and Preparation Method Thereof: Pat. CN 105367912 A; Application: 18.11.2015; Publication: 02.03.2016, 14 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/055370575/publication/CN105367912A?q=1%2C3%2C5-triazine-one>
177. Non-staining and Slightly-staining Antiozonants: Pat. US5019611A USA; Application: 15.01.1987; publication 28.05.1991, 14 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/021706246/publication/US5019611A?q=s-triazine-thione>
178. The Synthesis Method of Decitabine: Pat. WO 2009086687 A1; Application: 03.01.2008; Publication: 16.07.2009, 18 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/040852771/publication/WO2009086687A1?q=s-triazine-2-one>
179. Preparation Method of Beta-configuration Decitabine Precursor: Pat. CN107011399A; Application: 24.05.2017; publication 04.08.2017, 5 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/059450773/publication/CN107011399A?q=s-triazine-2-one>
180. Silver Halide Photographic Lith Material: Pat. US4724196A USA; Application: 02.03.1987; Publication: 09.02.1988, 4 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/013523960/publication/US4724196A?q=1%2C3%2C5-triazine-2-thione>

Головина Анна Владимировна – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: et2441gav27@susu.ru.

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

*Статья поступила в редакцию 19 ноября 2025 г.
The article was submitted 19 November 2025.*

СТРУКТУРА 1,1'-(2,6-ПИРИДИНДИИЛ)БИС[6,7-ДИГИДРО-4-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-5H-ЦИКЛОПЕНТА[С]ПИРИДИНА

**А.В. Рыбакова^{1✉}, С.Е. Ватолина², А.П. Криночкин^{2,3}, В.С. Гавико^{2,4},
О.В. Шабунина⁵, Ю.М. Сайфутдинова², А.С. Маркина², А.С. Алексеева²,
Д.С. Копчук^{2,3}, Г.В. Зырянов^{2,3}**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Микеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория
«Сириус», Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

Аннотация. 1,1'-(2,6-Пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридин был с хорошим выходом (52 %) получен взаимодействием 3,3'-(2,6-пиридиндиил)бис[6-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазина] с 1-морфолинциклопенетном при сплавлении в отсутствие растворителя при 200 °С, т. е. был реализован PASE-подход в отличие от ранее предложенного в литературе кипячения в 1,4-диоксане. Структура полученного соединения была подробно изучена с помощью рентгеноструктурного анализа его монокристалла, проведено сравнение с ранее описанными в литературе сведениями (в частности, длин связей между атомами и валентных углов, а также взаимного расположения ароматических фрагментов). Описаны особенности супрамолекулярной структуры данного соединения, не описанные ранее для данной структуры, в частности, выявлено расположение двух мономеров, сложенных по принципу «голова к голове», обеспечивающее минимальное расстояние между соседними структурами.

Ключевые слова: 2,2':6',2"-терпиридины, реакция Боджера, рентгеновская кристаллография

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 25-73-30016.

Для цитирования: Структура 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина / А.В. Рыбакова, С.Е. Ватолина, А.П. Криночкин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 137–143. DOI: 10.14529/chem260110

Original article
DOI: 10.14529/chem260110

THE STRUCTURE OF 1,1'-(2,6-PYRIDINDIYL)BIS[6,7-DIHYDRO-4-(4-METHOXYPHENYL)-5H-CYCLOPENTA[C]PYRIDINE

**A.V. Rybakova^{1✉}, S.E. Vatolina², A.P. Krinochkin^{2,3}, V.S. Gaviko^{2,4},
O.V. Shabunina⁵, Yu.M. Sayfutdinova², A.S. Markina², A.S. Alekseeva²,
D.S. Koptchuk^{2,3}, G.V. Zyryanov^{2,3}**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

³ I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁴ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁵ Sirius University of Science and Technology, Sirius Federal Territory, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

Abstract. 1,1'-(2,6-Pyridinediyl)bis[6,7-dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-5H-cyclopenta[c]pyridine was obtained in good yield (52%) by reacting 3,3'-(2,6-pyridinediyl)bis[6-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazine]

with 1-morpholincyclopene during its solvent-free fusion at 200 °C, i.e., the PASE approach was implemented in contrast to the previously proposed boiling in 1,4-dioxane in the literature. The structure of the obtained compound was studied in detail using X-ray structure analysis of its single crystal, and a comparison was made with information previously described in the literature (in particular, the bond lengths between atoms and the valence angles, as well as the mutual arrangement of aromatic fragments). The features of the supramolecular structure of the obtained compound that had not been described previously were characterized, including the arrangement of two monomers stacked head-to-head, which ensured the minimal distance between adjacent structures.

Keywords: 2,2':6',2''-terpyridines, Bodger reaction, X-ray crystallography

Acknowledgments. The work was supported by Russian Science Foundation (grant No. 25-73-30016).

For citation: Rybakova A.V., Vatolina S.E., Krinochkin A.P., Gaviko V.S., Shabunina O.V., Sayfutdinova Yu.M., Markina A.S., Alekseeva A.S., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. The structure of 1,1'-(2,6-pyridindiyл)bis[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридин. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):137–143. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260110

Введение

2,2':6',2''-Терпиридины представляют существенный практический интерес. В частности, они могут быть использованы для получения линейных макромолекул [1]. Также они являются лигандами для получения металлокомплексов с перспективными свойствам. Они могут найти применение при создании новых материалов благодаря наличию фотолюминесцентных свойств [2, 3], а также участвовать в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах [4–6].

Одним из подходов к 2,2':6',2''-терпиридинам является синтез через их бис-1,2,4-триазиновые прекурсоры в результате реакции Боджера [7]. При этом возможно аннелирование циклоалкановых фрагментов к вновь образующимся пиридиновым кольцам при использовании в данной реакции енаминов [8, 9]. В частности, по такой методологии был получен 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридин **1** [10] в результате гетероциклизации гидразона 4'-метоксиизонитрозоацетофенона **2** и пиридин-2,6-дикарбальдегида, а последующее превращение бис-1,2,4-триазинового прекурсора **3** в соответствующий терпиридин было выполнено при кипячении в 1,4-диоксане в течение 6 ч (схема 1). В этой же работе была описана структура соединения **1**.

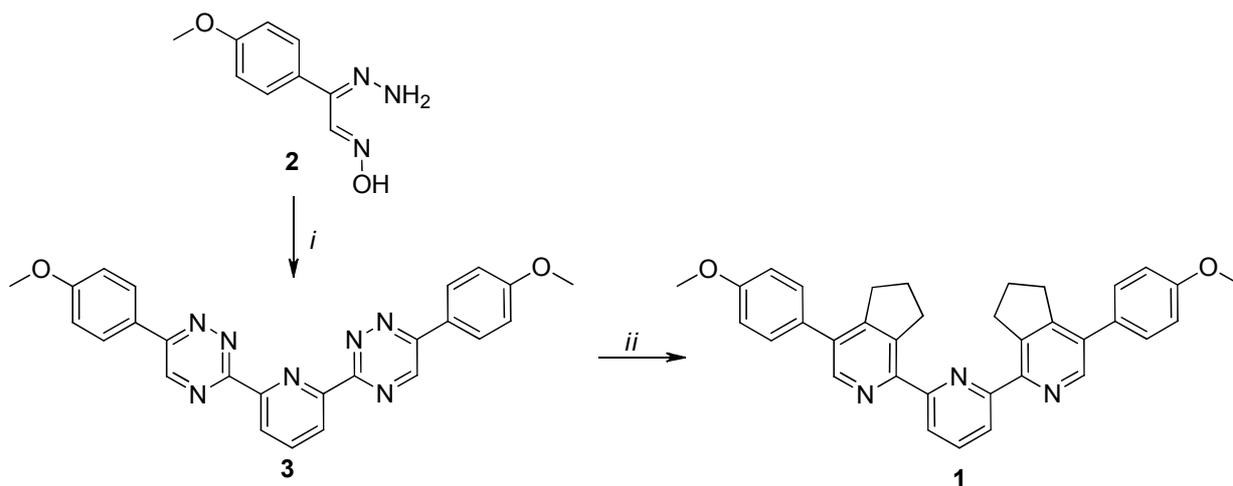


Схема 1. Ранее описанный синтез соединения **1**. Реагенты и условия:

i) пиридин-2,6-дикарбальдегид / АсОН, кипячение (1 мин);

ii) ii) 1-морфолинциклопентен / диоксан, кипячение, 6 ч

В то же время известно, что в случае наличия в структуре 1,2,4-триазинового субстрата электронодонорных заместителей их активность в реакциях аза-Дильса–Альдера снижается, эффективным способом их трансформации в соответствующие пиридины в этом случае является взаи-

модействие с 1-морфолинциклопентеном в отсутствие растворителя [11, 12], применимость данной методологии была показана в том числе на примере получения 2,2':6',2''-терпиридинов [13].

Целью настоящей работы является исследование возможности синтеза 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина без использования растворителя (PASE-подход), а также изучение его структуры методом РСА, в сравнении с имеющимися в литературе сведениями.

Экспериментальная часть

Исходный 3,3'-(2,6-пиридиндиил)бис[6-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин] (**3**) был получен по ранее предложенной методике [7]. Все остальные реагенты коммерчески доступны.

Синтез 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина (1**).**

Смесь 1,2,4-триазина **3** (224 мг, 0,50 ммоль) и 1-морфолинциклопентена (0,8 мл, 5,0 ммоль) перемешивают на магнитной мешалке при 200 °С в атмосфере аргона в отсутствие растворителя в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавляют дополнительную порцию 1-морфолинциклопентена (0,4 мл, 2,5 ммоль) и реакционную массу перемешивают при 200 °С в течение дополнительного часа. Продукт выделяют колоночной хроматографией (элюент – хлороформ-этилацетат (9:1), R_f 0,5). Аналитический образец получен перекристаллизацией из этанола. Выход 137 мг (52 %). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , м. д., $J/\text{Гц}$): 2,03–2,11 (м, 4H, C(6)H₂); 3,06 (т, 2H, C(7)H₂, $^3J = 7,6$ Гц); 3,43 (т, 2H, C(5)H₂, $^3J = 7,6$ Гц); 3,88 (с, 6H, OMe); 7,00–7,06 (м, 4H, C₆H₄OMe); 7,44–7,49 (м, 4H, C₆H₄OMe); 7,96 (дд, 1H, $^3J = 8,0, 8,0$ Гц, H-4(Py)); 8,17 (д, 2H, $^3J = 8,0$ Гц, H-3(Py) и H-5(Py)); 8,55 (с, 2H, H-5'(Py) и H-5''(Py)). MS ESI: m/z (I , %): 526,25 (100) [M+H]⁺. Найдено (%): C 79,89; H 5,83; N 8,12. C₃₅H₃₁N₃O₂. Вычислено (%): C 79,97; H 5,94; N 7,99.

Масс-спектр (тип ионизации – электрораспыление) записан на приборе Agilent Infinity II фирмы Agilent Technologies.

Спектр ЯМР ^1H записан на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц, внутренний стандарт – SiMe₄).

Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** был проведён на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy с CCD-детектором HyPix-6000HE и источником рентгеновского излучения PhotonJet по стандартной процедуре (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°) при $T = 295(2)$ К. Была применена эмпирическая поправка на поглощение. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlisPro [14]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки по программе SHELXT [15] и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программы SHELXL [16]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex2 [17]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по «схеме наездника». Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2513600. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Формула	C ₃₅ H ₃₁ N ₃ O ₂	ρ (выч.), г/см ³	1,247
M	525,63	μ , мм ⁻¹	0,078
Сингония	моноклинная	$F(000)$	1112,0

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Пр. группа	$C2/c$	Размер кристалла, мм	$0,422 \times 0,207 \times 0,087$
a , Å	16,4000(4)	Область сбора данных по 2θ , град.	5,22–48,434
b , Å	15,6021(4)	Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 22$, $-21 \leq k \leq 20$, $-14 \leq l \leq 15$
c , Å	11,0445(2)	Измерено отражений	46590
α , град.	90	Независимых отражений	3617 [$R_{int} = 0,0518$, $R_{sigma} = 0,0275$]
β , град.	97,850(2)	Переменных уточнения	199
γ , град.	90	$GOOF$	1,019
V , Å ³	2799,52(11)	R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0583$, $wR_2 = 0,1546$
Z	4	R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1026$, $wR_2 = 0,1829$
		Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,23/–0,21

Обсуждение результатов

В настоящей работе синтез соединения **1** был выполнен взаимодействием его прекурсора **3** с 1-морфолинциклопентеном при нагревании до 200 °С в инертной атмосфере в отсутствие растворителя в течение 3 ч (схема 2). Последующая чистка колоночной хроматографией (элюент – хлороформ-этилацетат (9:1), R_f 0,5) позволила получить целевой продукт с выходом 52 %. Его кристаллы, пригодные для РСА, были получены нами в результате медленного упаривания раствора в хлороформе.

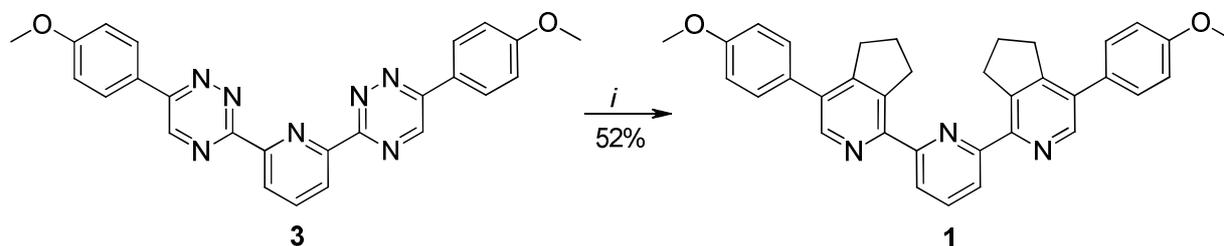


Схема 2. Разработанный синтез соединения **1**. Реагенты и условия: *l*) 1-морфолинциклопентен, 200 °С, 3 ч

В нашем случае соединение **1** аналогично известным данным [10] кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. Три пиридиновых звена в терпиридиновом мотиве принимают трансoidalную конфигурацию по отношению к межкольцевым связям С–С (рис. 1), что минимизирует электростатические взаимодействия между неподеленными парами атомов азота.

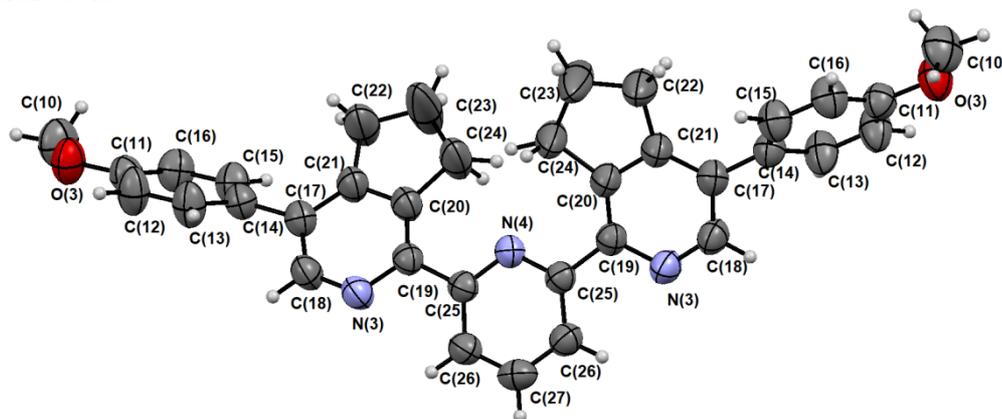


Рис. 1. Данные РСА соединения **1** и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

Полученные длины связей и валентные углы аналогичны таковым для известных производных терпиридина [10, 18–20]. Например, определенные валентные углы между тремя атомами азота составляют 118,6(2) для C18-N3-C19 и 118,6(0) для C25-N4-C25. Ароматические кольца скручены относительно друг друга, при этом угол между центральным пиридиновым звеном и пиридиновым фрагментом 6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридина составляет 23,64° (лит. 23,61(6)° [10]). По-видимому, такое пространственное расположение обеспечивает наиболее выгодную ориентацию циклопентильных колец с меньшим стерическим напряжением и меньшим межкольцевым отталкиванием Н··Н.

Наиболее интересной особенностью кристаллической структуры является характер межмолекулярных взаимодействий, не описанный ранее для данной структуры. Расположение двух мономеров, сложенных по принципу «голова к голове», описывается минимальным расстоянием между атомом водорода циклопентильного цикла в 5-том положении бициклической системы и атомом углерода метильной группы (C(22)-H(22A)...C(10) 2,97 Å). Для каждого из мономеров наблюдаются минимальные расстояния C(26)-H(26)...C(10) 2,87 Å с соседними молекулами. Кроме того, межмолекулярные расстояния C(13)-H(13)...C(18) 2,87 Å между атомом водорода электроноизбыточного метоксифенильного заместителя и атомом углерода электронодефицитного центрального пиридинового цикла позволяют предположить присутствие слабых π-π стэкинг-овых взаимодействий. При этом угол между плоскостями ароматических колец составляет 84,54°, а расстояние между центроидами 4,92 Å. Это позволяет предположить участие слабых контактов С-Н...С и π-π стэкинга в стабилизации кристаллической структуры (рис. 2).

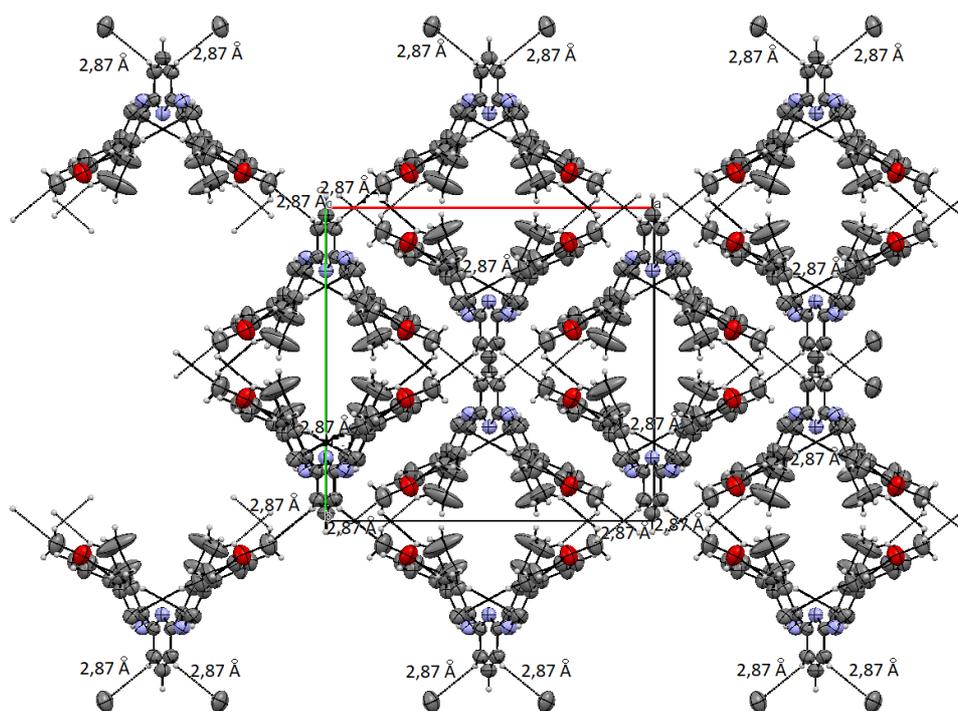


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения 1 (показана проекция вдоль кристаллографической оси *c*)

Авторами работы [10] отмечена разупорядоченность атома углерода в 6-том положении бицикла циклопента[с]пиридина, однако в нашем случае этого не наблюдается. Но следует отметить, что эллипсоиды тепловых колебаний аналогичного атома углерода (C(23)), а также соседних атомов C(22) и C(24) каждого циклопентильного кольца сильно растянуты в направлении, перпендикулярном плоскости кольца (рис. 3). Подобные явления встречаются и для других циклопента[с]пиридиновых бициклических структур, депонированных в Кембриджской Структурной Базе Данных (Cambridge Structural Database <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) (например, в работе [21]).

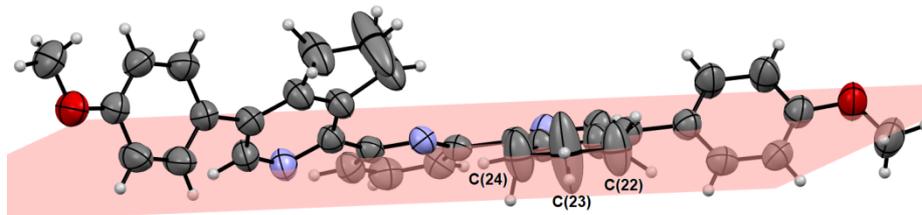


Рис. 3. Представление эллипсоидов вероятностей тепловых колебаний атомов углерода C(23), C(22) и C(24) циклопентильного кольца относительно его плоскости (закрашена цветом)

Заключение

Таким образом, нами исследована возможность применения PASE-подхода к синтезу 1,1'-(2,6-пиридиндиил)бис[6,7-дигидро-4-(4-метоксифенил)-5H-циклопента[с]пиридина (проведение синтеза в условиях отсутствия растворителя), показана успешность применения данной методологии для получения целевого продукта с хорошим выходом (52 %), а также проведено детальное изучение структуры его монокристалла в сравнении с имеющимися в литературе сведениями. Описаны особенности супрамолекулярной структуры данного соединения, не описанные ранее для данной структуры, в частности, выявлено расположение двух мономеров, сложенных по принципу «голова к голове», обеспечивающее минимальное расстояние между соседними структурами.

Список источников

1. Beley M., Chodorowski S., Collin J.-P., Sauvage J.-P., Flamigni L., Barigelletti F. // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33, No. 8. P. 2543. DOI: 10.1021/ic00090a012
2. Cavazzini M., Quici S., Scalera C., Puntoriero F., La Ganga G., Campagna S. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48, No. 17. P. 8578. DOI: 10.1021/ic9006108
3. Bhaumik C., Das S., Saha D., Dutta S., Baitalik S. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, No. 11. P. 5049. DOI: 10.1021/ic100138s.
4. Ashford D.L., Stewart D.J., Glasson C.R., Binstead R.A., Harrison D.P., Norris M.R., Concepcion J.J., Fang Z., Templeton J.L., Meyer T.J. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51, No. 12. P. 6428. DOI: 10.1021/ic300061u
5. Sinha P., Raghuvanshi D.S., Singh K.N., Mishra L. // *Polyhedron.* 2012. V. 21, No. 1. P. 227. DOI: 10.1016/j.poly.2011.09.014
6. Ashford D.L., Song W., Concepcion J.J., Glasson C.R.K., Brennaman M.K., Norris M.R., Fang Z., Templeton J.L., Meyer T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134, No. 46. P. 19189. DOI: 10.1021/ja3084362
7. Kozhevnikov V.N., Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. P. 1521. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.01.020
8. Rykowski A., Branowska D., Kielak J. // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41, P. 3657. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)00436-6
9. Boger D.L., Panek J.S. // *J. Org. Chem.* 1981. V. 46, Is. 10. P. 2179. DOI: 10.1021/jo00323a044
10. Kozhevnikov V.N., Whitwood A.C., Bruce D.W. // *Chem. Commun.* 2007. P. 3826. DOI: 10.1039/b709730a
11. Savchuk M.I., Khasanov A.F., Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Nikonov I.L., Starnovskaya E.S., Shtaitz Y.K., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N. // *Chem. Heterocycl. Compds.* 2019. V. 55, No. 6. P. 554. DOI: 10.1007/s10593-019-02495-5
12. Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Starnovskaya E.S., Shtaitz Y.K., Khasanov A.F., Taniya O.S., Santra S., Zyryanov G.V., Majee A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *ChemistrySelect.* 2018. V. 3. P. 4141. DOI: 10.1002/slct.201800220
13. Shabunina O.V., Starnovskaya E.S., Shaitz Y.K., Kopchuk D.S., Sadiyeva L.K., Kim G.A., Taniya O.S., Nikonov I.L., Santra S., Zyryanov G.V., Charushin V.N. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2021, art. No. 113101. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113101

14. CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diffraction, 2017.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. A71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. C71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
17. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, No. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
18. *Sahoo A., Deb S., Das S., Baitalik S.* Dyes Pigm. 2023. V. 218. art. no. 111425. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111425
19. *Chai K., Jiang Y., Han T., Niu J., Yao L., Zhang H., Zeng M., Zhang L., Duan X., Wang J.* // Polymhedron. 2019. V. 157. P. 124. DOI: 10.1016/j.poly.2018.09.053
20. *Szlapa-Kula A., Malecka M., Machura B.* // Dyes Pigm. 2020. V. 180. art. no. 108480. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108480
21. *Shishkina S.V., Musatov V.I., Zemlyanaya N.I., Sofronov D.S., Lipson V.V., Borodina V.V., Shirobokova M.G.* CCDC 1046023.

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

Ватолина Светлана Евгеньевна – лаборант-исследователь Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологии НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: svetlana.vatolina@urfu.me

Криночкин Алексей Петрович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник Технологической лаборатории, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Гавико Василий Семёнович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; руководитель отдела рентгеноструктурного анализа, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: gaviko@imp.uran.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.

Сайфутдинова Юлия Мударисовна – младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: minjuliya1107@yandex.ru

Маркина Александра Сергеевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: alexandra475747@gmail.com.

Алексеева Анастасия Сергеевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: aas10804@gmail.com.

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkorchuk@mail.ru.

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

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2025 г.

The article was submitted 10 November 2025.

THE TYPES OF SILICON–OXYGEN BONDS FROM THE PERSPECTIVE OF DESCRIPTORS BASED ON ONE-ELECTRON POTENTIALS

I.V. Klyuev, E.V. Bartashevich✉
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
✉ bartashevichev@susu.ru

Abstract. The properties of multicomponent compounds are determined by the types and characteristics of chemical bonds, enabling the study of the nature of interatomic interactions in different phases of matter: from gases to solids, including a crystal phase. Copolymers based on polydimethylsiloxanes are widely used because of their chemical resistance, relative inertness, and ability to spontaneously restore their initial structure through a self-healing process after defect formation. This is experienced due to the so-called “siloxane equilibrium” phenomenon, in which the O–Si bond in a polysiloxane chain can dissociate to form the anion that can attack another chain leading to crosslinking and dynamic chain exchange. Since the ability for self-healing mainly depends on the formation of both covalent and noncovalent bonds; it is essential to develop quantitative criteria for the identification of the bond types in multiscale models. Therefore, the main goal of this study is to analyze the electronic descriptors for classifying different types of silicon–oxygen bonds. For this purpose, we have modeled and analyzed various molecular and crystal structure models containing O–Si/O...Si bonds of different types. These bonds were categorized using electronic descriptors previously developed within the framework of the orbital-free density functional theory (OF-DFT) and based on one-electron potentials. One of these descriptors involves the comparison of the gaps between the positions of 1D extremes in electron density, electrostatic potential and total static potential functions along the interatomic line, which makes it possible to identify covalent bonds, coordination bonds and weak noncovalent interactions (or the tetrel bonds, TtB). The aim of our research is to determine the applicability of the electronic criterion and evaluate descriptors which enables identification of strong covalent (O–Si) or coordination bonds and weak (O...Si) noncovalent interactions in various systems containing silicon–oxygen interactions. We have started by analyzing the absolute difference between the positions of extremes in electronic functions, which have allowed the identification of bond types. Next, we have analyzed the features of identical compounds in different phase states that affect the electronic structure and descriptor values, and also determined the impact of the formal charge on the values of electronic descriptors.

Keywords: orbital-free DFT, tetrel bond, silicon, electronic criterion, two-factor rule

Acknowledgments. The research was funded by RSCF, grant number 22-13-00170.

For citation: Klyuev I.V., Bartashevich E.V. The types of silicon–oxygen bonds from the perspective of descriptors based on one-electron potentials. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):144–153. DOI: 10.14529/chem260111

Научная статья

УДК 544.144

DOI: 10.14529/chem260111

ТИПЫ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЙ–КИСЛОРОД С ПОЗИЦИИ ДЕСКРИПТОРОВ НА ОСНОВЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

И.В. Ключев, Е.В. Барташевич

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ bartashevichev@susu.ru

Аннотация. Свойства многокомпонентных соединений во многом определяются типами и характеристиками химических связей, которые, в свою очередь, позволяют изучить природу межатомных взаимодействий в разных фазовых состояниях вещества: от газовой фазы до кристалла или твердого тела. Сополимеры на основе полидиметилсилоксанов широко применяются благодаря их химической стойкости, относительной инертности, а также способности самопроизвольно восстанавливать свою структуру после появления дефектов. Известен эффект так называемого «силоксанового равновесия», при котором связь O–Si в полисилоксановой цепи может диссоциировать с образованием аниона, который может атаковать другую цепь, позволяя формироваться шивкам и протекать динамическому обмену. Поскольку способность к самовосстановлению во многом зависит от формирования как ковалентных, так и нековалентных связей, полезным представляется иметь количественные критерии, которые позволят идентифицировать типы связей в многомасштабных моделях. Поэтому разработка электронных дескрипторов, нацеленных на установление типов связей кремний–кислород выступила основной целью данной работы. Мы смоделировали и проанализировали различные молекулярные и кристаллические структуры, содержащие связи O–Si/O...Si разных типов. За основу их категоризации были взяты ранее разработанные в рамках неорбитальной теории функционала плотности (OF-DFT) электронные дескрипторы, вычисляемые на основе одноэлектронных потенциалов. Один из них включает сравнение длин отрезков между позициями экстремумов функций электронной плотности, электростатического потенциала и полного статического потенциала вдоль межатомной линии, что позволяет идентифицировать сильные ковалентные, координационные и слабые нековалентные связи. Задачей работы явилась проверка применимости электронного критерия и оценка дескрипторов, которые позволяют идентифицировать сильные ковалентные (O–Si), координационные и слабые (O...Si) нековалентные связи в самых разнообразных системах, содержащих кремний–кислородные взаимодействия. Для этого мы прибегли к анализу абсолютной разницы между позициями экстремумов электронных функций, которая позволяет идентифицировать типы связей. Проанализированы особенности, влияющие на электронное строение и величины дескрипторов для одинаковых соединений, находящихся в разных фазовых состояниях, а также определено влияние заряда системы на величины электронных дескрипторов.

Ключевые слова: неорбитальная DFT, тетрельная связь, кремний, электронный критерий, двухфакторное правило

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00170.

Для цитирования: Klyuev I.V., Bartashevich E.V. The types of silicon–oxygen bonds from the perspective of descriptors based on one-electron potentials // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 144–153. DOI: 10.14529/chem260111

Introduction

Chemical bonds determine the structure of a molecule, which in turn influences their physicochemical properties. A chemical bond is an interaction between two atoms. The description of its electronic structure can be considered from two perspectives: either valence bond theory [1] or molecular orbital theory [2]. Depending on whether covalent bonding or noncovalent interaction takes place, the electronic properties of the bond and the interaction mechanism between atoms differ.

Nowadays, the classification of noncovalent interactions is a hot topic. One such suggests categorizing them by the group which an element belongs to. Thus, IUPAC provides definitions for halogen [3], chalcogen [4] and pnictogen bonds [5]. The development of the nomenclature for tetrel bonds is a central focus in the field of theoretical chemistry [6, 7]. The taxonomy of these kinds of interactions involves the identification of the group of an electrophilic atom, which gives the name to the chemical

bond, but also geometric features that allows the classification of the contact between atoms providing an electrophilic site by type I and type II [8]. The tetrel bond is a type of interaction that occurs between an electrophilic site, provided by the group 14 atom, and a nucleophilic fragment [9]. The atoms that have a predisposition to form the tetrel bonds have the deepest σ -hole [10].

The increasing interest in the bonds between silicon and oxygen atoms can be driven by the properties exhibited by polysiloxane-based polymers. In particular, copolymers of polydimethylsiloxane and metal complexes exhibit unique self-healing properties which can be modified by copolymerization with other compounds [11, 12]. However, the exact mechanism of self-healing and the processes that affect it remain to be studied [12–14]. It is known that the dynamics of O–Si bonds formation and breaking plays a significant role observed in a phenomenon of the so-called “siloxane equilibrium”. The chemical reaction mechanism is illustrated in Fig. 1 [15–17]. It is based on the reversible reorganization of broken polymer chains along the O–Si bond, which is affected by various catalysts, such as hydroxides, water, carbenes, cations and initiator residues [18,19].

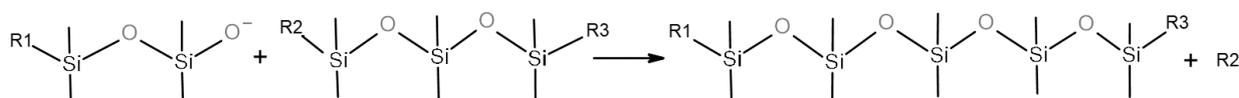


Fig. 1. Dynamic rearrangement of chain fragments *via* breaking and formation of O–Si bonds in the “siloxane equilibrium” polymers, where $R = -(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n-$

The mechanism of the “siloxane equilibrium” involves breaking a O–Si bond within the polysiloxane chain and formation of silanolate anion $\text{O}-\text{SiR}_3^-$, which has the ability for regrouping with other segments of the chain through nucleophilic attack on silicon atoms in other siloxane chains [20]. In our study, the O–Si bond was chosen, firstly, to gain a deeper understanding of the nature of tetrel bonds – bonds formed by atoms from the carbon group that act as electrophiles, influencing the nucleophilic addition-cleavage reactions in copolymers based on polydimethylsiloxane. And secondly, there are numerous materials containing organosilicon compounds which exhibit unique properties in catalytic and synthetic processes. Additionally, polysiloxane-based polymers have flexible modification capabilities that can possess a wide variety of physicochemical properties in materials, including thermal stability and desired permittivity ranges.

The properties of chemical bonds and their classification into different types can be investigated using orbital-free density functional theory (OF-DFT) [21, 22], where various approximate kinetic energy density functionals expressed in terms of the electron density are used and Kohn-Sham orbitals can be viewed as means to perform self-consistent density calculations in OF-DFT functionals, thereby reducing computational costs [23, 24].

Current concepts and methods developed at the intersection of OF-DFT and QTAIM have proven fruitful for understanding the nature and types of chemical bonds. These methods are particularly useful for identifying noncovalent interactions, such as those involving tetrel, pnictogen, chalcogen and halogen atoms. The categorization of the types of chemical bonds can be performed using the electronic criterion [25], which is connected to analysis of dispositions of electron density and electrostatic potential minima and total static potential maximum along the interatomic lines. Then the width of gaps between the extreme values of electronic functions [26] are measured and their values are compared. If we denote the gap between $v_{\text{st}}(r)_{\text{max}}$ and $v_{\text{els}}(r)_{\text{min}}$ positions as $\Delta_{\text{st-els}}$, and the gap between $v_{\text{st}}(r)_{\text{max}}$ and $\rho(r)_{\text{min}}$ positions as $\Delta_{\rho\text{-st}}$, then for short, strong bonds $\Delta_{\text{st-els}}$ is smaller than $\Delta_{\rho\text{-st}}$, and for typical noncovalent interactions, *vice versa*, $\Delta_{\text{st-els}}$ is larger than $\Delta_{\rho\text{-st}}$. The two-factor rule itself allows for the distinction between noncovalent interactions, covalent bonds and coordination bonds. Thus, the dependence of the absolute difference, $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\rho\text{-st}}|$, on the interacting atoms distance reveals three zones on the scatterplot. At the boundaries between these zones bond properties change, indicating a change in bond type.

Such analysis has been performed also for tetrel bonds. For example, in these studies [27, 28] the electronic criterion is used for identification of the bonds with tetrel atoms in tetrahedral molecular complexes and in crystals while varying the halogen nucleophilic fragment X and the substituents along the bond line $\text{Y}_4\text{Tt}\dots\text{X}$.

The goal of our theoretical study is to categorize O–Si/O...Si chemical bonds using the structural models of molecular complexes and crystals, and to establish criteria, based on QTAIM and OF-DFT approaches, that appropriate for identification of the bond type (covalent, coordination or noncovalent) for Si–O interaction in complex multicomponent systems. For these purposes, we set the following tasks: 1) to create a diverse set of compounds containing different types of O–Si/O...Si bonds in the composition of gas-phase molecular complexes and crystals; 2) to test the applicability of the two-factor rule and the electron criterion that was developed using the examples of N–Si/N...Si, Hal–Si/Hal...Si (Hal = F, Cl, Br) [26, 28] on the O–Si/O...Si bonds; 3) to determine factors that influence the absolute difference value for the bonds of the same length; 4) to compare Si–O interactions in the same compound in different phases: in gas-phase complexes and in crystals.

Experimental

To test the electronic criterion [25] for characterizing O–Si/O...Si chemical bonds, an extensive set of compounds with both strong covalent and weak tetrel bonds has been modeled. A total of 87 compounds containing 157 O–Si bonds with different strengths have been optimized.

The objects for modeling included in the set are: tetrahedral Y–SiX₃ complexes (X, Y = OH, OCH₃, H, F, Cl, Br, propyl, phenyl) within the gas-phase approximation, where an oxygen-containing fragment (OR) acting as a nucleophile was positioned along the interatomic line Y–Si, where on the opposite side of Si was a σ -hole – a region with increased values of electrostatic potential (OR = OH[–], OCH₃[–], HSO₃[–], HSO₄[–], H₂O, CO, CO₂, CH₃OH, epoxy); silatranes within the gas-phase approximation and in crystal forms with various substituents at the four-coordinated silicon atom, where one or two H₂O molecules were placed near the O–Si bonds in the gas-phase approximation, leading to the hydrolysis reaction with subsequent partial opening of the silatrane framework [29]; spiro-silanes and its derivatives [30]; mono-chelate complexes obtained by the transsilylation of silylated pyridones [31] and complexes of penta-coordinated oligosilanes with *N*-methyl-*N*-trimethylsilylacetylacetamide [32]; triflate complex with terpyridine-stabilized monophenylsilyl [33, 34]; 2D-periodic systems of graphene-like silicon carbide monolayers with a vacancy-type defect, interacting with 1-methoxysilatrane [35, 36]. All compounds, except for tetrahedral complexes, were taken from open databases. Representatives of the set studied in our research are shown in Fig. 2.

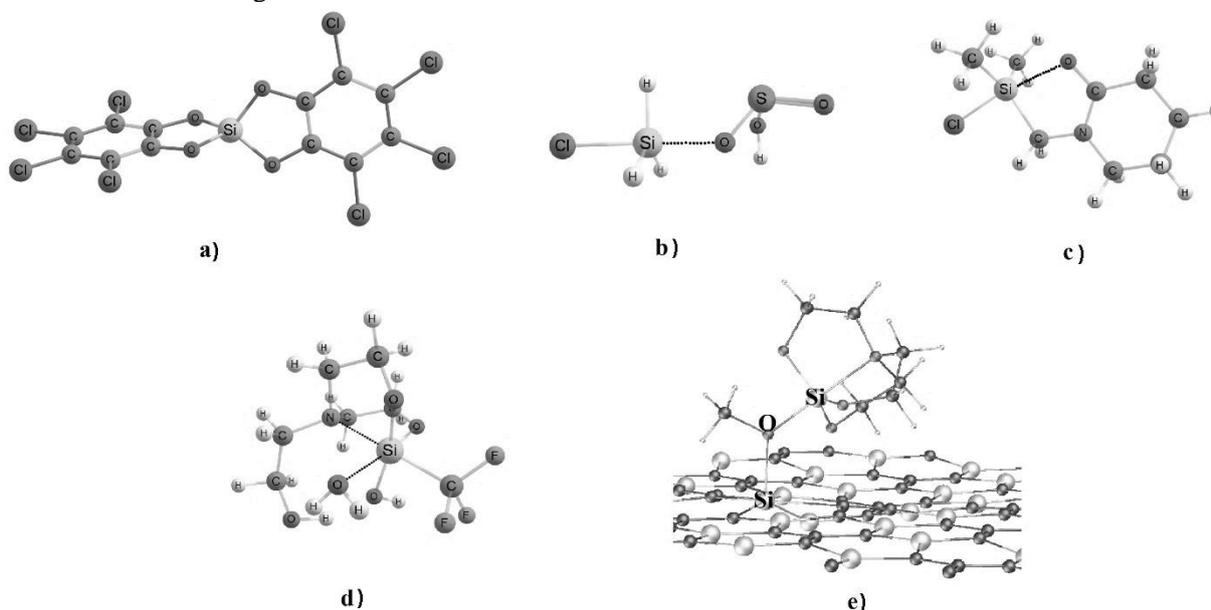


Fig. 2. Typical representatives of compounds in our set: a – perchloro-substituted spiro-silane [37]; b – tetrahedral complex of monochlorosilane [38] with bisulfite; c – complexes derived from silylated pyridones [39]; d – 1-(trifluoromethyl)silatrane [40] after interacting with two H₂O molecules; e – 1-methoxysilatrane [41] on the silicon carbide surface with a vacancy-type defect

The equilibrium state structures in the gas-phase approximation for molecular complexes have been obtained by performing geometry optimization in the FireFly 8.2.0 program [42] using the PBE0 hybrid

functional [43] with Jorge-DZP [44] basis set from the Basis Set Exchange site [45]. For systems containing bromine atoms the Douglas-Kroll-Hess approach has been employed [46]. Gradient convergence was set to 0.9×10^{-6} . The optimized structures have been tested for the absence of imaginary IR frequencies.

The optimization of crystals and complexes with silicon carbide surfaces has been performed using only atomic coordinates in the CRYSTAL17 software package [47] with the pob-DZVP-rev2 [48] basis set using the PBE0 functional with the following convergence parameters: energy change in the self-consistent field calculations – 10^{-6} a.u., displacement of atomic coordinates – 10^{-3} a.u., force gradient – 10^{-3} a.u.

A quantum topological analysis of the electron density has been carried out and electronic properties such as the electrostatic potential, $v_{\text{els}}(r)$ and the potential acting on the electron in a molecule (or the total static potential), $v_{\text{st}}(r)$ [49] have been calculated for all compounds including gas-phase complexes, crystals and 2D-periodic surfaces. In order to establish interactions between Si and O atoms we have calculated bond paths and bond critical points (BCP) (3; –1) [50]. For molecular complexes in the gas-phase approximation we have used electronic characteristics such as electron density $\rho(r)$, electrostatic potential $v_{\text{els}}(r)$ and total static potential $v_{\text{st}}(r)$ [51], that we have calculated in the Multiwfn 3.8 [52] program, to analyze chemical bonding within the framework of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [53]. For compounds in crystal form we have used the WinXPRO [54] program with the Barth-Hedin exchange potential [55] and the Chachiyo-Karasiev correlation potential [56, 57] calculated from electron density.

Results and discussion

To determine the applicability of the two-factor rule for O–Si/O...Si bonds the values of the absolute difference between $\Delta_{\text{st-els}}$ и $\Delta_{\text{p-st}}$ gaps in one-dimensional distribution of functions such as electron density, total static and electrostatic potentials were estimated along the bond lines. We have confirmed that according to the electronic criterion [26] for weak O...Si bonds $\Delta_{\text{st-els}} > \Delta_{\text{p-st}}$, and for strong O–Si bonds, it is, *vice versa*, $\Delta_{\text{st-els}} < \Delta_{\text{p-st}}$, where x_{st} , x_{els} и x_{p} are the extreme positions of corresponding functions along the line connecting two atoms.

For all O–Si/O...Si in our set we present the scatterplot in Fig. 3 in $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ vs d coordinates, where d denotes the distance between O и Si. As can be seen, the datapoints on the graph in these coordinates form a particular line that has 2 extremes, which were used by the authors [58] as possible range boundaries for different bond types, transitioning from covalent bonding to noncovalent interaction.

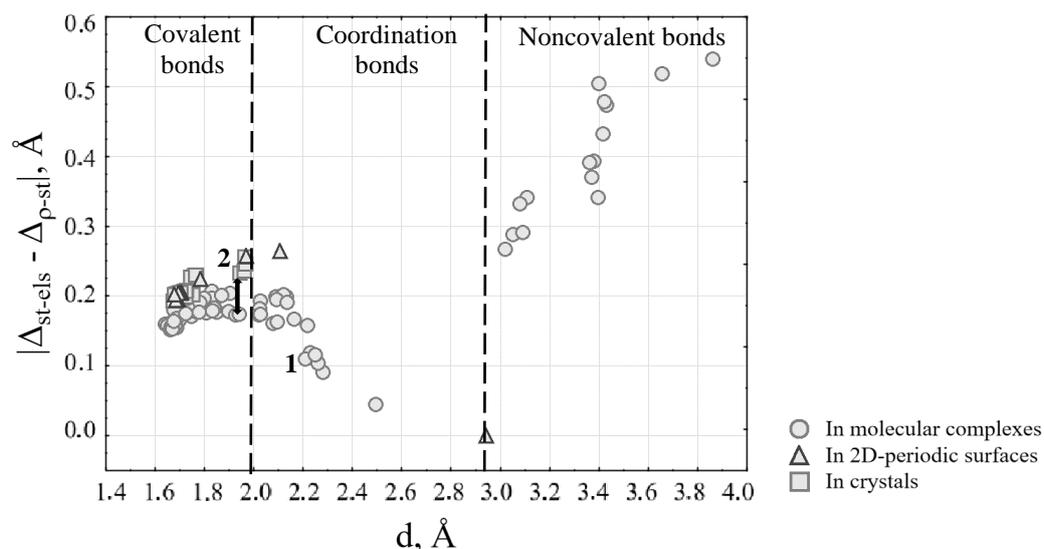


Fig. 3. Scatterplot of O–Si/O...Si bonds with the absolute difference value against the bond lengths in compounds, modeled in the gas-phase approximation, as crystals or as 2D-periodic surfaces, with the illustration of three ranges, characterizing the type of the interatomic interaction. The number 1 is *N*-methyl-*N*-(dimethylchlorosilylmethyl)acetamide [59], modeled in the gas-phase approximation; the number 2 – modeled as a crystal

The first range includes O–Si bonds with the shortest lengths, and the absolute difference $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ criterion increases with increasing the bond length for them. Such bonds are covalent and for our set their length range is from 1.64 Å to 1.97 Å with absolute difference value changing from 0.15 Å to 0.26 Å. In the next range of distances d values of $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ decrease as bond lengths increase. It is assumed, that a donor-acceptor mechanism is involved in this group of compounds in the O–Si bond formation, and the bonds are donor-acceptor or coordination, and their lengths range is from 2.02 Å to 2.94 Å with $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ values decreasing from 0.27 Å to 0 Å. The value of the absolute difference being 0 can be explained that in this case, where $\Delta_{\text{st-els}} = \Delta_{\text{p-st}}$, according to the electronic criterion the O–Si bond in this compound has an intermediate bond strength value between covalent bonds and noncovalent interactions, that is, it is a typical example of the interaction by donor-acceptor mechanism. And, lastly, in the third range at large interatomic distances where there is no significant electron distribution between O and Si atoms noncovalent interactions are involved. The values of $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ for them increase with O...Si bond lengths increase. Most of these could be attributed to tetrel bonds, if we consider the electrostatic nature of the interaction in which the Si atom form a σ -hole, interacting with the lone electron pair of the O atom.

If we examine in more detail the range with covalent bonds in Fig. 3, we can identify certain trends for O–Si bonds of compounds in crystals, in molecular complexes in the gas-phase approximation and in molecular complexes interacting with surfaces, for which geometry optimization was processed taking into account periodic boundary conditions. That is, for close values of d there is a difference of $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ for them, and this trend holds for the entire range of covalent bonds. Let's compare for example the molecular complex of chlorosilane with bisulfite and the crystal structure of 5-chloro-2,3-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1-oxa-3-aza-5-silacyclopentene [32], for which a close O–Si bond length of 1.94 Å is observed. For crystal structure $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}| = 0.23$ Å, and for the molecular complex $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}| = 0.18$ Å. It is possible that, in addition to the structural characteristics of each compound, the effect of the crystal environment also plays a role, which typically results in shorter bonds with stronger electronic interaction between bonded atoms. Furthermore, we have noticed that the same compound can exhibit significantly different bond characteristics depending on its aggregate state. In Fig. 4 there are distributions of electron density and static and electrostatic potentials values for intramolecular O–Si bond in *N*-methyl-*N*-(dimethylchlorosilylmethyl)acetamide, modeled as an isolated molecule in the gas-phase approximation and as a crystal with periodic boundary condition. Due to the specific arrangement of molecules within a crystal lattice, the O–Si bond has a shorter bond length (1.96 Å) in this case, than in the isolated molecule (2.23 Å) despite the use of identical DFT functionals and basis sets. Due to the shift in the position of the static potential maximum towards the minimum of the electron density position for the bond in a gas phase approximation there is a change in $\Delta_{\text{st-els}}$ and $\Delta_{\text{p-st}}$ values (0.14 Å and 0.26 Å respectively for crystal and 0.06 and 0.30 Å respectively for molecular complex), that leads to the change in $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ from 0.12 Å to 0.24 Å. And, according to the two-factor rule, this bond should be covalent in the crystal and coordination in the isolated molecule, as we see this bond in different ranges in Fig. 3. Similar findings were previously reported for silatranes and germatranes in the article [60].

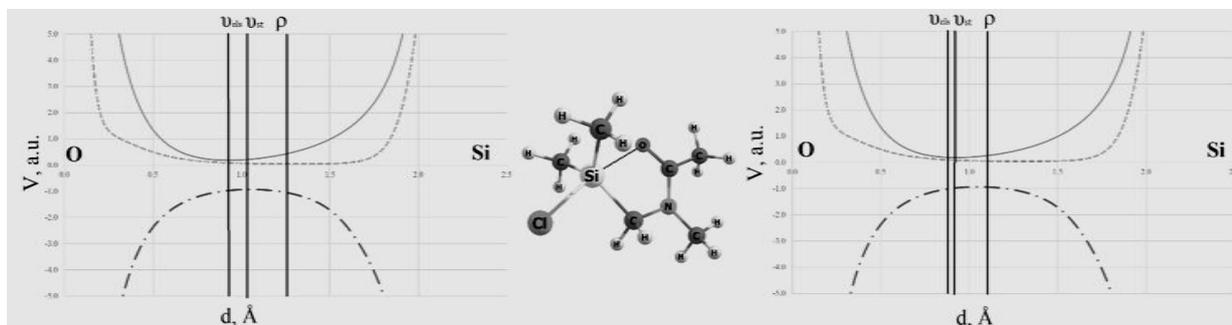


Fig. 4. The structure and the extreme positions of electron density, electrostatic potential and total static potential functions along the O–Si bond line in *N*-methyl-*N*-(dimethylchlorosilylmethyl)acetamide [59]: on the left – in the gas-phase approximation, on the right – in the crystal. The solid line is an electron density; the dotted line is an electrostatic potential function; the solid line with dots is a total potential function. The vertical lines indicate the extreme positions of the corresponding functions

Another interesting observation can be made if show the formal charges of the complexes on the scatterplot. The set includes both neutral and negatively charged molecular complexes. Fig. 5a illustrates that negatively charged complexes have lower $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ values. This is due to the fact that in negatively charged systems containing one extra electron, there is a displacement in the electron density minimum and potentials extremes positions, but for different gaps $\Delta_{\text{st-els}}$ and $\Delta_{\text{p-st}}$ the extent of this displacement varies. $\Delta_{\text{st-els}}$ gap for the systems with negative formal charge is generally shorter than for the neutral systems and $\Delta_{\text{p-st}}$ gap is wider, but $\Delta_{\text{p-st}}$ value changes more than $\Delta_{\text{st-els}}$ value. In order to facilitate the comparison, we proceeded to reduced values by dividing the $\Delta_{\text{st-els}}$ and $\Delta_{\text{p-st}}$ values by the corresponding bond lengths values. From Fig. 5b it can be observed, that for the most of negatively charged systems there is a displacement towards lower values of $\Delta_{\text{st-els}}$ ($\sim 8\%$) and higher values of $\Delta_{\text{p-st}}$ ($\sim 12\%$). And due to the different changes in the values of these gaps $|\Delta_{\text{st-els}} - \Delta_{\text{p-st}}|$ varies unevenly and has a lower value. However, there are some exceptions for the tetrafluorosilane and trimethoxyhydroxysilane complexes, where the behavior of $\Delta_{\text{st-els}}$ and $\Delta_{\text{p-st}}$ gaps values can be influenced by conformations where the region for the O...Si bond path is affected by nearby lone electron pairs from F or O substituents, which can be confirmed by significantly overestimated electron density minima values (~ 7 times greater) electrostatic potential minima values (~ 10 times greater) and underestimated total static potential maxima values (~ 2 times greater) compared to the other neutral complexes.

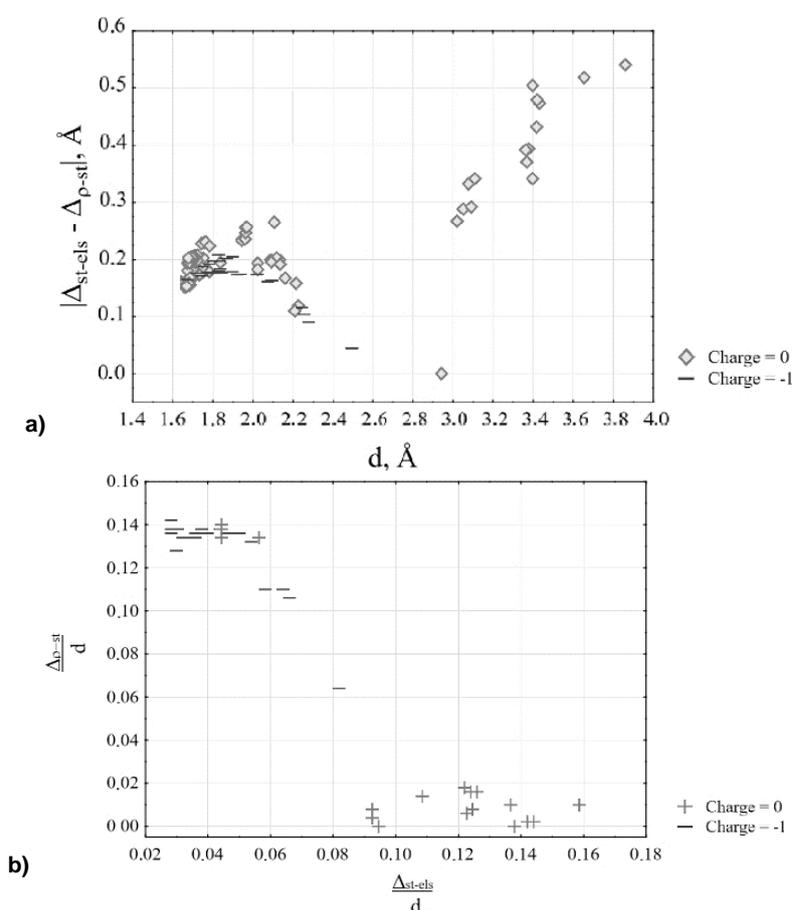


Fig. 5. a) Behaviour of O–Si/O...Si bond characteristics for the compounds grouped by the formal charge of the system; b) dependence between the $\Delta_{\text{st-els}}$ and $\Delta_{\text{p-st}}$ reduced to bond length

Conclusion

In the context of the orbital-free DFT, we conducted an analysis of electronic potentials in a one-electron approximation approach, which demonstrated the capacity to categorize the O–Si/O...Si bond types using the extreme positions of electron density, electrostatic and total static potentials in 1D distributions along interatomic lines.

This analysis was performed using the two-factor rule's descriptors based on the absolute difference between the gaps that are defined by extremes of electrostatic and total static potentials, differently distant from the boundary of atomic basins. This approach allowed us categorizing the interatomic interactions between silicon and oxygen atoms into one of three groups: covalent bonds, coordination bonds and noncovalent interactions (tetrel bonds). Furthermore, we established that the values of the absolute difference, $|\Delta_{st-els} - \Delta_{p-st}|$, can vary depending on a system charge and on a phase of compound, whether it is a crystal or an isolated molecule in a gas-phase. Specifically, in negatively charged systems, there is a reduction in the absolute difference value of the O–Si bond. Additionally, we managed to determine that in crystals a O–Si bond has a larger absolute difference value than a bond with the same length of a compound in the gas-phase approximation. Finally, we found that the bonds within identical structures, but in different phases, can belong to different types.

References

1. Gerratt J., Cooper D.L., Karadakov P.B. et al. // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26, No. 2. P. 87. DOI: 10.1039/cs9972600087.
2. Masan S.E.P.P., Febriana F.N., Zaidan A.H. et al. // J. Penelit. Pendidik. IPA. 2021. V. 7, No. 1. P. 107. DOI: 10.29303/jppipa.v7i1.545.
3. Desiraju G.R., Shing H.P., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85, No. 8. P. 1711. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-05-10.
4. Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R. et al. // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91, No. 11. P. 1889. DOI: 10.1515/pac-2018-0713.
5. Resnati G., Bryce D.L., Desiraju G.R. et al. // Pure Appl. Chem. 2024. V. 96, No. 1. P. 135. DOI: 10.1515/pac-2020-1002.
6. Bauzá A., Mooibroek T.J., Frontera A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, No. 47. P. 12317. DOI: 10.1002/anie.201306501.
7. Scheiner S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23, No. 10. P. 5702. DOI: 10.1039/d1cp00242b.
8. Pizzi A., Terraneo G., Iacono C.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2025. V. 64. P. 27. DOI: 10.1002/anie.202506525
9. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M. et al. // Definition of the Tetrel Bond: A Viewpoint. Tokyo: The University of Tokyo, 2022. 30 p.
10. Michalczyk M., Zierkiewicz W., Scheiner S. // Chem. Sci. 2025. V. 16, No. 23. P. 10572. DOI: 10.1039/d5sc01632k.
11. Miyamoto Y., Matsuno T., Shimojima A. // Chem. Commun. 2025. V. 61, No. 16. P. 3319. DOI: 10.1039/d4cc05804f.
12. Qiu L., Zhou Y., Zhao Z. et al. // Polymers (Basel). 2025. V. 16, No. 10. 13 p. DOI: 10.3390/polym16101309.
13. Guo H., Han Y., Zhao W. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11, No. 1. 9 p. DOI: 10.1038/s41467-020-15949-8.
14. Li C.H., Wang C., Keplinger C. et al. // Nat. Chem. 2016. V. 8, No. 6. P. 618. DOI: 10.1038/nchem.2492.
15. Wu X., Yang X., Yu R. et al. // J. Mater. Chem. A. V. 6, No. 22. P. 10184. DOI: 10.1039/c8ta02102c.
16. Saed M.O., Terentjev E.M. // Sci. Rep. 2020. V. 10, No. 1. 10 p. DOI: 10.1038/s41598-020-63508-4.
17. Zheng P., McCarthy T.J. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134, No. 4. P. 2024. DOI: 10.1021/ja2113257.
18. Rashevskii A.A., Deriabina K.V., Parshina E.K. et al. // Coatings. 2023. V. 13, No. 7. 16 p. DOI: 10.3390/coatings13071282.
19. Debsharma T., Nguyen L.T., Maliszewski B.P. et al. // Chem. Sci. 2025. V. 16, No. 21. P. 9337. DOI: 10.1039/d4sc06278g.
20. Debsharma T., Amfilochiou V., Wróblewska A.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 27. P. 12280. DOI: 10.1021/jacs.2c03518.
21. Balbas L.C., Alosno J.A., Vega L.A. // Z. Phys. D. V. 1. P. 215. DOI: 10.1007/BF01436557.

22. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2026. V. 549. P. 22. DOI: 10.1016/j.ccr.2025.217243.
23. *Chen H., Zhou A.* // *Math. Theor. Meth. Appl.* 2008. V. 1, No. 1. P. 1.
24. *Xu Q., Ma C., Mi W. et al.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2024. V. 14, No. 3. P. 26. DOI: 10.1002/wcms.1724.
25. *Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Yushina I.D. et al.* // *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2019. V. 75, No. 2. P. 117. DOI: 10.1107/S2052520618018280.
26. *Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Klyuev I.V. et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27, No. 17. P. 16. DOI: 10.3390/molecules27175411.
27. *Bartashevich E.V., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G.* // *Molecules.* 2019. V. 24, No. 6. P. 12. DOI: 10.3390/molecules24061083.
28. *Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Klyuev I.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. V. 97, P. 2449. DOI: 10.1134/S0036024423110043.
29. *Sok S., Gordon M.S.* // *Comput. Theor. Chem.* 2012. V. 987. P. 2. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.08.011.
30. *Millanvois A., Ollivier C., Fensterbank L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 2022, No. 17. P. 14. DOI: 10.1002/ejic.202101109.
31. *Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G. et al.* // *Organometallics.* 2013. V. 32, No. 6. P. 1721. DOI: 10.1021/om301137b.
32. *El-Sayed I., Hatanaka Y., Muguruma C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121, No. 21. P. 5095. DOI: 10.1021/ja982943q.
33. *Kramarova E.P., Negrebetsky V.V., Volodin A.D. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48, No. 10. P. 647. DOI: 10.31857/S0132344X2209002X.
34. *Hermannsdorfer A., Driess M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59, No. 51. P. 23132. DOI: 10.1002/anie.202011696.
35. *Matveychuk Y.V., Regel R.L., Bartashevich E.V.* // *Langmuir.* 2024. V. 40, No. 25. P. 13227. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01367.
36. *Bartashevich E.V., Matveychuk Y.V., Sozykin S.A.* // *Материалы II Международного Сибирского химического симпозиума.* 2025. P. 64.
37. *Tacke R., Heermann J., Puelm M. et al.* // *Monatsh. Chem.* 1999. V. 130, No. 1. P. 99. DOI: 10.1007/PL00010179.
38. *Sun K., Mao Q., Zheng J. et al.* // *ACS Omega.* 2025. V. 10, No. 19. P. 19480–19490. DOI: 10.1021/acsomega.4c11528.
39. *Bassindale A.R., Parker D.J., Taylor P.G. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 667, No. 1–2. P. 66. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)02130-7.
40. *Eujen R., Roth A., Brauer D.J.* // *Monatsh. Chem.* 1999. V. 130, No. 1. P. 109. DOI: 10.1007/PL00000112.
41. *Tasaka M., Hirotsu M., Kojima M. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35, No. 24. P. 6981. DOI: 10.1021/ic960349g.
42. *Granovsky A.A.* // *Firefly, Version 8.* URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed on 1 December 2025).
43. *Adamo C., Barone V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110, No. 13. P. 6158. DOI: 10.1063/1.478522.
44. *Canal N.A., Muniz E., Centoducatte R. et al.* // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2005. V. 718, No. 1–3. P. 219. DOI: 10.1016/j.theochem.2004.11.037.
45. *Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59, No. 11. P. 4814. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00725.
46. *Jorge F.E., Canal N.A., Camiletti G.G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130, No. 6. 6 p. DOI: 10.1063/1.3072360.
47. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8, 36 p. DOI: 10.1002/wcms.1360.
48. *Oliveira D.V., Laun J., Peintinger M.F. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40, No. 27. P. 2364. DOI: 10.1002/jcc.26013.
49. *Zhao D., Gong L., Yang Z.* // *Chin. Sci. Bull.* 2002. V. 47, No. 8. P. 635. DOI: 10.1360/02tb9145.

50. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990. 438 p.
51. Murray É.D., Lee K., Langreth D.C. // *J. Chem. Theory Comput.* 2009. V. 5, No. 10. P. 2754. DOI: 10.1021/ct900365q.
52. Lu T., Chen F. // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33, No. 5. P. 580–592. DOI: 10.1002/jcc.22885.
53. Bader R.F.W., Essén H. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 80, No. 5. P. 1943–1960. DOI: 10.1063/1.446956.
54. Stash A.I., Tsirelson V.G. // *J. Appl. Crystallogr.* V. 55, No. 2. P. 420. DOI: 10.1107/s1600576722002321.
55. Von Barth U., Hedin L. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1972. V. 5, No. 13. P. 1629. DOI: 10.1088/0022-3719/5/13/012.
56. Chachiyo T. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145, No. 2. 3 p. DOI: 10.1063/1.4958669.
57. Karasiev V.V. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145, No. 15. 2 p. DOI: 10.1063/1.4964758.
58. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // *ChemPlusChem.* 2025. Vol. 90, No. 2. 5 p. DOI: 10.1002/cplu.202400617.
59. Shipov A.G., Kramarova E.P., Murasheva T.P. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81, No. 12. P. 2428. DOI: 10.1134/S1070363211120048.
60. Bartashevich E.V., Regel R.L., Tsirelson V.G. // *Theor. Chem. Acc.* 2024. V. 143, No. 3. 14 p. DOI: 10.1007/s00214-024-03112-1.

Илья В. Ключев – graduate student, engineer of the scientific research laboratory 'Multiscale modeling of multicomponent functional materials', South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: iliya-klyuev@yandex.ru

Ekaterina V. Bartashevich – doctor of science (chemistry), professor, lead researcher of the scientific research laboratory 'Multiscale modeling of multicomponent functional materials', South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: bartashevichev@susu.ru

Ключев Илья Владиславович – аспирант, инженер НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: iliya-klyuev@yandex.ru

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

The article was submitted 5 December 2025.

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2025 г.

ВЛИЯНИЕ АДИПИНАТОВ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ НА РЕОЛОГИЮ РАСПЛАВОВ ПВХ-КОМПАУНДОВ

И.Н. Вихарева[✉], Н.М. Тарасова

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Поливинилхлоридные композиции широко используются для получения различных видов изделий. В составе ПВХ-композиции одним из основных ингредиентов является пластификатор, введение которого позволяет варьировать характеристики получаемых полимерных материалов и изделий и существенно расширять область их применения. Технологичность при переработке поливинилхлоридных композиций служит важным критерием пригодности и экономической эффективности разрабатываемого пластификатора. В современном мире высокое качество продукции напрямую связано с ее экологической безопасностью. В связи с этим разработаны экологически безопасные пластификаторы на основе адипиновой кислоты и оксиэтилированного бутанола. Исследовано влияние полученных добавок на реологию ПВХ-композиций. Оценены значения характеристик текучести расплавов разработанных ПВХ-композиций, пластифицированных бутилбутоксидиладипинатом и децилбутоксидиладипинатом. Показано, что текучесть расплавов с содержанием разработанных добавок характеризуется более высокими значениями ПТР в сравнении с аналогичными составами, содержащими промышленный диоктилфталат.

Ключевые слова: адипинат, пластификатор, показатель текучести расплава, поливинилхлорид, реология

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Для цитирования: Вихарева И.Н., Тарасова Н.М. Влияние адипинатов оксиэтилированных спиртов на реологию расплавов ПВХ-компаундов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 154–161. DOI: 10.14529/chem260112

Original article
DOI: 10.14529/chem260112

THE EFFECT OF ETHOXYLATED ALCOHOL ADIPATES ON THE RHEOLOGY OF PVC COMPOUND MELTS

I.N. Vikhareva[✉], N.M. Tarasova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Polyvinyl chloride compositions are widely used to produce various types of products. In the PVC composition one of the main ingredients is a plasticizer, which makes it possible to vary the characteristics of the polymer materials and products obtained, as well as significantly expand the scope of their application. Processability in treatment of the vinyl chloride compositions is an important criterion for both the suitability and cost-effectiveness of a developed plasticizer. In the modern world, high product quality is directly related to its environmental safety. In recognition of it, environmentally friendly plasticizers, based on adipic acid and oxyethylated butanol, have been developed. The effect of the obtained additives on the rheology of PVC compositions has been investigated. The values of fluidity characteristics of melts of the developed PVC compositions plasticized with butylbutoxyethyladipinate and decylbutoxyethyladipinate have been estimated. It has been shown that the fluidity of melts containing the developed additives is characterized by higher values of the melt flow index in comparison with similar compositions containing industrial dioctyl phthalate.

Keywords: adipate, plasticizer, melt flow index, polyvinyl chloride, rheology

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., Tarasova N.M. The effect of ethoxylated alcohol adipates on the rheology of PVC compound melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):154–161. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260112

Введение

Поливинилхлорид широко применяется во многих отраслях промышленности, таких как медицина, транспорт, строительство, упаковка, игрушки [1–3]. Однако в чистом виде ПВХ не применяется, так как полимер является хрупким и нестабильным материалом. Одной из основных проблем, возникающих при работе с ПВХ, является низкая стабильность его макромолекул [4]. В процессе эксплуатации полимер подвергается воздействию химических, биологических и физических факторов, что приводит к существенному необратимому изменению его физико-химических свойств, то есть к старению [5–7]. В связи с этим при изготовлении материалов и изделий из ПВХ используют различные химические добавки, обеспечивающие требуемые эксплуатационные свойства.

Основная роль вспомогательных веществ – облегчение переработки полимерных смесей и придание готовым изделиям необходимых свойств [8]. С помощью добавок достигается широкий спектр физических свойств пластических масс, что позволяет изготавливать самые разнообразные изделия: от очень мягких, гелеобразных до эластичных, жестких материалов [9].

Большую часть состава ПВХ занимают пластификаторы, которые придают полимерам мягкость и гибкость [10]. Пластифицированные композиции ПВХ перерабатываются при высоких температурах, обычно значительно превышающих температуру разложения ПВХ.

Пластификаторы – органические соединения, используемые для модификации свойств полимеров, придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки [11, 12]. Введение этих соединений в рецептуру ПВХ позволяет получать материалы и изделия с заданной эластичностью, сохраняющейся в широком диапазоне температур, с высоким удлинением при разрыве. Пластификаторы должны быть совместимы с полимером, иметь низкую летучесть, обладать высокой химической стойкостью. Кроме того, пластификаторы в зависимости от областей применения должны быть бесцветными, не иметь запаха, нетоксичными, устойчивыми к экстракции водой, маслами, моющими средствами, а также к воздействию радиации, света и огня [13, 14].

Около 90 % выпускаемых пластификаторов относятся к группе сложноэфирных пластификаторов [15]. Доминирующую часть этой группы составляют эфиры фталевой кислоты: фталаты занимают около 80 % рынка. Остальные эфиры используются в промышленности в значительно меньших объемах [16].

Однако поливинилхлоридные композиты с использованием фталатных пластификаторов несут экологический ущерб [17–20]. Перспективным направлением исследований в этой области является разработка бесфталатных пластификаторов и производство на их основе ПВХ-материалов, обладающих необходимым уровнем эксплуатационных характеристик [21–24].

Анализ информации показал, что для получения материалов со стандартными воспроизводимыми физико-механическими характеристиками и необходимым уровнем эксплуатационных свойств могут быть использованы пластификаторы на основе адипиатов, которые являются экологически безопасными соединениями.

Адипиатные пластификаторы обеспечивают замечательную пластичность при низких температурах, обладают превосходной электропроводностью, атмосферостойкостью и повышенной термостойкостью [8]. Адипинаты используются для изготовления прозрачных пленок для упаковки пищевых продуктов. Низкомолекулярные эфиры используются в качестве высокотемпературного сырья для производства биоразлагаемых растворителей с низкой токсичностью. Промышленный пластификатор диоктиладипинат включен в список безопасных веществ, разрешенных для использования в контакте с пищевыми продуктами [25–26].

Технологичность пластификаторов при переработке ПВХ-композиций оценивают по реологии расплавов. Достаточно надежным и распространенным на практике методом является опре-

деление перерабатываемости полимеров по величине показателя текучести расплава (ПТР). Этот показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции и обеспечить необходимые условия для ее реализации [27–31].

С целью расширения ассортимента экологически безопасных пластификаторов на основе адипиновой кислоты получены бутоксиэтиладипинаты, исследованы структурно-механические особенности реологических характеристик ПВХ-компаундов с их содержанием.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве матрицы использовали промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставляемый АО Башкирская содовая компания Каустик (Стерлитамак, Россия). Он характеризуется константой Фикентчера в интервале 58–70. Пластификатор диоктилфталат (ДОФ), поставляемый АО «Камтэкс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основные характеристики: кислотное число (мгКОН/г) $\leq 0,07$, число омыления (мгКОН/г) ≤ 289 , массовая доля летучих веществ (% не более) 0,1, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 205 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Baerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальций стеариновоокислый (CaSt) был произведен в компании «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в пределах 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в пределах 9,0–10,5.

Подготовка образцов

Для изготовления опытных образцов с содержанием разработанных пластификаторов все компоненты композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин.

Методы анализа

Определение скорости течения расплава полимерной композиции

Скорость течения расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластометре ИИРТ-АМ [32]. Величина ПТР соответствует массе полимера в граммах, вытекающей из капилляра (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2,09 мм) прибора за 10 мин при определенной температуре и давлении. ПТР ПВХ-композитов измеряли в диапазоне температур 170–200 $^{\circ}\text{C}$ при нагрузке 49 Н. 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции вводили в нагретый до заданной температуры прибор, выдерживали под давлением в течение 5 мин, затем капилляр открывали, вызывая вытекание расплава композиции.

Для измерения параметра ПТР использовали не менее пяти экструдированных сегментов композита, отрезанных через определенные равные промежутки времени. Массу полученных экструдированных сегментов с погрешностью не более 0,0001 г измеряли после их охлаждения. Значение параметра ПТР (г/10 мин) рассчитывали по уравнению

$$ПТР_{T,P} = m \cdot 600 / \tau \quad (1)$$

где m – средняя масса выдавленных сегментов, г; τ – интервал времени между двумя последовательными отрезками сегментов, с.

Результаты и обсуждение

Этерификацией дикарбоновых кислот оксиэтилированным бутанолом получены бутилбутоксидиладипинат (ББЭА) (I), децилбутоксидиладипинат (ДБЭА) (II) и описаны их основные физико-химические свойства [33, 34]. Также в более ранних работах исследована возможность применения данных эфиров в качестве перспективных пластификаторов ПВХ [35–36].

Широкое внедрение полимеров в современную жизнь обусловлено не только присущими им свойствами, но и многообразием методов формования – экструзии, литья под давлением, вальцевания (каландрования), раздува, термоформования, компрессионного и литьевого формования и др.

Расплавы термопластичных полимеров широко используются во многих современных промышленных процессах для переработки полимеров. Переработка полимера или композиции начинается с оценки перерабатываемости, критерием которой является технологичность. Технологичность – комплекс показателей реологических свойств полимера [37].

Первичная оценка полимера или композиции начинается с определения границ области текучего состояния с последующим определением реологических характеристик в пределах этого состояния. Текучесть расплава представляет важную информацию о поведении полимера при переработке. В текучем состоянии полимеры – жидкости с большой вязкостью, с упорядоченной структурой на уровне ближнего порядка, свойства которой зависят от химической природы полимера и его молекулярной массы. Величина температуры текучести зависит от сил межмолекулярного взаимодействия.

Для регулирования технологических свойств расплавов ПВХ-композиций и снижения их вязкости в состав вводят смазки и пластификаторы с различной термодинамической совместимостью [38, 39]. Согласно молекулярному механизму пластикации вязкость полимера снижается при введении совместимых пластификаторов и увеличении их содержания. Одновременно с этим изменяется весь комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик [40].

Достаточно надежный и широко распространенный на практике метод оценки технологичности – определение показателя текучести расплава (ПТР). Данный показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции и обеспечить необходимые условия для ее осуществления. Величина ПТР определяет основной технологический способ переработки полимерной композиции. Исследования проводились на установке ИИРТ-АМ в диапазоне температур от 160 до 205 °С.

Исследовано влияние количества, структуры и физико-химических характеристик несимметричных эфиров бутилбутоксипентиладипината (I) и децилбутоксипентиладипината (II) на реологические характеристики ПВХ-композиций.

Первоначально влияние синтезированных эфиров на текучесть расплавов ПВХ-компаундов исследовано в составе композиций, содержащих смеси пластификатора ДОФ с разработанными адипинатами. При приготовлении ПВХ-композиции использовали соотношение ДОФ:адипинат 5:1 (масс.).

Исследованы температурные зависимости ПТР ПВХ-композиции для композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 50; ТОСС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; адипинатный пластификатор – 16,7. Используемая нагрузка – 49Н (рис. 1).

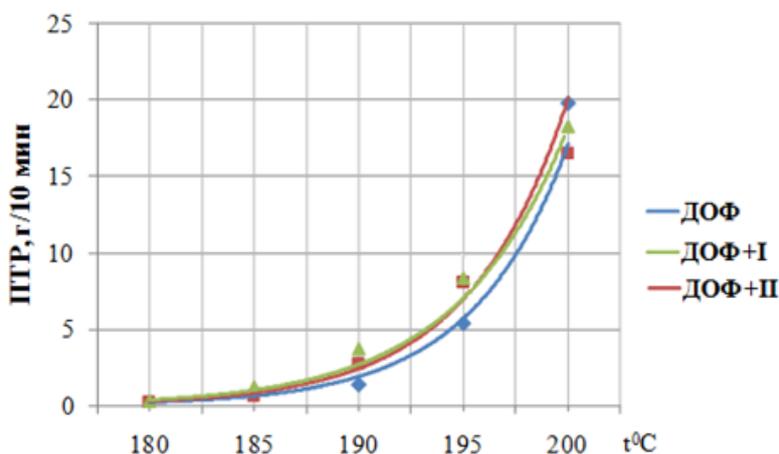


Рис. 1. Зависимость параметра текучести ПВХ-композиции от температуры

Экспериментально установлено, что с ростом температуры скорость течения расплава ПВХ-композиций увеличивается, причем эта зависимость близка к экспоненциальной. Использование в составе ПВХ-композиций смесей ДОФ с адипинатами в указанных соотношениях не приводит к снижению текучести расплава полимера по сравнению с компаундами аналогичного состава, содержащими только ДОФ. При использовании пластификаторов бутилбутоксипентиладипинат (I) и децилбутоксипентиладипинат (II) в составе ПВХ-компаундов текучесть расплава с их содержанием несколько выше, чем ПТР для базовой композиции с промышленным эталонным пластификатором диоктилфталат (ДОФ).

Изучены реологические свойства ПВХ-композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 39; ТОСС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; адипинатный пластификатор – 16,7. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 2).

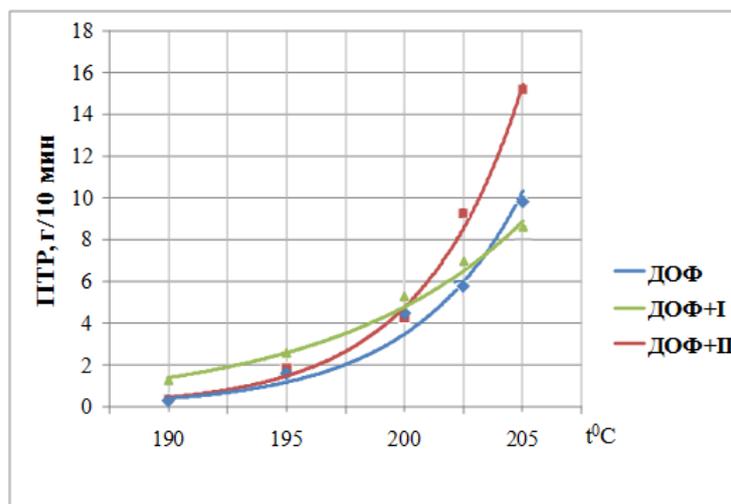


Рис. 2. Зависимость параметра текучести ПВХ-композиции от температуры

При высокой концентрации пластификатора адипината в полимере (1:1 масс.) практически отсутствуют различия между ДОФ и смесями ДОФ с указанными эфирами. При меньшем содержании пластификатора адипината в полимере (39 масс. ч.) композиции на основе смесей с ДОФ демонстрируют несколько более высокую текучесть (см. рис. 2).

Поскольку при использовании смесей ДОФ с полученными соединениями наблюдается незначительное увеличение значений ПТР поливинилхлоридных композиций, на следующем этапе были изучены реологические параметры ПВХ-композиций, содержащих в качестве пластификаторов только эфиры бутилбутоксидиэтилдипинат (I) и децилбутоксидиэтилдипинат (II).

Для этого были составлены ПВХ-композиции следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор адипинат – 50; трехосновной сульфат свинца – 1 (нагрузка 49 Н).

Исследование показало, что при содержании пластификатора адипината в количестве 50 масс. ч. компаунды характеризуются несколько более высокими значениями ПТР по сравнению с ДОФ (рис. 3). Кроме того, компаунды на основе пластификатора бутилбутоксидиэтилдипината проявляют более высокую текучесть.

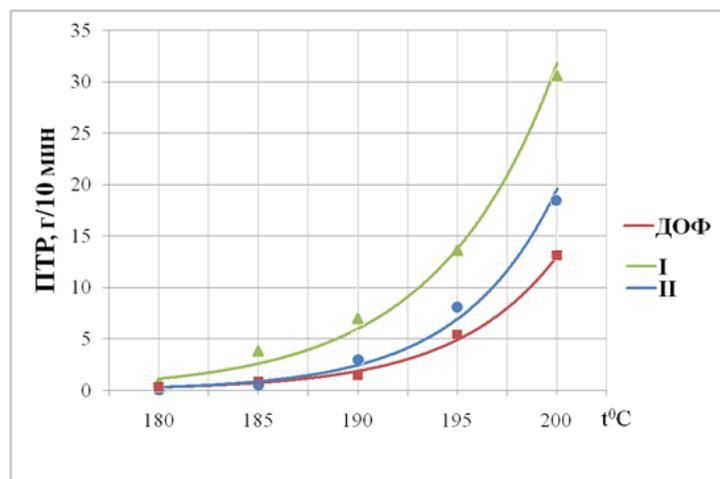


Рис. 3. Зависимость ПТР ПВХ композиции от температуры

Для возможности использования разработанных соединений в качестве пластификаторов ПВХ в композитах различного назначения также были оценены значения показателя текучести расплавов следующего состава, масс. ч.: ПВХ – 100; пластификатор адипинат – 70; трехосновной сульфат свинца – 2 (нагрузка 49 Н).

Сравнение реологических свойств ПВХ-композиций на основе бутилбутоксидиладипината (I) и децилбутоксидиладипината (II) (содержание 70 масс. ч.) с аналогичным составом, содержащим промышленный пластификатор диоктиладипинат (ДОА), показало, что текучесть компаундов в интервале температур 170–190 °С отличается не столь существенно (рис. 4).

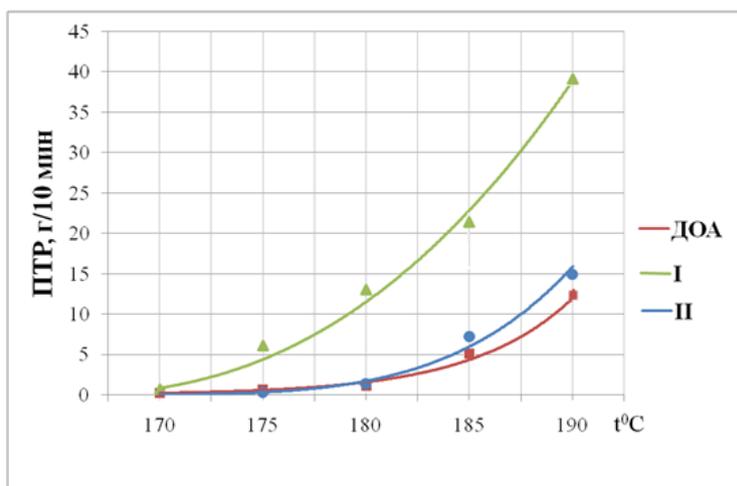


Рис. 4. Зависимость ПТР ПВХ-композиции от температуры

Экспериментально установлено, что для композитов на основе ПВХ с одинаковыми значениями ПТР, но содержащих разное количество пластификатора, температура и содержание пластификатора связаны линейной зависимостью (рис. 5). Коэффициент корреляции для всех рассмотренных образцов равен 0,99.

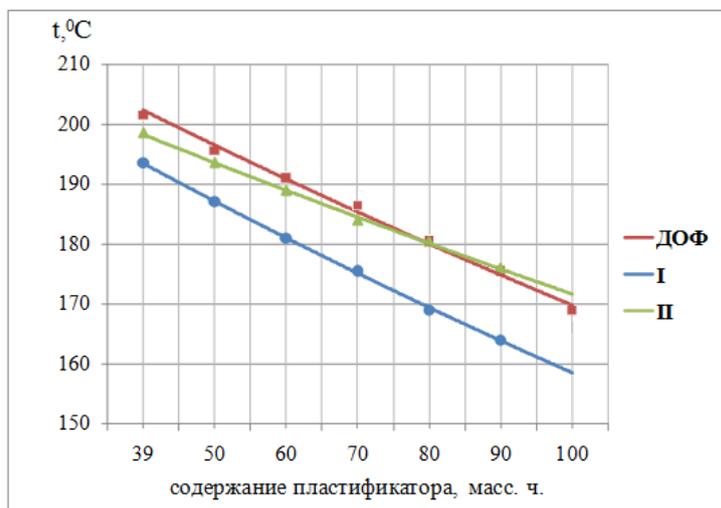


Рис. 5. Зависимость текучести ПВХ-композиции от содержания пластификатора при постоянном значении ПТР = 5 г/10 мин ($r = 0,99$)

Количественной оценкой влияния пластификатора на ПТР полимера служит показатель эффективности – θ , который численно равен тангенсу угла наклона полученных экспериментальных прямых к оси абсцисс и который показывает изменение температуры при введении в состав пластика 1 масс. ч. пластификатора.

На основании полученных результатов ПТР расплавов ПВХ-компаундов показано влияние структуры и физико-химических характеристик гомологического ряда алкилбутоксипиридинатов. ПВХ-композиции, пластифицированные смесями ДОФ и децилбутоксипиридината, проявляют более высокие значения текучести, чем аналогичные композиции с содержанием бутилбутоксипиридината. При пластификации чистыми эфирами более высокие значения ПТР показывают ПВХ-компаунды с содержанием бутилбутоксипиридината.

Заключение

Таким образом, синтезированные производные адипиновой кислоты бутилбутоксипиридинат и децилбутоксипиридинат обладают выраженным пластифицирующим действием по отношению к ПВХ, которое заключается в существенном увеличении показателя текучести расплава ПВХ-композиций. Показатели текучести ПВХ-композиций на основе продуктов бутилбутоксипиридинат и децилбутоксипиридинат несколько выше, чем у композиций аналогичного состава, содержащих промышленные пластификаторы ДОФ и ДОА.

Список источников

1. Statista. Available online: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed on 30 August 2020).
2. Фадина Ю.И. // Учебное и образовательное знание. Экономика. 2017. № 1. С. 99.
3. Chamas A., Moon H., Zheng J. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 3494. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635
4. Pospíšil J., Horák Z., Kruliš Z. et al. // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 65. P. 405. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00029-4
5. Ульянов В.М., Рыбкин Е.П., Гудкович А.Д. et al. Поливинилхлорид. М.: Химия, 2000. 288 с.
6. Chodak I. Degradable Polymers. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002.
7. Erceg M., Kovacic T., Klaric I. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. P. 313. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048
8. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В., Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве. Научные основы и технологии. СПб.: 2010. С. 349.
9. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Производительность, химия, разработки и устойчивость. Пер. с англ. Н.Н. Тихонова М.: Профессия, 2017. 400 с.
10. Гроссман Р.Ф. Справочник по формованию виниловых смол. 2-е изд. Пер. с англ. В.В. Гущеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
11. Wyrych G. Handbook of Plasticizers. Scarborough, ON, Canada: ChemTec Publishing, 2004. 687 p.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 634. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.07.003
13. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z. et al. // Compos. Struct. 2021. V. 262. P. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
14. Stipek J., Daoust H. Additives for Plastics. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media, 2012. 243 p.
15. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Муллахметов Р.Ф. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. С. 1. EDN: ZRVMGC
16. Mekonnen T., Mussone P., Khalil H. et al. // J. Mater. Chem. A 2013. V. 1. P. 13379. DOI: 10.1039/c3ta12555f
17. Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F. et al. // Chemosphere 1997. V. 35. P. 667. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00193-X
18. Fromme H., Kücher T., Otto T. et al. // Water Res. 2002. V. 36. P. 1429. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00367-0
19. Fernandez M.P., Ikonomou M.G., Buchanan I. // Sci. Total Environ. 2007. V. 373. P. 250. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.018
20. Zeng F., Cui K., Xie Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 1171. DOI: 10.1371/journal.pone.0073883
21. Felder J.D., Adams W.J., Saeger V.W. A // Environ. Toxicol. Chem. 1986. V. 5. P. 777.
22. Gu J.D. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 127.

23. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. // *Фундамент. Рез.* 2014. № 8. С. 331. EDN: SHRHPF
24. Гоголь Э.В., Мингазетдинов И.К., Гумерова Г.И. // *Вестник Казанского технического университета.* 2013. № 10. С. 163. EDN: QILGDF
25. Gu G.D. // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003. V. 53. P. 69. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00177-4
26. Shah A.A., Hasan F., Hameed A. // *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. P. 246. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
27. Janeschitz-Kriegl H. *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence.* Berlin/Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media, 2012. 524 p.
28. Aydin I. // *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 2016. V. 6. P. 210.
29. Хан С.Д. Реология в переработке полимеров / под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана М.: Химия, 1979. 368 с.
30. Ершов С.В. // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2012. № 2. С. 88. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.3.10
31. Янков В.И. // *Химия, нефть, газ, инженерия.* 2006. № 3. С. 12. EDN: QNEFPL
32. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов (с изменениями N 1, 2, 3). М.: Издательство стандартов, 1994.
33. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Polymers.* 2022. V. 14, No. 9. P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
- Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761
34. Vikhareva I.N., Manojlović D. // *Applied Sciences.* 2024. V. 14, No. 23. P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953
35. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // *Polymers.* 2024. V. 16, No. 23. P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372
36. Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. 328 с.
37. Пышнограй Г.В. // *Доклады АН.* 1994. Т. 335, № 9. С. 612.
38. Armstrong R.W. *Polyelectrolytes.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York, 1969. Vol. 10. P. 861.
39. Технология переработки полимеров. Ч. 1. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с. ISBN: 5-7245-1236-X.

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ гетерогенных катализаторов этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

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

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2025.

The article was submitted 12 November 2025.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ МАРГАНЦЕМ В ГЕКСАФЕРРИТЕ БАРИЯ М-ТИПА

С.А. Гудкова¹, Е.А. Шрамков^{1,2}, Г.М. Зирник^{1✉}, Д.А. Винник^{1,3,4}

¹ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

² Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ zirnik.gm@mipt.ru

Аннотация. Статья посвящена квантово-химическим расчетам возможности замещения марганцем различных позиций железа и позиций бария в гексаферрите бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Также был произведен расчет магнитных моментов полученных систем. Для расчета был применён систематический вычислительный поиск на основе теории функционала плотности (DFT). Установлено, что наиболее энергетически выгодная позиция железа для замещения является позиция 12к. В то же время обнаружено, что замещение бария марганцем возможно в конфигурации Ba – MnO.

Ключевые слова: гексаферрит бария, легирование марганцем, кристаллическая структура, квантово-химическое моделирование, функционал плотности

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 25-23-01348.

Для цитирования: Квантово-химическое моделирование процесса замещения марганцем в гексаферрите бария М-типа / С.А. Гудкова, Е.А. Шрамков, Г.М. Зирник, Д.А. Винник // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 162–166. DOI: 10.14529/chem260113

Original article
DOI: 10.14529/chem260113

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE MANGANESE SUBSTITUTION PROCESS IN M-TYPE BARIUM HEXAFERRITE

S.A. Gudkova¹, E.A. Shramkov^{1,2}, G.M. Zirnik^{1✉}, D.A. Vinnik^{1,3,4}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

² National research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

³ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

⁴ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ zirnik.gm@mipt.ru

Abstract. The article is devoted to quantum chemical calculations of the possibility of manganese substitution of various iron and barium positions in barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. The magnetic moments of the obtained systems were also calculated. A systematic computational search based on density functional theory (DFT) was used for the calculation. It has been established that the most energetically advantageous iron replacement position is the 12k position. At the same time, it was found that the substitution of barium with manganese is possible in the Ba – MnO configuration.

Keywords: hexaferrite, barium, manganese doping, crystal structure, quantum chemical modeling, density functional

Acknowledgments. The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 25-23-01348).

For citation: Gudkova S.A., Shramkov E.A., Zirnik G.M., Vinnik D.A. Quantum chemical modeling of the manganese substitution process in M-type barium hexaferrite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):162–166. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260113

Введение

Гексагональные ферриты М-типа $AFe_{12-x}Me_xO_{19}$ обладают высокой анизотропией магнитных свойств, а также являются магнитоэлектриками и ферроэлектриками [1–3], что дает основания предполагать у данного класса материалов свойства мультиферроиков [4–13]. Эти свойства вызывают большой интерес ученых из-за их потенциала в создании многофункциональных электронных устройств. Предполагается, что конкуренция между дальнедействующим кулоновским взаимодействием и отталкиванием по Паули в бипирамидальной позиции железа 2b, при определенных параметрах решетки, приводит к смещению ионов Fe^{3+} из центра. Это вызывает появление локального электрического диполя и квантового параэлектрического поведения. Кроме того, искажение октаэдра FeO_6 также вызывает смещение ионов Fe^{3+} , что приводит к спонтанной поляризации [14]. Эти результаты показывают, что структурные искажения, вызванные деформацией решетки, размером кристаллов и легирующими примесями, играют ключевую роль в регулировании сегнетоэлектрических и мультиферроидных характеристик гексагональных ферритов.

Экспериментальная часть

Для поиска путей допирования ионами марганца структуры гексаферрита бария и прогнозирования магнитных свойств решетки, после внедрения марганца, был применен систематический вычислительный поиск на основе теории функционала плотности (DFT). Целью расчетов являлось установление корреляций между конкретными кристаллографическими позициями ионов железа и бария, замещенных ионами марганца, и такими характеристиками материала, как общая энергия решетки и суммарный магнитный момент.

Исследование проводилось с помощью автоматизированного конвейера, реализованного на языке Python с использованием библиотек ASE (Atomic Simulation Environment) и GPAW (Grid-based Projector-Augmented Wave). Исходная кристаллическая решетка загружалась из открытых кристаллографических баз данных в формате CIF (Crystallographic Information File). Ключевым этапом подготовки расчетной модели являлась целенаправленная модификация структуры: в заданных позициях кристаллической решетки, соответствующих разным кристаллографическим типам иона железа ($12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$, $2b$) или иона бария, осуществлялась замена целевого атома на атом марганца.

Для оценки степени деформации кристаллической решетки после введения марганца был проведен предварительный расчет для структур, характеризующих основные типы путей замещения. В предварительном расчете была проведена полная геометрическая релаксация с одновременной оптимизацией атомных позиций и параметров элементарной ячейки. Процесс релаксации выполнялся до достижения механического равновесия с критерием сходимости по максимальной силе $0,05$ эВ/Å. Из результатов расчета был сделан вывод о возможности пренебрежения деформациями решетки в последующих вычислениях для экономии вычислительных мощностей.

Для каждой сгенерированной конфигурации проводился первый принципный расчет полной электронной энергии и магнитной структуры. В расчетах использовался функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Базис плоских волн расширялся до энергии отсечки 650 эВ, что обеспечивало баланс между точностью и вычислительными затратами для системы, содержащей тяжелые элементы. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста – Пэка размера $2 \times 2 \times 2$ k-точек. Учет спиновой поляризации являлся обязательным для корректного описания магнитных свойств ферромагнетика.

В рамках цикла последовательно рассчитывался ряд структур, отличающихся только позицией атома марганца. Для каждой из них записывались два ключевых результата: 1) полная потенциальная энергия системы, определяющая её относительную стабильность, и 2) суммарное значение магнитных моментов на атомах, характеризующее изменение магнитных свойств. Все данные, включая волновые функции и параметры расчета, сохранялись в стандартизированные файлы для последующего анализа и верификации.

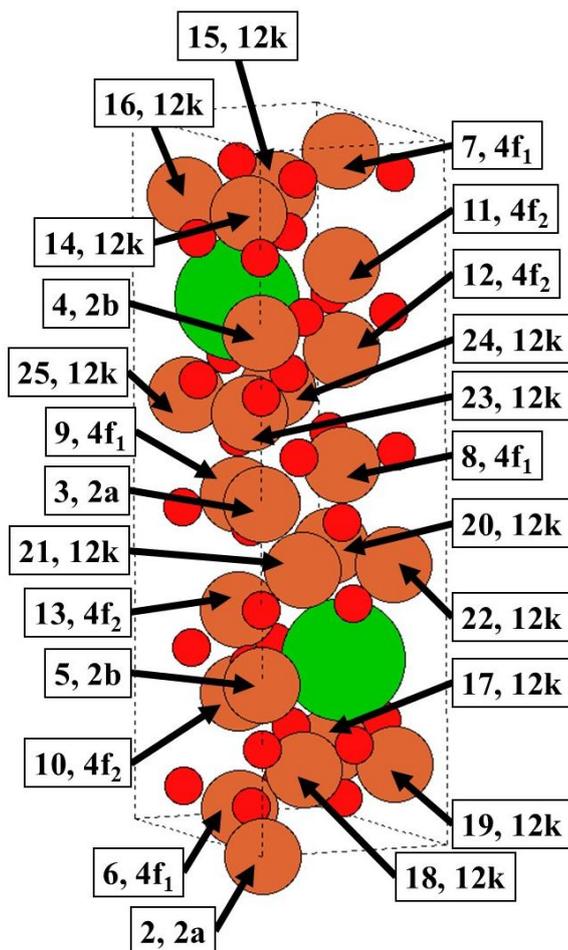
Верификация полученных результатов расчетов была проведена по данным рентгеновской дифракции, полученной от образцов гексаферрита бария $BaMn_xFe_{12-x}O_{19}$, где степень замещения марганцем x варьировалась в диапазоне $0 \dots 3$. Образцы получены методом твердофазного синтеза при температуре 1300 °C из оксида железа Fe_2O_3 , оксида марганца Mn_2O_3 и карбоната бария $BaCO_3$.

Обсуждение результатов

Проведено комплексное исследование процессов замещения марганцем в кристаллической решётке (см. рисунок) гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ методами теории функционала плотности с использованием программного комплекса ASE [15] и симулятора GPAW [16] (окружение для атомарного моделирования и проекционный метод присоединённых волн в сеточной реализации). Исследование включало сравнительный анализ двух принципиально различных путей легирования – замещения атомов железа в различных кристаллографических позициях и замещения атома бария.

Результаты расчётов, выраженные в относительных единицах по отношению к исходному гексаферриту бария ($E_0 = -463,8$ эВ, $\mu_0 = 64$ мВ), выявили ряд важных закономерностей (табл. 1). Среди конфигураций с замещением атомов железа наиболее энергетически выгодной оказалась система с замещением в позиции 24 (12k) с относительной энергией $E/E_0 = 1,015$.

Расчет возможности замещения бария ионами железа и марганца привел к тому, что параметры кристаллической решетки значимо изменялись и подобное замещение было энергетически невыгодным. Однако наиболее значимым результатом является то, что конфигурация с замещением атома бария на марганец ($\text{Mn}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{20}$), то есть на место бария встает комплекс $(\text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-})^{2+}$, демонстрирует относительную энергию $E/E_0 = 1,0026$, что ставит её в ряд наиболее энергетически выгодных систем. Для косвенной верификации предложенной модели замещения центрального иона экспериментально изучена кристаллическая структура гексаферрита бария, замещенного ионами марганца методом рентгеновской дифракции.



Элементарная кристаллическая решетка гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
с обозначенными порядковыми номерами ионов железа

Таблица 1

Результаты расчета потенциальной энергии и магнитных моментов гексаферрита бария с различными позициями ионов-заместителей

№	Замещенные атомы					Результаты расчётов					
	2b	2a	4f2	4f1	12k	Наименование	Замещённые атомы	Энергия, эВ	Магнитный момент, магнетонов бора	Относительная энергия	Относительный магнитный момент
1	0	0	0	0	0	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–463,8	64	1,000	1,000
2	0	0	0	0	0	Mn ₁ Fe ₁₁ O ₂₀	Ba	–465	62	1,003	0,969
3	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	15	–463,4	63	0,999	0,984
4	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	16	–464,4	65	1,001	1,016
5	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	23	–467,3	61	1,008	0,953
6	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	24	–471	64	1,016	1,000
7	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	25	–464,1	65	1,001	1,016
8	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	20	–464,6	63	1,002	0,984
9	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	21	–466,4	69	1,006	1,078
10	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	22	–464,7	66	1,002	1,031
11	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	7	–465,4	66	1,003	1,031
12	0	0	0	1	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	8	–472,2	60	1,018	0,938
13	0	0	0	1	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	9	–463,7	62	1,000	0,969
14	0	0	1	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	11	–464,4	64	1,001	1,000
15	0	0	1	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	12	–463,8	64	1,000	1,000
16	1	0	0	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	5	–463,7	65	1,000	1,016

В табл. 2 представлены рассчитанные параметры кристаллических решеток гексаферрита бария со степенью замещения марганцем до $x = 3$. Следует отметить, что объем кристаллической решетки с ростом степени замещения x практически не изменяется, что косвенно подтверждает невозможность замещения ионов бария изовалентно ионами железа и марганца ввиду значимой разницы радиусов ионов, однако подтверждает возможность замещения на Mn-O.

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки BaMn_xFe_{12-x}O₁₉

BaFe _{12-x} Mn _x O ₁₉ , x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	5,8810(2)	23,1881(3)	801,711
0,5	5,8904(9)	23,1932(3)	804,755
1,0	5,8912(4)	23,1909(4)	804,880
1,5	5,8913(7)	23,1894(2)	804,863
2,0	5,8932(7)	23,1899(5)	805,400
3,0	5,8928(2)	23,1782(3)	804,871

Анализ магнитных свойств показал, что конфигурация с замещением бария характеризуется значением $\mu/\mu_0 = 0,969$, что соответствует снижению магнитного момента на 3,1% по сравнению с исходным гексаферритом. Хотя это снижение несколько более существенно, чем у наиболее стабильных конфигураций замещения железа, оно сохраняет общий ферромагнитный характер материала.

Заключение

Полученные результаты имеют важное значение для интерпретации экспериментальных данных. Энергетически выгодные условия замещения позволяют предсказывать и реализовывать механизмы замещения и как следствие магнитные и структурные характеристики.

В данной работе методами квантово-химического моделирования установлено, что наряду с традиционным замещением атомов железа в позициях 12k, энергетически выгодным является также путь замещения атома бария на марганец-кислород. Это свидетельствует о том, что в реальных условиях возможна реализация обоих путей замещения – как железа, так и бария.

Список источников

1. Xu X., Huang F., Shao Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19, No. 27. P. 18023. DOI: 10.1039/C7CP02276J.
2. Tang R., Zhou H., You W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109, P. 82903. DOI: 10.1063/1.4961615.
3. Kostishyn V.G., Panina L., Timofeev A.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 400. P. 327. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.09.011.
4. Thang P.D., Tiep N.H., Ho T.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 867. P. 158794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158794.
5. Kai Huang, Jiangying Yu, Li Zhang et al. // J. Alloy Compd. 2020. V. 825. P. 154072. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154072.
6. Liu C., Xu Q., Tang Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 9532. DOI: 10.1039/C6TC03430F.
7. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H. et al. // Ceram. Int. 2014 V. 40, No. 6. P. 8645. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082.
8. Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57, No. 7. P. 1191. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
9. Chauhan C., Gor A.A., Gupta T. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48, No. 14. P. 20134. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.292.
10. Chen X., Wang S., Gao H. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2024. V. 110, P. 578. DOI: 10.1007/s10971-022-05937-3.
11. Leccabue F., Muzio A.O., Safei Eldin Kany et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68, No. 2. P. 201. DOI: 10.1016/0304-8853(87)90275-7.
12. Braun P.B. // Philips Res. Rep. 1957. V. 12, P. 491.
13. Pesin L.A., Gudkova S.A., Zhivulin V.E. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64, P. 2358. DOI:10.1134/S0022476623120077
14. Rowley S.E., Chai Y.-S., Shen S.-P. et al. // Sci. Rep. 2016, V. 6 P. 25724. DOI: 10.1038/srep25724.
15. Larsen A.H., Mortensen J.J., Blomqvist J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.
16. Mortensen J.J., Larsen A.H., Kuisma M. et al. // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. P. 92503. DOI: 10.1063/5.0182685.

Гудкова Светлана Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник – заместитель заведующего лабораторией, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия. E-mail: svetlanagudkova@yandex.ru

Шрамков Егор Александрович – младший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия; младший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия. E-mail: egor@shramkov.ru

Зирник Глеб Михайлович – аспирант, младший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия. E-mail: zirnik.gm@mipt.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; ведущий научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия; профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: vinnikda@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 25 сентября 2025 г.
The article was submitted 25 September 2025.*

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В.В. Авдин[✉], **А.О. Куваева**, **Д.А. Жеребцов**, **Д.А. Учаев**
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] avdinvv@susu.ru

Аннотация. Металлоксидные материалы, в том числе диоксид циркония, широко применяются в различных современных технологиях, так как обладают высокой прочностью, химической инертностью и термостабильностью. Для управления функциональными свойствами данных материалов необходимо знать закономерности роста их нано- и микроструктур, влияние на структурообразование различных факторов. Основные подходы к управлению формированием структуры данных материалов заключаются в применении мощных воздействий – ультразвукового, СВЧ излучения, гидротермальной обработки. Однако на этапе золь-гель синтеза даже слабые воздействия оказывают существенное влияние на ход процессов структурообразования и позволяют управлять формой, размером и дисперсией характеристик кристаллических структур.

В данной работе исследовано влияние ультрафиолетового излучения (УФ) небольшой мощности (электрическая мощность облучателя – 15 и 30 Вт, освещённость в реакторе – 600 и 1200 Вт/м² соответственно) на структурообразование оксигидроксида циркония, полученного золь-гель методом при разных соотношениях скоростей образования (V_o) и роста (V_p) зародышей. Методами термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии), рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что УФ облучение, в зависимости от уровня освещённости, оказывает разное воздействие на структурообразование оксигидроксида циркония. При $V_o \gg V_p$ основное действие УФ облучения заключается в формировании огранённых кристаллитов. При $V_o \approx V_p$ и $V_o \ll V_p$ действие УФ облучения зависит создаваемой освещённости. Так, при мощности облучателя 15 Вт (освещённость в реакторе 600 Вт/м²) изменения в основном проявляются в повышении размера и качества огранки кристаллитов в облучённых образцах, особенно выраженном при $V_o \ll V_p$. При мощности облучателя 30 Вт (освещённость в реакторе 1200 Вт/м²) наблюдается формирование иерархически структурированных материалов.

Ключевые слова: оксигидроксид циркония, структурообразование, влияние УФ излучения на структуру, длительность гидролиза, огранка кристаллитов, иерархическая структура

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>.

Для цитирования: Влияние мощности ультрафиолетового излучения на структурообразование оксигидроксида циркония / В.В. Авдин, А.О. Куваева, Д.А. Жеребцов, Д.А. Учаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 167–176. DOI: 10.14529/chem260114

Original article
DOI: 10.14529/chem260114

THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET RADIATION POWER ON THE STRUCTURE FORMATION OF ZIRCONIUM OXYHYDROXIDE

V. V. Avdin[✉], **O. A. Kuvaeva**, **D. A. Zherebtsov**, **D. A. Uchaev**
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] avdinvv@susu.ru

Abstract. Metal oxide materials, including zirconium dioxide, are widely used in various modern technologies due to their high strength, chemical inertness, and thermal stability. Regulating the functional properties of these materials requires understanding the growth patterns of their nano- and microstructures,

© Авдин В.В., Куваева А.О., Жеребцов Д.А., Учаев Д.А., 2026.

as well as the influence of various factors on structure formation. The main approaches to controlling the structure formation of these materials involve the use of powerful irradiation techniques, such as ultrasound, microwave radiation, and hydrothermal treatment. However, during the sol-gel synthesis stage, even weaker irradiation techniques have a significant impact on the course of structure formation processes and allow controlling the shape, size, and dispersion of crystalline structure characteristics.

In the present study the effect of low-power ultraviolet (UV) radiation (electric power values of an irradiator are 15 and 30 W, reactor irradiance values are 600 and 1200 W/m², respectively) on the structure formation of zirconium oxyhydroxide obtained by the sol-gel method at different ratios of formation rates (V_o) and growth rates (V_p) for nuclei has been investigated. Using thermal analysis (thermogravimetry and differential scanning calorimetry), X-ray phase analysis, high-resolution scanning and transmission electron microscopy, it has been established that UV irradiation, depending on the created illumination, has different effects on structure formation of zirconium oxyhydroxide. At $V_o \gg V_p$, the main influence of UV irradiation consists in formation of faceted crystallites. At $V_o \approx V_p$ and $V_o \ll V_p$, the influence of UV irradiation depends on the illumination created. Thus, at irradiator power of 15 W (illumination in the reactor is 600 W/m²), the changes primarily affect the size and faceting quality of crystallites in irradiated samples, especially pronounced at $V_o \ll V_p$. At irradiator power of 30 W (illumination in the reactor is 1200 W/m²), the formation of hierarchically structured materials is observed.

Keywords: zirconium oxyhydroxide, structure formation, influence of UV radiation on structure, duration of hydrolysis, crystallite faceting, hierarchical structure.

Acknowledgments. This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

For citation: Avdin V.V., Kuvaeva O.A., Zherebtsov D.A., Uchaev D.A. The influence of ultraviolet radiation power on the structure formation of zirconium oxyhydroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):167–176. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260114

Введение

Металлоксидные соединения являются основой большинства современных функциональных материалов, используемых в качестве эффективных гетерогенных катализаторов, высокоселективных сорбентов, высокочувствительных сенсоров и полупроводниковых изделий. Диоксид циркония широко применяется как проводник ионов кислорода, отличающийся высокой термической стойкостью, механической прочностью и долговременной химической устойчивостью [1–8]. В работах [9–13] показано, что незначительные по мощности воздействия излучения ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона изменяют направления структурообразования: наблюдается снижение дефектности и улучшение огранки кристаллитов, изменяется термическое поведение образцов, их сорбционные и структурно-морфологические характеристики. В работе [13] установлено, что действие излучения зависит от скорости гидролиза при проведении золь-гель синтеза, то есть от соотношения скорости образования новых зародышей (V_o) и скорости роста существующих (V_p) [14]. Наибольшее влияние УФ излучения достигается при низкой скорости гидролиза (при введении гидролитического агента в течение 24 ч), то есть когда $V_p \gg V_o$. Энергия квантов УФ излучения соответствует энергии разрыва связей О–Н [15], то есть возможен разрыв связей как внутри полимерных частиц, так и между ними, что изменяет направление структурообразования. Вероятно, при этом в большей степени подвержены разрушению структуры, имеющие дефекты, несовершенства в расположении структурных элементов [14]. В работе [13] облучённые оксигидроксиды циркония сравнивали с образцами, полученными без облучения, то есть в условиях стандартного освещения в лаборатории. Цель работы состояла в изучении влияния мощности источника УФ излучения и стандартного лабораторного освещения на процессы структурообразования оксигидроксидов циркония.

В данной работе исследованы образцы оксигидроксида циркония, полученные при различном соотношении V_o и V_p ($V_o \gg V_p$, $V_o \ll V_p$ и $V_o \approx V_p$) и различной мощности УФ излучения (мощность облучателя – 15 и 30 Вт, чему соответствует освещённость в реакторе 600 и 1200 Вт/м²). Для сравнения синтезировали образцы в таких же условиях в полной темноте (поместив реактор с мешалкой в светоизолированном коробе), а также провели сравнение с образцами, полученными ранее [13] в таких же условиях без облучения какими-либо источниками в условиях обычного освещения, мощность которого составляет менее 1 Вт/м² [16].

Методами термического анализа (ТГ–ДСК) проанализировано термическое поведение образцов, методом рентгенофазового анализа (РФА) определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и изменение соотношения долей тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз оксида циркония после прокаливания до 1000 °С. При помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ ВР и ПЭМ ВР) выявлены морфологические особенности кристаллитов оксида циркония, сформированных в разных условиях облучения и соотношения V_0 и V_p .

Экспериментальная часть

Реагенты

Оксихлорид циркония(IV) октогидрат ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), аммиак водный (25 %, х. ч., ООО «НеваРеактив») использованы без предварительной очистки.

Аналитические инструменты и методы

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). рН определяли иономером «Измерительная техника», рН-150МИ. Для синтеза использовали магнитную мешалку BIOSAN MSH-300, перистальтический насос Masterflex, 7518-00, вакуумный сушильный шкаф Binder VD 115 (8 мБар), центрифугу Hermle LaborTechnic Z383 (9000 об/мин).

Электронно-микроскопические исследования выполнили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (СЭМ ВР) Jeol JSM 7001F с ускоряющим напряжением 20 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) Jeol JEM-2100 с ускоряющим напряжением 160 кВ. Электронную дифракцию осуществляли при длине дифракционной камеры (CL, camera length) 200...400 мм. Образцы перед исследованием прокаливали при температуре 1000 °С, затем диспергировали в этаноле при помощи ультразвука в течение 1 ч.

Термическое поведение исследовали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне комн. – 1000 °С в атмосфере аргона (50 мл/мин), при предварительном трёхкратном вакуумировании (до 1 мбара) в печи термоанализатора с последующим заполнением пространства печи сухим аргоном. Использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Образцы помещали в корундовые микроиглы (85 мкл) с крышечкой с газообменным отверстием. Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ в программе Netzsch Proteus V. 8.0.3. Для достоверного определения различий в термическом поведении по-разному облучённых образцов, для каждого из них термоаналитические кривые записали по 3 раза, затем усреднили. Кроме того, проверили воспроизводимость термоаналитических характеристик при одних и тех же условиях синтеза.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков, прокалённых при температуре 1000 °С проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением $CuK\alpha$ (1,5405952 Å) в диапазоне 5–90° по 2 θ со скоростью сканирования 5°/мин (шаг – 0,02°) при ускоряющем напряжении 40 кВ. По данным РФА при помощи уравнения Шеррера вычислили размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР), а на основе базы данных ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 идентифицировали тетрагональную (Т) и моноклинную (М) фазы и вычислили их процентное соотношение.

Исследования методами ТГ–ДСК, РФА, СЭМ ВР и ПЭМ ВР провели на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Синтез образцов оксигидроксида циркония

В качестве исходной соли для синтеза использовали 0,1 М раствор оксихлорида циркония (концентрацию определили титрованием трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым). Гидролиз проводили золь-гель методом, вводя 0,1 М водный аммиак при помощи перистальтического насоса в течение 0,1; 1,0 и 24 ч до рН 9,5 по методике, изложенной в работе [17]. Выбор рН основан на данных работ [18, 19], согласно которым данный рН выше рН точки нулевого заряда оксигидроксида циркония и при данном значении оксигидроксиды обладают наименьшим разбросом размеров и формы частиц. Время гидролиза ($t_{гидр}$) выбрали на основании предварительных экспериментов, по результатам которых установили, что достоверные изменения характеристик оксигидроксида циркония (по данным термического и рентгенофазового анализа), превы-

шающие погрешность определения, наблюдаются при времени гидролиза менее 10 минут, в интервале 0,5...1,5 ч и более 15 ч. Время гидролиза 0,1 ч, по-видимому соответствует условиям $V_0 \gg V_p$, 24 ч – $V_p \gg V_0$, а 1 ч – $V_p \approx V_0$ [14].

В процессе введения гидролитического агента образцы облучали УФ. В качестве источника УФ использовали облучатель оригинальной конструкции, состоящий из 30 трёхваттных светодиодов, закреплённых на радиаторах с вентиляторами (рис. 1). Длина волны излучения светодиодов – 395 нм, электрическая мощность, на которой работал УФ-облучатель, составила 15 и 30 Вт. Освещённость в реакторе, измеренная методом актинометрии [20, 21] составила около 600 и 1200 Вт/м² соответственно. Облучение при мощности источника 15 Вт обозначили УФ1, 30 Вт – УФ2. Внутри облучателя помещали кварцевый стакан ёмкостью 100 мл в качестве реактора. Общий вид установки для синтеза показан на рис. 1. В качестве образцов сравнения в аналогичных условиях проводили синтез в темноте (реактор с мешалкой помещали внутрь светоизолированного короба). Таким образом получили образцы в 9 наборах условий, в каждом из которых осуществили по 3 синтеза. Кроме то, полученные результаты сравнили с образцами, синтезированными ранее [13] в таких же условиях без облучения и без светоизоляции. Все образцы после созревания геля декантировали и шестикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов исходных солей), после чего сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния (около 1 мес.) и затем в течение недели сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С и давлении 8 мбар. Перед исследованиями образцы тщательно перетирали в агатовой ступке.

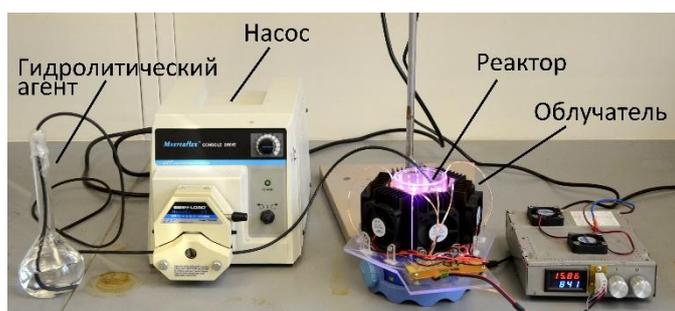


Рис. 1. Установка для золь-гель синтеза образцов с УФ облучением

Результаты и обсуждение

Как известно [22–25] термическое разложение оксигидроксидов циркония протекает в три стадии. На первой (комн. – 350 °С) удаляется физически связанная вода (поровая, адсорбированная, гидратная) и частично химически связанная вода (находящаяся в виде концевых и мостиковых ОН-групп), оксигидроксид циркония при этом превращается в диоксид с небольшим содержанием межслоевой и внутримицеллярной воды. На второй стадии (340–500 °С) происходит превращение аморфного диоксида циркония в кристаллический в тетрагональной фазе, и на третьей (480...500–1000 °С) – тетрагональный ZrO_2 переходит в моноклинный. Удаление межслоевой и внутримицеллярной воды завершаются на второй и третьей стадиях, что видно по масс-спектру в режиме сканирования для 18 м. ч. [13].

В упомянутой работе отмечено, что при тщательном соблюдении всех параметров синтеза (концентрация реагентов, температура, $t_{\text{гидр}}$, условия облучения и условия сушки) воспроизводимость всех измеренных характеристик оксигидроксида циркония довольно высока – разброс данных, полученных для образцов, синтезированных в одинаковых условиях, методами термического и рентгенофазового анализа, сопоставим с разбросом, полученным для одного и того же образца при повторных записях кривых ТГ–ДСК и РФА.

На рис. 2 представлены термоаналитические кривые образцов, полученных при разном облучении и с разным $t_{\text{гидр}}$. Для сравнения приведены кривые образцов, синтезированных без облучения, в условиях естественного освещения в лаборатории [13]. Как видно из приведённых данных облучение значительно влияет на термическое поведение оксигидроксида циркония при всех соотношениях V_0 и V_p . Отметим, что наличие некоторой освещённости, соответствующей типичным условиям работы в лаборатории (не более 1 Вт/м², согласно [16]) уже оказывают существен-

ное воздействие на термическое поведение образцов в сравнении с полным отсутствием облучения.

Облучение приводит к изменению профиля термоаналитических кривых и изменению температуры термолитических процессов. Температуры экстремумов на кривых ДСК и ДТГ представлены в табл. 1. При быстром гидролизе (0,1 ч), когда $V_0 \gg V_p$, влияние облучения незначительно, но синтез в полной темноте приводит к заметному изменению профиля кривой ДСК на второй стадии термолитического процесса (ДСК (2)) в области кристаллизации аморфного диоксида циркония в кристаллический (в тетрагональной фазе) [13]. Максимум ДСК (2) уширяется и уменьшается по амплитуде.

С увеличением $t_{\text{гидр}}$ до 1 ч амплитуда пика ДСК (2) существенно снижается, пик уширяется. У образцов, синтезированных в темноте, уширение данного пика наиболее заметно, кроме того на нём появляется удвоение. При $t_{\text{гидр}} = 24$ ч у образцов, полученных при всех видах облучения, пики ДСК (2) более чем в 2 раза уменьшаются по амплитуде и значительно уширяются, на них появляется утроение. Возможно, такое усложнение пиков кристаллизации обусловлено формированием нескольких типов кристаллитов, различающихся размерами или строением. Наибольшие изменения термического поведения образцов, полученных при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч, наблюдаются на кривой ДТГ в виде значительного увеличения пика ДТГ (2), соответствующего удалению межслоевой и внутримицеллярной воды (за исключением образцов, полученных в условиях стандартного освещения). Данный пик остаётся унимодальным, причём температура максимума ниже, чем температура максимума ДСК (2) в данной области (рис. 2, табл. 1). Перечисленные факты свидетельствуют о том, что удаление межслоевой воды не связано непосредственно с кристаллизацией – перед кристаллизацией происходит перестройка структуры и межслоевая вода получает возможность покинуть образец, тогда как процессы кристаллизации протекают от дегидратации не зависят. Поэтому появление мультимодальности экзоэффектов на кривых ДСК, по-видимому, связано с образованием в данных образцах кристаллитов различного размера.

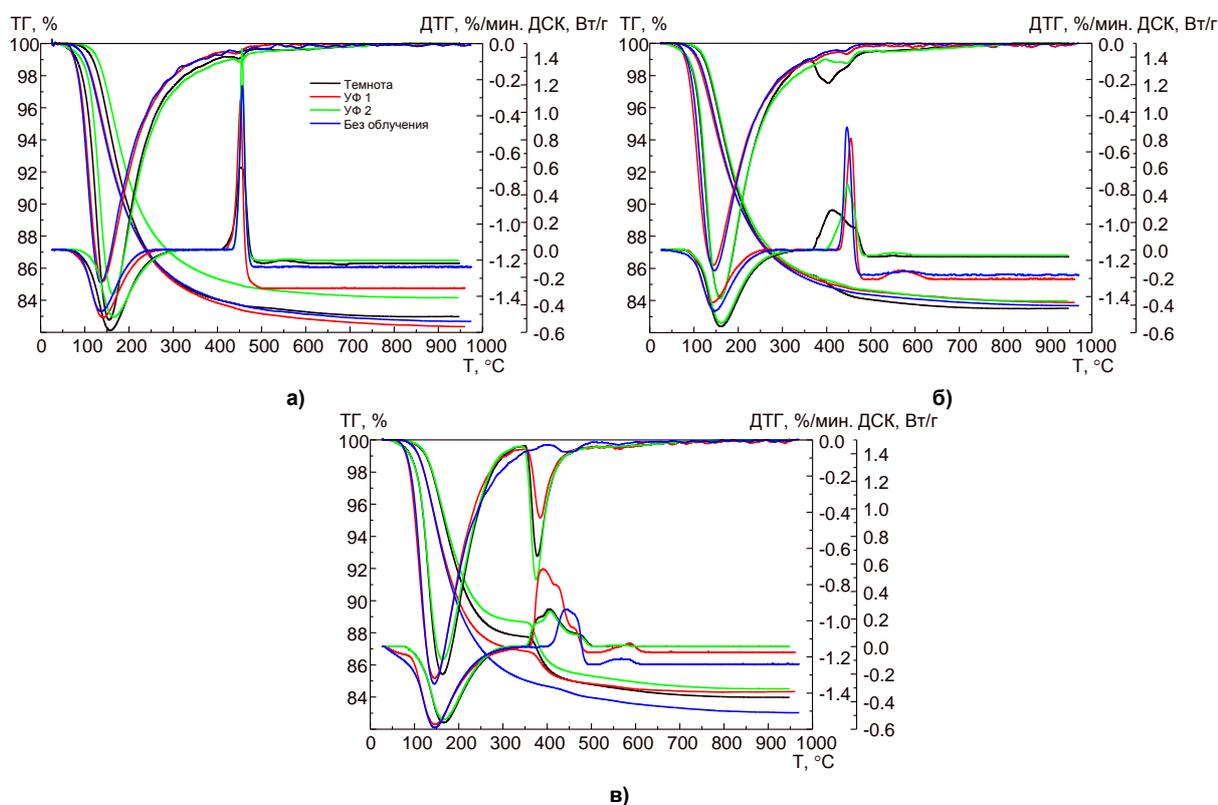


Рис. 2. Кривые термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК) для образцов, по-разному облучённых при синтезе, полученных при $t_{\text{гидр}}$ 0,1 (а), 1,0 (б) и 24 ч (в)

Таблица 1

Температуры максимумов на кривых ДСК и ДТГ, образцов, полученных в разных условиях

$t_{\text{гидр}}$, ч	Тип максимума	Тип облучения			
		Темнота	УФ 1	УФ 2	Без облучения
0,1	ДСК (1), °С	158,0	140,3	166,8	141,5
	ДСК (2), °С	452,4	452,4	455,6	456,6
	ДТГ (1), °С	155,1	140,7	163,7	135,3
	ДТГ (2), °С	447,9	441,6	451,1	445,7
1	ДСК (1), °С	161,4	142,9	161,7	147,1
	ДСК (2), °С	412,5	454,8	447,4	446,1
	ДТГ (1), °С	159,7	143,6	158,9	146,0
	ДТГ (2), °С	404,1	445,3	444,7	439,3
24	ДСК (1), °С	166,4	146,1	166,5	146,7
	ДСК (2), °С	405,6	391,1	406,9	442,5
	ДТГ (1), °С	164,2	145,9	163,5	145,3
	ДТГ (2), °С	378,0	385,0	375,5	441,7

Облучение ультрафиолетом и рост $t_{\text{гидр}}$ способствуют появлению на кривых ДСК ещё одного экзоэффекта в области 550...600 °С, соответствующего переходу тетрагональной кристаллической фазы в моноклинную. Если данный эффект не наблюдается на кривых ДСК, такой переход в любом случае протекает, но в большом интервале температур, то есть он как бы растягивается по абсциссе [13], по-видимому, вследствие дисперсии кристаллитов по размерам. Проявление выраженного второго экзоэффекта позволяет предположить, что происходит снижение дисперсии размеров кристаллизующихся частиц. В наибольшей степени второй экзоэффект на кривых ДСК заметен для образцов, облучённых УФ 1, а также для оксигидроксидов, синтезированных в условиях стандартного освещения.

Из других особенностей термоаналитических кривых следует отметить, что наиболее близки профили и количественные показатели образцов, полученных в темноте и при облучении УФ 2, особенно при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, прокалённых при температуре 1000 °С, синтезированных в разных условиях облучения. В табл. 2 приведены вычисленные по данным РФА доли (в процентах) тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз, а также размеры ОКР.

Таблица 2

Данные, вычисленные из рентгеновских дифрактограмм

$t_{\text{гидр}}$, ч	М/Т и ОКР, нм	Тип облучения			
		Темнота	УФ 1	УФ 2	Без облучения
0,1	Т, %	2,62	10,30	1,99	8,30
	М, %	97,38	89,70	98,01	91,70
	ОКР	18,25	20,81	17,80	15,92
1	Т, %	6,60	1,55	4,00	20,70
	М, %	93,40	98,45	96,00	79,30
	ОКР	19,38	22,50	18,25	15,55
24	Т, %	8,80	2,10	10,00	21,60
	М, %	91,20	97,90	90,00	78,40
	ОКР	19,93	24,85	20,70	17,05

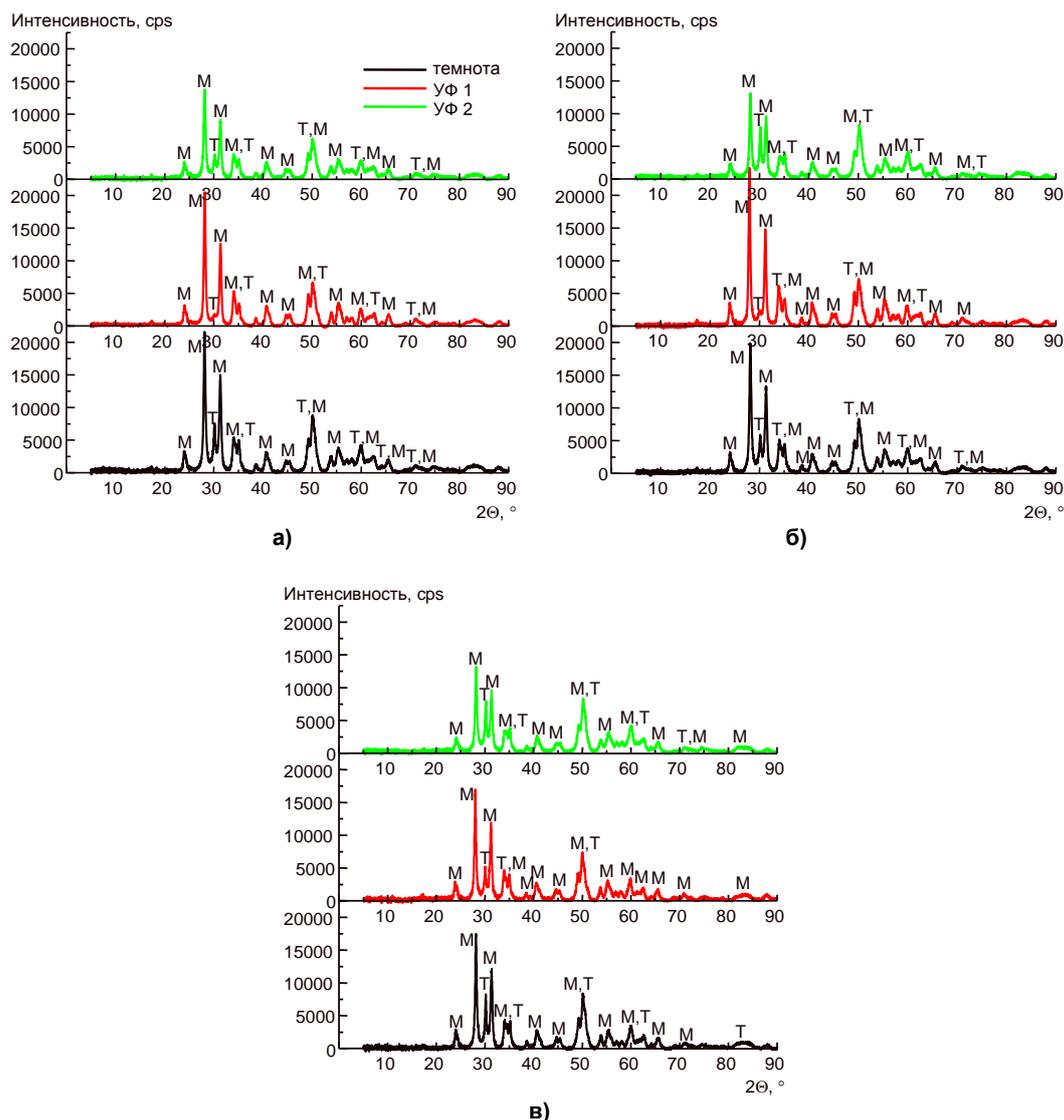


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при $t_{\text{гидр}}$ 0,1 (а), 1,0 (б) и 24 ч (в) в разных условиях облучения

Средний размер ОКР с увеличением $t_{\text{гидр}}$ монотонно растёт, что закономерно обусловлено возрастающим преобладанием V_p над V_o . Самым большим размером ОКР обладают образцы, полученные при облучении УФ 1, а самым маленьким – облучённые УФ 2. Доли моноклинной и тетрагональной фаз характеризуют близость образцов к термодинамической стабильности. Так как для данных условий термодинамически стабильной является М-фаза, рост её доли свидетельствует о повышении упорядоченности. Максимальной долей М-фазы обладают образцы, облучённые УФ 1 (за исключением $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч), а минимальной – полученные в темноте и в условиях обычного освещения.

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что увеличение мощности УФ облучения не однозначно отражается на изменениях свойств образцов. При любых соотношениях V_o и V_p облучение УФ 1 повышает средний размер ОКР (по сравнению с синтезом в темноте), а удвоенная мощность воздействия УФ 2, напротив, снижает до аналогичных или даже меньших значений. Доля М-фазы при облучении УФ 1 достигает максимума при $V_p \approx V_o$ и $V_p \gg V_o$ ($t_{\text{гидр}}$ 1,0 и 24 ч соответственно). Образцы, синтезированные при облучении УФ 2, характеризуются содержанием М-фазы, которое сопоставимо с образцами, полученными в темноте, либо значительно меньше, чем при прочих условиях облучения.

Анализ морфологии образцов по данным СЭМ ВР показывает, что при синтезе в темноте образцы состоят из слоистых частиц (рис. 4а). Облучение при синтезе УФ, не зависимо от мощности источника приводит к формированию более крупных, но рыхлых образований (рис. 4б).

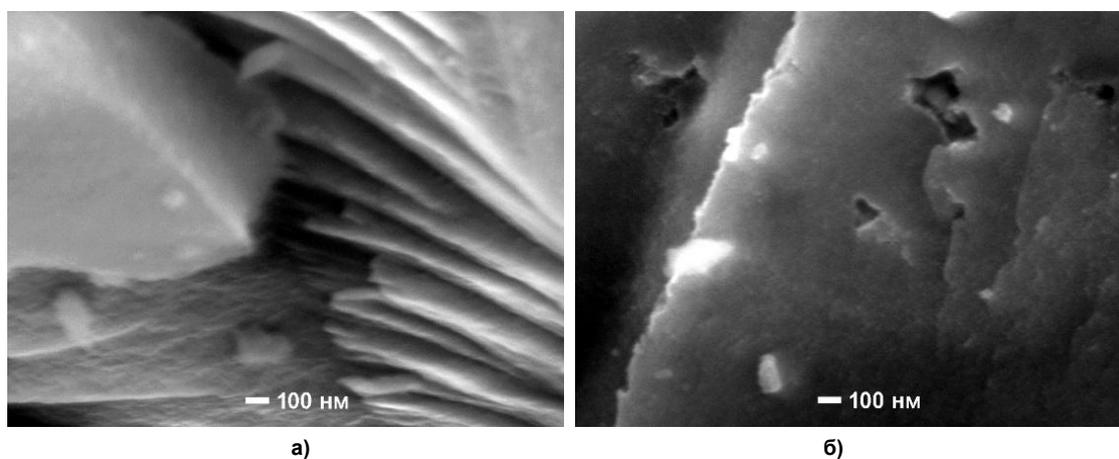


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов, полученных без облучения (а) и при облучении УФ 1 (б)

Исследование образцов при помощи ПЭМ ВР подтверждает сформулированное выше предположение о формировании с ростом $t_{\text{гидр}}$ кристаллитов разных размеров. В темноте при $V_0 \gg V_p$ ($t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч) ОКР не имеют чёткой огранки, она появляется только при $V_0 \approx V_p$ и в наибольшей степени наблюдается при $V_p \gg V_0$ ($t_{\text{гидр}} = 24$ ч). При облучении как УФ 1, так и УФ 2 хорошо огранённые кристаллиты наблюдаются уже при $V_0 \gg V_p$. На рис. 5 представлены микрофотографии, сделанные методом ПЭМ ВР образцов, синтезированных при $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч в темноте (рис. 5а) и при облучении УФ 1 (рис. 5б). При сопоставимом соотношении V_0 и V_p ($t_{\text{гидр}} = 1,0$ ч) эффект «структурирования» (повышение огранки кристаллов) возрастает, особенно в образцах, облучённых УФ 1.

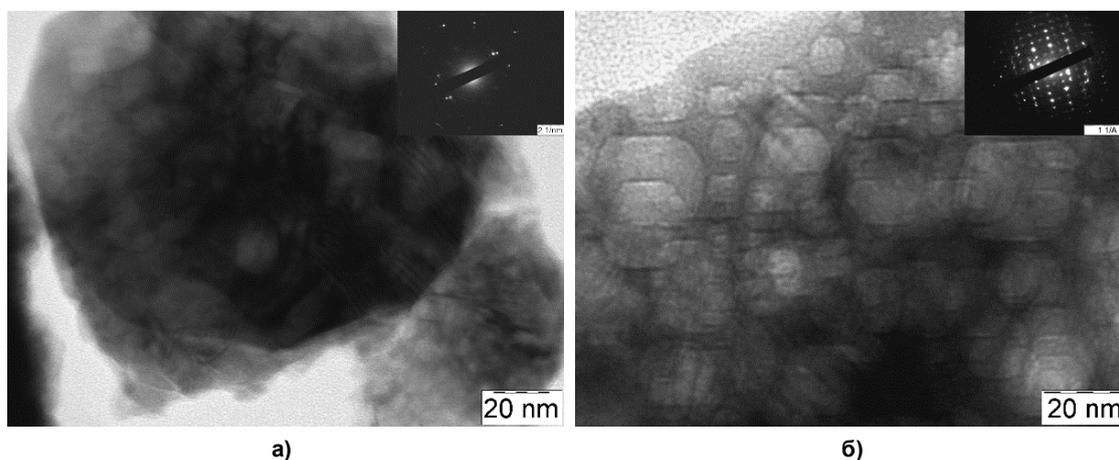


Рис. 5. ПЭМ-изображения образцов, полученных при $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч в темноте (а) и при облучении УФ 1 (б)

При $V_p \gg V_0$ ($t_{\text{гидр}} = 24$ ч) облучение при синтезе УФ приводит к возникновению иерархических структур: наночастицы размером около 4 нм формируют агрегаты размером около 16 нм, а те, в свою очередь, объединяются в образования около 100 нм. В наибольшей степени данный эффект заметен при облучении УФ 2. На рис. 6 показаны микрофотографии, сделанные при помощи ПЭМ ВР образцов, синтезированных при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч в темноте (рис. 6а) и при облучении УФ 2 (рис. 6б). Таким образом, облучение при синтезе УФ 1 повышает огранку кристаллитов, а облучение УФ 2 способствует формированию иерархических структур.

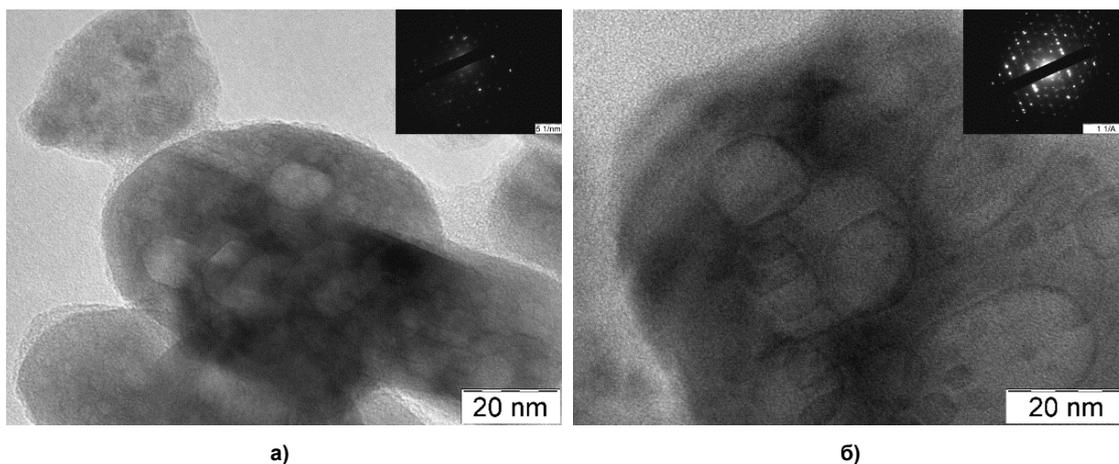


Рис. 6. ПЭМ-изображения образцов, полученных $t_{\text{гидр}} = 24$ ч в темноте (а) и при облучении УФ 2 (б)

Заключение

Электромагнитное излучение оказывает существенное влияние на структурообразование оксигидроксида циркония. Образцы, синтезированные при стандартной освещённости в лаборатории (менее 1 Вт/м^2), имеют заметные отличия в физико-химических свойствах от образцов, полученных в темноте. При использовании более мощных источников облучения (с освещённостью в реакторе 600 и 1200 Вт/м^2) наблюдаются эффекты, проявляющиеся в значительных изменениях физико-химических характеристик. Существенно меняется термическое поведение, в частности температуры процессов термической деструкции и фазовых переходов при превращении аморфного ZrO_2 в кристаллический смещаются на $15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, усложняются профили кривых ДСК и ДТГ, изменяются размеры областей когерентного рассеяния, соотношение кристаллических фаз (после прокаливания до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), улучшается огранка кристаллитов.

При проведении гидролиза за короткое время ($0,1$ ч), когда скорость образования зародышей (V_0) значительно выше скорости из роста (V_p), роль излучения, при освещённости как 600 , так и 1200 Вт/м^2 преимущественно проявляется в «структурировании» оксигидроксидных частиц – кристаллиты приобретают огранку. Вероятно, ультрафиолет инициирует деструкцию растущих частиц, содержащих структурные дефекты или обладающих неоптимальным расположением структурных элементов. При повышении мощности излучения не наблюдается кратное изменение физико-химических характеристик образцов. С увеличением времени гидролиза до $1,0$ и 24 ч облучение УФ с освещённостью 600 Вт/м^2 в основном влияет на огранку кристаллитов, а с освещённостью 1200 Вт/м^2 способствует возникновению иерархически структурированных материалов.

Список источников

1. Зимичев А.М., Соловьева Е.П. // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 55. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-55-61
2. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
3. Gurushantha K., Anantharaju K.S., Sharma S.C. et al. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2015. No 397. P. 36. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.10.025
4. Renuka L. Anantharaju K.S., Sharma S.C. et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2016. No. 672. P. 609. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.124
5. Кульков. С.Н. // Физическая мезомеханика. 2007. № 3. С. 81–94. EDN: IJWEX
6. Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 9. С. 16. DOI: 10.31044/1814-4632-2018-9-16-22
7. Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Шулик И.Г. и др. // 2012. №3. С. 166. EDN: SJCCHL
8. Zhang D., Yu Y., Feng X. et al. // J. Ceramics International. 2022. No. 1. P. 1349. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.219
9. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Енбекова Е.А. // Изв. Чел. научн. центра УрО РАН. 2002. № 1. С. 58. EDN: BGWXMZ

10. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В. и др. // Изв. Чел. научн. центра УрО РАН. 2005. № 2. С. 67. EDN: HRUJYH
11. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. // Сорбц. и хром. проц. 2006. Т. 6. Ч. 6. С. 1104.
12. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. и др. // Журн. структ. хим. 2007. Т. 48, № 4. С. 796. EDN: IBISBN
13. Авдин В.В., Куваева А.О., Жеребцов Д.А. // Журн. структ. хим. 2025. № 12. (В печати). DOI: 10.26902/JSC_id157812
14. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Лаборатория знаний, 2021. 312 с.
15. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1988. С. 402.
16. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. 2003.
17. Буланова А.В. Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами: дис. ... канд. хим. наук: Челябинск: ЮУрГУ, 2021. 118 с.
18. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2021. 244 С.
19. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. и др. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78, № 7. С. 1192. EDN: LITELV
20. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. // J. Photochem. Photobiol. 2010. V. 209. P. 186. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.013
21. Willett K. L., Hites R. A. // Journal of Chemical Education. 2000. V. 77, No. 7. P. 900. DOI: 10.1021/ed077p900
22. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
23. Василевская А.К., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Журн. общ. хим. 2015. Т. 85, вып. 12. С. 1937. EDN: UYACRL
24. Альмяшева О.В. Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 362 с.
25. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо и др. // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 55, № 10. С. 1051. DOI: 10.1134/S0002337X19080190

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@ susu.ru

Куваева Алёна Олеговна – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kuvaeva_chem@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Учаев Даниил Анатольевич – научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Челябинск, Россия. E-mail: uchaevda@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 21 ноября 2025 г.
The article was submitted 21 November 2025.*

СИНЕРГИЗМ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИГРАЦИОННО-СТОЙКИХ КОМПОЗИЦИЙ ПВХ

И.Н. Вихарева[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Проблема миграции пластификаторов из поливинилхлорида (ПВХ) является ключевой при разработке устойчивых полимерных композиций. Одним из перспективных подходов является использование бинарных систем пластификаторов. В данной работе исследована совместимость с ПВХ бинарных смесей диоктилфталата (ДОФ) с эфирами адипиновой кислоты и феноксиэтанола. Методами определения критической температуры растворения и расчета параметров растворимости Хансена (HSP) впервые показан синергетический эффект для таких систем. Установлено повышение совместимости для исследуемых систем по сравнению с индивидуальными эфирами, что выражается в снижении критической температуры растворения. Наибольший синергетический эффект ($\Delta A \approx 21\%$) зафиксирован для смеси ДОФ с децилфеноксиэтиладипинатом. Расчет параметров HSP подтвердил термодинамическую предсказуемость синергизма: значение критерия RED для всех смесей составило менее 1 (0,55–0,73). Предложен механизм синергизма, основанный на комплементарном действии компонентов. Результаты работы открывают путь к созданию миграционно-стойких композиций ПВХ.

Ключевые слова: адипинат, миграция, параметр растворимости, пластификатор, поливинилхлорид, синергизм, совместимость, феноксиэтанол

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Для цитирования: Вихарева И.Н. Синергизм бинарных систем пластификаторов для создания миграционно-стойких композиций ПВХ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 177–184. DOI: 10.14529/chem260115

Original article
DOI: 10.14529/chem260115

SYNERGY OF BINARY PLASTICIZER SYSTEMS FOR CREATING MIGRATION-RESISTANT PVC COMPOSITIONS

I.N. Vikhareva[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. The problem of plasticizer migration from polyvinyl chloride (PVC) is a crucial one in the development of stable polymer compositions. A promising approach is the use of binary plasticizer systems. In the present paper the PVC compatibility has been investigated for binary mixtures of dioctyl phthalate (DOP) with esters of adipic acid and phenoxyethanol. For the first time, a synergistic effect for such systems has been demonstrated by way of determining the critical dissolution temperature and calculating the Hansen solubility parameters (HSP). An increase in compatibility for the studied systems has been established in comparison with individual esters, which is reflected in a decrease in the critical dissolution temperature. The greatest synergistic effect ($\Delta A \approx 21\%$) has been recorded for the mixture of DOP and decylphenoxyethyladipate. Calculation of the HSP parameters has confirmed the thermodynamic predictability of synergy: the RED criterion value for all mixtures has been less than 1 (0.55–0.73). A synergy mechanism based on complementary action of the components has been proposed. The results of the work open the way to creation of migration-resistant PVC compositions.

© Вихарева И.Н., 2026.

Keywords: adipate, migration, solubility parameter, plasticizer, polyvinyl chloride, synergy, compatibility, phenoxyethanol

Acknowledgments: This work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Order of the Government of the Russian Federation FENU-2024-0005).

For citation: Vikhareva I.N. Synergy of binary plasticizer systems for creating migration-resistant PVC compositions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):177–184. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260115

Введение

Широкое использование пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) сталкивается с серьезной экологической проблемой – миграцией пластификаторов, в особенности фталатов, таких как диоктилфталат (ДОФ) [1–3]. Миграция пластификаторов из ПВХ-изделий приводит не только к ухудшению эксплуатационных характеристик материалов (потеря гибкости, растрескивание, снижение долговечности), но и к негативному воздействию на окружающую среду и здоровье человека, поскольку многие традиционные фталатные пластификаторы проявляют токсичность и канцерогенность [4–6].

В связи с ужесточением экологических норм и требований безопасности, актуальной задачей является разработка эффективных подходов к снижению миграции пластификаторов при сохранении высоких характеристик пластифицированных материалов. Одним из перспективных направлений является использование смесей пластификаторов (бинарных систем), позволяющих комбинировать преимущества индивидуальных компонентов и нивелировать их недостатки [7, 8]. В таких системах первичные пластификаторы (например, ДОФ) обладают высокой растворяющей способностью и эффективно снижают температуру стеклования полимера, но склонны к миграции и экссудации. Вторичные пластификаторы (например, полиэфирные, алифатические эфиры дикарбоновых кислот) часто обладают лучшими экологическими показателями и миграционной стойкостью, но их совместимость с ПВХ и эффективность пластификации ограничены. Однако оптимизация состава таких смесей представляет собой сложную задачу, поскольку совместимость компонентов в бинарных системах может существенно отличаться от их поведения в тройных. В случаях значительного различия полярностей полимера и пластификатора совместимость может быть улучшена введением второго пластификатора [9, 10].

Свойства пластифицированных композиций, такие как температура стеклования, критическая температура растворения и летучесть, часто подчиняются закону аддитивности. Например, увеличение доли вторичного пластификатора в смеси приводит к росту критической температуры растворения.

Таким образом, научно обоснованный подбор компонентов и их соотношения позволяет не только компенсировать недостатки индивидуальных пластификаторов, но и достичь синергетического эффекта за счёт их взаимного влияния – улучшения совокупности свойств сверх аддитивного уровня.

В связи с этим актуальной задачей является исследование возможности парциальной замены пластификатора ДОФ в ПВХ-композициях с целью снижения экологического действия при использовании ПВХ-материалов и определение механизма пластифицирующего действия бинарных систем пластификаторов.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Материалы

В качестве матрицы были использованы промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставленного ОАО «Башкирская содовая компания «Каустик» (Стерлитамак, Россия). Пластификатор диоктилфталат (ДОФ) был поставлен ОАО «Камтекс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основными характеристиками являются кислотное число (мг КОН/г) $\leq 0,07$, степень омыления (мг КОН/г) ≤ 289 , массовая доля летучих веществ (%), не более) 0,1, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 205 . Стабилизатор трехосновный сульфат свинца (TBLS) производится компани-

ей Baerlocher GmbH (Ingolstadt, Германия). Внешний вид: порошок, содержание свинца (%) – 89; рН –7,0–7,5; зольность (%) – не менее 95. Адипиновая кислота представляет собой белое кристаллическое соединение. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,8; температура плавления - 152,3 °С. Феноксизтанол представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20°С (г/см³, в пределах) 1,105–1,110; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксусную кислоту, %, не более 0,005. Бутанол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом сивушного масла, плотность при 20°С составляет 0,809–0,811 г/см³, массовая доля бутилового спирта не менее 99,4 %, массовая доля кислоты в пересчете на уксусную кислоту не более 0,003 %, массовая доля содержание карбонильных соединений в пересчете на масляный альдегид составляет не более 0,06 %, массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0025 %, массовая доля воды – не более 0,1 %. Деканол представляет собой жидкое органическое вещество плотностью 0,8297 г/см³, температурой плавления 7 °С, кипения 231 °С, температурой вспышки 82 °С, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в этаноле.

Синтез алкилфеноксизтиладипинатов

Первоначально в химический реактор с подключенным обратным холодильником, термометром и ловушкой Дина-Старка вводят определенное количество алифатической дикарбоновой кислоты, необходимое количество спирта и рассчитанное количество катализатора *n*-толуолсульфокислоты, растворитель толуол. Реакция проводится при температуре кипения смеси реагентов. Контроль осуществляется путем отбора расчетного количества воды в ловушку Дина-Старка. После выделения расчетного количества воды в колбу с моноэфиром постепенно вводят расчетное количество другого спирта с помощью разделительной воронки. Синтез проводят до тех пор, пока в насадку не поступит необходимое количество воды, затем реакционный сосуд охлаждают. Этерификацию последовательно промывают 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Затем продукт высушивают приготовленным высушенным сульфатом натрия. Фильтруют. Растворитель удаляют.

Характеризация эфиров

Кислотное и эфирное числа пластификаторов определяли титрованием спиртового раствора эфира раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина согласно ГОСТ 30143-94.

Показатель преломления сложных эфиров измеряли на рефрактометре согласно ГОСТ 18995.2-2022.

Плотность сложных эфиров определяли с помощью пикнометра согласно ГОСТ 18329-2014.

Получение эфиров подтверждали методом ИК спектроскопии. Инфракрасные (IR) спектры получали с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S. Для этого готовили таблетки бромида калия (KBr) с эфирами в соответствии с установленными протоколами. Спектры поглощения были получены в диапазоне длин волн от 450 до 3700 см⁻¹ при температуре окружающей среды. Измерения проводились с разрешением 4 см⁻¹ и для каждого образца было выполнено в общей сложности 20 сканирований.

Приготовление образцов

В качестве объекта исследования использовали бинарные смеси промышленного пластификатора диоктилфталата (ДОФ) и синтезированных алкилфеноксизтиладипинатов. Соотношение компонентов в смеси составляло 5 масс. ч. ДОФ на 1 масс. ч. эфира.

Методы

Совместимость оценивали путем определения критической температуры растворения ($T_{кр}$). Для этого 0,05 г ПВХ (с константой Фикентчера $K = 70$) растворяли в 5 мл пластификатора (или его смеси) при непрерывном нагревании и визуальном фиксировании температуры полного растворения [11, 12]. Показатель совместимости (A , %) рассчитывали относительно $T_{кр}$ чистого ДОФ по формуле

$$A = \frac{T_{доф}}{T_{кр}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $T_{доф}$ – критическая температура растворения ПВХ смолы в пластификаторе ДОФ, °С; $T_{кр}$ – критическая температура растворения ПВХ смолы в исследуемом пластификаторе (или в его смеси с ДОФ), °С; A – показатель совместимости для пластификатора, %.

Для оценки термодинамической совместимости пластификаторов с ПВХ рассчитывали параметры растворимости Хансена (δ_D , δ_P , δ_H), R_A по формуле [13–15]:

$$R_A = \sqrt{4 \cdot (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2}, \quad (2)$$

где δ_D – энергия дисперсионных сил, δ_P – энергия дипольных межмолекулярных сил, δ_H – энергия водородных связей; R_A – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости пластификаторов.

Значения групповых вкладов (инкрементов), необходимые для расчета параметров по методу Хансена, описаны в литературе [15]. Полученное расстояние R_A сравнивается с радиусом взаимодействия (R_0) полимера. Для поливинилхлорида (ПВХ) этот радиус равен 8,2 [(МДж/м³)^{1/2}].

$$RED = R_A / R_0$$

$RED < 1,0$ – хорошая совместимость; $RED \approx 1,0$ – пограничная совместимость; $RED > 1,0$ – плохая совместимость.

Для оценки термодинамической совместимости бинарных систем пластификаторов рассчитывали параметры растворимости Хансена (δ_D , δ_P , δ_H) по правилу аддитивности (формулы 3, 4) с использованием мольных долей компонентов [13–15].

$$\delta_{см} = \frac{(x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \dots + x_i V_i \delta_i)}{(x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots + x_i V_i)}, \quad (3)$$

где x_i – мольные (или молярные) доли компонентов; V_i – мольные объемы компонентов; δ_i – параметры растворимости компонентов.

$$x_i = \frac{c_i / M_i}{c_1 / M_1 + c_2 / M_2 + \dots + c_i / M_i}, \quad (4)$$

где c_i – концентрация компонента, масс. %.

Результаты и обсуждение

В более ранних работах описано получение и исследование характеристик несимметричных адипинатов оксиэтилированных спиртов [16–18]. Вкратце, путем этерификации адипиновой кислоты в присутствии катализатора *n*-толуолсульфонокислоты получены бутилфеноксиэтиладипинат (БФЭА), гексилфеноксиэтиладипинат (ГФЭА), октилфеноксиэтиладипинат (ОФЭА), децилфеноксиэтиладипинат (ДФЭА). Выход диэфиров превышает 86 %. Целевые соединения представляют собой твердые сыпучие продукты бледно-желтого оттенка. Синтезированные соединения характеризуются критически важными для ПВХ показателями: низким кислотным числом, препятствующим термической деградации полимера, и минимальной летучестью, предотвращающей миграцию и выпотевание пластификатора. Низкий уровень данных параметров повышает термостабильность и эксплуатационный ресурс материалов, соответствуя современным направлениям в создании высокостабильных полимерных композитов.

Совместимость пластификаторов с ПВХ-смолой представляет собой ключевой фактор при разработке рецептур пластифицированных материалов. Уровень взаимодействия между пластификатором и полимерной матрицей напрямую определяет величину миграции пластификатора: чем ниже предел совместимости, тем выше склонность к миграции [19–21].

Выбор пластификаторов основывается на комплексной оценке их влияния на свойства полимера и определения пределов совместимости в условиях эксплуатации. Совместимость возрастает с температурой, и выше критической температуры ($T_{кр}$) для данной пары вещества становятся полностью совместимыми при любых соотношениях. Это создает практическую проблему, поскольку при температуре переработки может быть достигнута гомогенная композиция с содержанием пластификатора, превышающим предел совместимости при температурах эксплуатации, что приводит к выпотеванию пластификатора и ухудшению физико-механических свойств материала.

Для оценки пластифицирующего эффекта синтезированных пластификаторов в отношении ПВХ выполнен расчет параметров растворимости Хансена (HSP – Hansen Solubility Parameters), который опирается на термодинамические критерии совместимости материалов [13–15]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры растворимости и числа RED для алкилфеноксиэтиладипинатов

Пластификатор	№	δ_D , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_P , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_H , (МДж/м ³) ^{1/2}	V, см ³ /моль	R _A	RED
ДОФ (стандарт)	–	16,21	7,03	3,39	368,20	7,08	0,86
Бутилфеноксиэтил- адипинат	1	16,69	8,37	4,59	289,6	5,15	0,63
Гексилфеноксиэтил- адипинат	2	16,77	7,94	4,36	321,8	5,07	0,62
Октилфеноксиэтил- адипинат	3	16,84	7,57	4,15	354,0	5,05	0,62
Децилфеноксиэтил- адипинат	4	16,90	7,25	3,98	386,2	5,06	0,62
ПВХ	–	18,40	6,60	8,00			

Область растворимости полимера в пространстве Хансена представляется в виде сферы с радиусом R_0 .

Для обеспечения высокой степени совместимости значение R_A должно быть меньше, чем R_0 . Показатель RED (relative energy difference) характеризует относительную разницу энергий: $RED = R_A/R_0$.

Анализ рассчитанных параметров Хансена для алкилфеноксиэтиладипинатов показал, что синтезированные эфиры (1-4) демонстрируют высокие показатели термодинамической совместимости с поливинилхлоридом. Значение параметра $RED < 1$ (в диапазоне 0,62–0,63) указывает на высокое сродство к полимерной матрице. Важно отметить, что совместимость эфиров превосходит промышленный стандарт ДОФ ($RED = 0,86$).

Наблюдается четкая тенденция в изменении параметров растворимости при удлинении алифатической цепи (от бутила к децилу): дисперсионная составляющая (δ_D) незначительно, но закономерно увеличивается (с 16,69 до 16,90 (МДж/м³)^{1/2}) по мере роста молярного объема и усиления ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Полярная (δ_P) и водородная (δ_H) составляющие, напротив, снижаются с 8,37 до 7,25 и с 4,59 до 3,98 (МДж/м³)^{1/2} соответственно, что связано с уменьшением относительной доли полярных эфирных и ароматических групп в общей массе молекулы.

Несмотря на структурные изменения, расстояние R_A и критерий RED остаются практически постоянными для всей гомологической серии, что свидетельствует о сохранении баланса между тремя типами межмолекулярных взаимодействий. При этом совместимость с ПВХ не ухудшается при увеличении длины цепи.

Параметры синтезированных эфиров $\delta_D \approx 16,7$ – $16,9$, $\delta_P \approx 7,3$ – $8,4$, $\delta_H \approx 4,0$ – $4,6$ находятся вблизи центра сферы растворимости ПВХ $\delta_D = 18,40$, $\delta_P = 6,60$, $\delta_H = 8,00$, особенно по дисперсионной и полярной компонентам.

Наибольшее отклонение наблюдается по параметру δ_H , характеризующему водородные связи, однако его компенсирует идеальное совпадение по δ_P (полярность) и хорошее – по δ_D .

Преимущество синтезированных эфиров над ДОФ заключается в значительно более низком значении $R_A \sim 5,1$ против 7,1, что означает большее сродство к ПВХ, и, как следствие, в более низкое значение RED.

Таким образом, согласно рассчитанным значениям параметров термодинамической совместимости серия алкилфеноксиэтиладипинатов представляет собой перспективные пластификаторы с высокой и стабильной совместимостью с ПВХ, не зависящей от длины алифатической цепи в исследованном диапазоне (C4–C10). Их термодинамические характеристики превосходят традиционный фталатный пластификатор ДОФ, что позволяет прогнозировать их уменьшенную склонность к миграции и экссудации из полимерной матрицы, а, следовательно, и более длительный срок службы готовых изделий.

На практике для оценки совместимости широко используются полуэмпирические параметры, связанные с термодинамическими функциями [11]. Критическая температура растворения полимера в пластификаторе служит важным практическим показателем, сочетающим термодинамические и кинетические аспекты взаимодействия. Для экспериментальной проверки теоретических

прогнозов, полученных методом Хансена, была определена критическая температура растворения ПВХ в эфирах. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2
Критическая температура растворения и показатели совместимости

Пластификатор	№	Т _{кр} , °С	А, %
ДОФ (стандарт)	–	120	–
Бутилфеноксиэтиладипинат	1	124	97
Гексилфеноксиэтиладипинат	2	137	87,6
Октилфеноксиэтиладипинат	3	150	80
Децилфеноксиэтиладипинат	4	162	74

Согласно представленным в табл. 2 данным наблюдается резкое ухудшение практической совместимости. Критическая температура растворения ПВХ в эфирах увеличивается от 124 °С для бутильного производного до 162 °С для децильного, показатель А, соответственно, снижается с 97 до 74 %.

Критическая температура растворения – это кинетический параметр, определяющий температуру, при которой молекула пластификатора приобретает достаточную энергию и подвижность, чтобы диффундировать между цепями ПВХ и создать гомогенный раствор. Бутилфеноксиэтиладипинат (№ 1) имеет компактную и подвижную молекулу, которая легко проникает в полимерную матрицу даже при невысоких температурах – Т_{кр} = 124 °С, что близко к ДОФ. Децилфеноксиэтиладипинат (№ 4) имеет в структуре длинную и гибкую алифатическую цепь, что создает стерические затруднения. Чтобы такая крупная молекула проникла между цепями ПВХ, требуется значительно больше энергии, то есть необходима более высокая температура – Т_{кр} = 162 °С.

Параметры Хансена описывают термодинамическую совместимость смеси в равновесии. Поэтому удлинение алифатической цепи в несимметричных эфирах практически не влияет на термодинамическое сродство к ПВХ. Таким образом, оба метода анализа не противоречат, а дополняют друг друга, давая полную картину: теория Хансена предсказывает итоговую стабильность системы, а измерение Т_{кр} показывает, насколько легко эту систему получить на практике.

Учитывая полученные результаты, для технологического применения наиболее предпочтительным является бутилфеноксиэтиладипинат (№ 1). Он сочетает в себе отличное термодинамическое сродство к ПВХ (RED = 0,63) с хорошей кинетической доступностью (Т_{кр} = 124 °С, А = 97 %). Его свойства максимально близки к промышленному стандарту ДОФ.

Эфиры с более длинными цепями (особенно октил- и децил-) потребуют более высоких температур переработки, что может быть не всегда технологически и экономически целесообразно, а также повышает риск термической деградации ПВХ.

Использование твердых соединений в качестве пластификаторов усложняет технологический процесс производства полимерных материалов, поэтому целесообразно предварительное растворение эфиров в хорошо совмещаемом жидком пластификаторе. Для исследования возможности использования смесевых пластификаторов проведена комплексная оценка совместимости с ПВХ. Выбрано следующее соотношение компонентов: ДОФ – 5 масс. ч., эфир – 1 масс. ч.

Результаты расчетов термодинамических критериев совместимости смесевых пластификаторов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Параметры растворимости и числа RED для бинарных систем

Пластификатор	№	$\delta D, (МДж/м^3)^{1/2}$	$\delta P, (МДж/м^3)^{1/2}$	$\delta H, (МДж/м^3)^{1/2}$	$\delta_{см}$	R _{А см}	RED _{см}
ДОФ (стандарт)	–	16,21	7,03	3,39	–	7,08	0,86
Бутилфеноксиэтиладипинат + ДОФ	1	16,44	7,69	3,98	18,58	5,71	0,70
Гексилфеноксиэтиладипинат + ДОФ	2	16,50	7,50	3,89	18,53	5,67	0,69
Октилфеноксиэтиладипинат + ДОФ	3	16,55	7,32	3,80	18,49	5,65	0,69
Децилфеноксиэтиладипинат + ДОФ	4	16,59	7,15	3,71	18,44	5,64	0,69
ПВХ	–	18,40	6,60	8,00	–	–	–

Рассчитанные значения $RED_{см}$ для смесевых пластификаторов меньше 1 (диапазон 0,55–0,73), что указывает на их термодинамическую совместимость с ПВХ.

Результаты определения параметра $T_{кр}$ и расчета показателей совместимости $A_{см}$ для смесей с ДОФ представлены в табл. 4.

Таблица 4

Критическая температура растворения и показатели совместимости для смесевых пластификаторов

Пластификатор	Номер	$T_{кр}$, °C	$A_{см}$, %	A , %
ДОФ (стандарт)	–	120	–	–
Бутилфеноксипропиолат	1	108	111	97
Гексилфеноксипропиолат	2	117	103	87,6
Октилфеноксипропиолат	3	124	97	80
Децилфеноксипропиолат	4	126	95	74

Показано, что показатель совместимости для бинарных систем превышает показатели для индивидуальных эфиров, причем совместимость смеси выше ожидаемого среднего значения совместимостей ее компонентов. Таким образом, определено доказательство синергетического эффекта пластифицирующего действия смесей ДОФ с алкилфеноксипропиолами. Наибольшее увеличение совместимости $\Delta A = +21$ % наблюдается для децилфеноксипропиола (№ 4), который в чистом виде обладает минимальной совместимостью с ПВХ среди исследуемых эфиров – $A = 74$ %.

Наблюдаемый синергетический эффект объясняется комплементарным механизмом действия компонентов пластифицирующей смеси. ДОФ выступает как проводник, его относительно небольшие и высокоподвижные молекулы эффективно внедряются между макромолекулами ПВХ, разрыхляя полимерную матрицу, увеличивая свободный объем и снижая энергию активации для внедрения более крупных молекул. Феноксифир выступает как стабилизатор, его объемные, содержащие ароматические фрагменты молекулы, внедряются в предварительно разрыхленную ДОФ структуру ПВХ. Феноксифиры эффективно экранируют остаточные полярные взаимодействия между цепями полимера, предотвращая их повторное сближение и стабилизируя пластифицированное состояние на надмолекулярном уровне.

В результате кооперативного взаимодействия достигается более полное и устойчивое разделение цепей ПВХ, что на макроуровне проявляется в снижении $T_{кр}$ для смеси по сравнению с теоретическими ожиданиями.

Полученные результаты имеют важное практическое значение. Показана возможность частичной замены ДОФ до 17 % по массе в системе пластификаторов на новые, потенциально более экологичные и термостабильные алкилфеноксипропиолаты с улучшением совместимости системы в целом. Использование жидкого ДОФ в качестве основы для твердых пластификаторов феноксипропиолатов адипиновой кислоты кардинально упрощает технологический процесс дозирования, смешения и переработки ПВХ-композиций, устраняя проблемы, связанные с сыпучими материалами. Снижение $T_{кр}$ бинарных систем способствует физической стабильности и термодинамической совместимости на молекулярном уровне. Таким образом, результаты работы открывают путь к созданию миграционно-стойких ПВХ-композиций.

Выводы

1. Экспериментально доказан синергетический эффект пластифицирующего действия бинарных систем пластификаторов на основе ДОФ и феноксипропиолатов.
2. Установлено, что все исследованные смеси являются полностью совместимыми с ПВХ ($RED_{см} < 1$), при этом их совместимость превышает аддитивную оценку. Наибольший синергизм наблюдается для смеси ДОФ с децилфеноксипропиолатом ($\Delta A = +21$ %).
3. Предложен механизм синергизма, основанный на последовательном комплементарном действии компонентов: разрыхление полимерной матрицы пластификатором ДОФ с последующей стабилизацией феноксифиром.

Список источников

1. Дедов А.В., Назаров В.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2002. №4. С. 729.
2. Chen Y. et al. // Journal of Leather Science and Engineering. 2022. V. 4, No. 1. P. 8. DOI: 10.1186/s42825-022-00081-8
3. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Мельник А.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. 2002. №2. С. 363.
4. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Сафронов А.П. и др. // Прикладная химия. 2006. №6. С. 1018. EDW: HTTSNN
5. Szogala J., Pankalla E., Turczyn R. // Materials. 2021. V. 14, No. 4. P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844
6. Мазина Л.А., Ахметханов Р.М., Захаров В.П. и др. // Вестник Башкирского университета. 2017. Т. 22, №4. С. 991. EDN: ZXKGZZ
7. Coltro L. et al. // Food Control. 2014. V. 44. P. 118. EDN: ZXKGZZ
8. Van Oosterhout J.T., Gilbert M. // Polymer. 2003. V. 44, No. 26. P. 8081. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.065
9. Brouillet S., Fugit J.L. // Polymer bulletin. 2009. V. 62, No. 6. P. 843. DOI: 10.1007/s00289-009-0055-5
10. González N., Fernández-Berridi M.J. // Journal of Applied Polymer Science. 2008. V. 107, No. 2. P. 1294. DOI: 10.1002/app.27530
11. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. М.: Научные основы и технологии, 2009. 550 с.
12. Баритейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
13. Daniels P.H. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2009. V.15, No. 4. P. 219. DOI: 10.1002/vnl.20211
14. Hansen C.M., Beerbower A. *Solubility parameters* // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Supplement Volume. 2nd ed. New York: Interscience, 1971. P. 889.
15. Hansen C.M. Hansen solubility parameter. A User's Handbook. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 520 p.
16. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // Molecules. 2021. V. 26, No. 16. P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833
17. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // ChemEngineering. 2021. V. 5. P. 85. DOI: 10.3390/chemengineering5040085
18. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // Polymers. 2022. V. 14, No. 9. P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
19. Кербер М.Л., Виноградов В.Л., Головкин Г.С., Горбаткина О.А., Крыжановский В.К., Курперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 506 с.
20. Matthews G. Institute of Materials London, 1996. V. 587. 379 p.
21. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. 345 с.

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2025.

The article was submitted 10 September 2025.

Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение
УДК 546.185+546.141+548.3+548.312.2
DOI: 10.14529/chem260116

СТРОЕНИЕ БРОМИДА БРОМБУТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин¹, **П.А. Слепухин²**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Структурно охарактеризован ионный комплекс фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), в осфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. По данным РСА **1** $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{POBr}$, M 415,3; сингония моноклиная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,3909(5)$, $b = 10,2409(4)$, $c = 17,4715(6)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,269(4)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 1975,22(13)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1,397$ г/см³, $\mu = 2,169$ мм⁻¹, $F(000) = 856,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: 4,64–62,26, размер кристалла 0,6×0,25×0,16 мм; интервалы индексов отражений $-10 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 23$; всего отражений 15820; независимых отражений 5608; $R_{\text{int}} 0,0265$; $GOOF$ 1,013; $R_1 = 0,0459$, $wR_2 = 0,0993$; остаточная электронная плотность 0,80/–0,74 е/Å³. В катионах органилтрифенилфосфония **1** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС в которых изменялись в интервале 106,65(11)–111,25(13)°, расстояния Р–С составляли 1,794(3)–1,802(3) Å, что несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2467698 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид, бромбутилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Слепухин П.А. Строение бромид бромбутилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 185–188. DOI: 10.14529/chem260116

Brief report
DOI: 10.14529/chem260116

STRUCTURE OF BROMOBUTYL TRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

V.V. Sharutin¹, **P.A. Slepukhin²**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The ionic phosphorus complex $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), in whose phosphonium cations the phosphorus atoms have a distorted tetragonal coordination, has been structurally characterized. According to the X-ray diffraction data, **1** $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{POBr}$, M 415.3; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 11.3909(5)$, $b = 10.2409(4)$, $c = 17.4715(6)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 104.269(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$; $V = 1975.22(13)$ Å³, $Z = 8$, $\sigma_{\text{calc}} = 1.397$ g/cm³, $\mu = 2.169$ mm⁻¹, $F(000) = 856.0$, 2θ data acquisition range, deg: 4.64–62.26, crystal size 0.6×0.25×0.16 mm; reflection index ranges $-10 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 23$; total reflections 15820; independent reflections 5608; $R_{\text{int}} = 0.0265$; $GOOF$ 1.013; $R_1 = 0.0459$, $wR_2 = 0.0993$; residual electron density 0.80/–0.74 e/Å³. In organyltriphenylphosphonium cations **1**, the phosphorus atoms have a tetragonal coordination, the CPC angles in which vary in the range of 106.65(11)°–111.25(13)°, the P–C distances are 1.794(3)–1.802(3) Å, which is slightly lower than the sum of the covalent radii of the

© Шарутин В.В., Слепухин П.А., 2026.

partner atoms (1.83 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structure have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2467698 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: bromide, bromobutyl triphenylphosphonium, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A. Structure of bromobutyl triphenylphosphonium bromide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):185–188. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260116

Введение

В банке структурных данных Кембриджского университета задепонировано более 1000 структур бромидов алкилтрифенилфосфония [1], особенности строения которых обсуждались в ряде работ, например [2–19].

В настоящей публикации опубликована кристаллическая структура бромид бромбутилтрифенилфосфония (**1**).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединения **1** производства фирмы Alfa Aesar. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температура плавления измерена на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проводили на оборудовании ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН в соответствии с темой НИР 124020200072-0 на автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование с шагом 1° при T = 295(2) K). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структуры определены прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода C-H связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Все расчеты проведены в программной оболочке Olex2 [20] с использованием программного пакета SHELX [21].

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2467698 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица

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

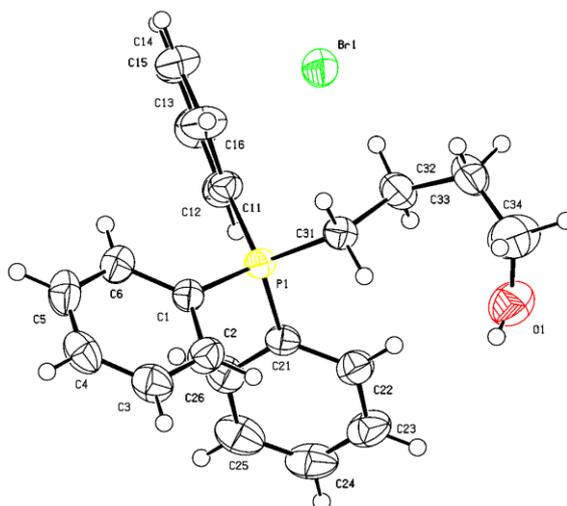
Параметр	1
Формула	C ₂₂ H ₂₄ POBr
<i>M</i>	415,3
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	11,3909(5)
<i>b</i> , Å	10,2409(4)
<i>c</i> , Å	17,4715(6)
α, град.	90,00
β, град.	104,269(4)
γ, град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	1975,22(13)
<i>Z</i>	8
ρ _{ввч} , г/см ³	1,397
μ, мм ⁻¹	2,169
<i>F</i> (000)	856,0

Окончание таблицы

Параметр	1
Размер кристалла (мм)	0,6×0,25×0,16
Область сбора данных по 2 θ , град.	4,64–62,26
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	15820
Независимых отражений	5608
Переменных уточнения	227
<i>GOOF</i>	1,013
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0459, wR_2 = 0,0993$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0817, wR_2 = 0,1147$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,80/–0,74

Обсуждение результатов

Показано, что структура бромида бромбутилтрифенилфосфония состоит из катионов тетраорганилфосфония и бром-анионов (рис. 1). В катионах бромбутилтрифенилфосфония **1** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию (см. рисунок), углы СРС в которых изменялись в интервале 106,65(11)–111,25(13)°, длины связей Р–С составляли 1,794(3)–1,802(3) Å.



Строение комплекса **1**

Геометрические параметры комплекса **1** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [1], длины связей Р–С несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров [22] и приближаются к наблюдаемым в других подобных катионах органилтрифенилфосфония [23,24].

Заключение

Таким образом, бромид бромбутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}][\text{Br}]$ имеет ионную структуру с тетрагональной координацией атомов фосфора в катионах тетраорганилфосфония. Структурные характеристики комплекса **1** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2023 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
2. Biskup D., Bergmann T., Schnakenburg G. et al. // RSC Adv. 2023. V. 13. P. 21313. DOI: 10.1039/D3RA04352E
3. Mancinelli J.P., Liu S., Wilkerson-Hill S.M. // Org. Biomol. Chem. 2022. V. 20. P. 6183. DOI: 10.1039/D2OB00505K

4. Darmandeh H., Scherpf T., Feichtner K.-S. et al. // Chem.-Eur. J. 2019. V. 25. P. 2793. DOI: 10.1002/zaac.201900333
5. Sengoden M., Bhat G.A., Darensbourg D.J. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 32440. DOI: 10.1039/D2RA06358A
6. Hui J., Wang X., Yao X., Li Z. // Polym. Chem. 2022. V. 13. P. 6551. DOI: 10.1039/D2PY01001A
7. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
8. Romanov S.R., Khafizova A.I., Gerasimov A.V. et al. // Mendeleev Comm. 2023. V. 33. P. 249. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.02.032
9. Taakili R., Lepetit C., Duhayon C. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 1709. DOI: 10.1039/C8DT04316G
10. Ong H.C., Coimbra J.T.S., Kwek G. et al. // RSC Chem. Biol. 2021. V. 2. P. 1643. DOI: 10.1039/d1cb00099c
11. Yang W., Liu L., Guo J. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2022. V. 61. Art. e2022057. DOI: 10.1002/anie.202205743
12. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К., Баранов Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem250309
13. De Marco R., Giuso V., Achard T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. 26. DOI: 10.1002/ejic.202300184
14. Benaissa I., Taakili R., Lugan N., Canac Y. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 12293. DOI: 10.1039/C7DT02759A
15. Burgess K.M.N., Korobkov I., Bryce D.L. // Chem.-Eur. J. 2012. V. 18. P. 5748. DOI: 10.1002/chem.201103478
16. Stromyer M.L., Southerland M.R., Satyal U. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 185. P. 111832. DOI: 10.1016/j.eurjmed.2020.111832
17. Veinot A.J., Todd A.D.K., Robertson K.N., Masuda J.D. // Can. J. Chem. 2018. V. 96. P. 8. DOI: 10.1139/cjc-2017-0482
18. Ameskal M., Taakili R., Gulyaeva E.S. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 20129. DOI: 10.1016/j.inorg.2022.132628
19. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
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. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI:10.1107/S0108767307043930
22. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108. DOI: 10.14529/chem240212
24. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106

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

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

*Статья поступила в редакцию 31 октября 2025 г.
The article was submitted 31 October 2025.*

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ: $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$

В.В. Шарутин¹, **А.Н. Ефремов¹**, **В.С. Сенчурин¹**, **О.К. Шарутина¹**,
М.В. Кудряшов², **Н.В. Сомов²**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Окислением триарилсурьмы *tert*-бутилгидропероксидом в присутствии пentaфторфенола или пentaфторбензойной кислоты в диэтиловом эфире получены *bis*(пentaфторфеноксид)[*tris*(3-трифторметилфенил)сурьма] $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$ (**1**), *bis*(пentaфторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$ (**2**). Соединения **1** и **2**, выделенные после перекристаллизации из смеси бензол – октан в виде монокристаллов, охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, кристаллы **1** и **2** принадлежат триклинной сингонии, группа симметрии *P*-1. Факторы недостоверности уточнения структурных данных составляют $R_1 = 0,0272$ (**1**), $R_1 = 0,0196$ (**2**). В тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для **1** 2,1059(15)–2,1079(14) Å, для **2** 2,1000(12)–2,1084(11) Å; валентные углы OSbO принимают значения 176,79(4)° (**1**) и 175,42(3)° (**2**). Расстояния Sb–O в **1** [2,0571(11) и 2,0679(11) Å] короче, чем в **2** [2,1219(8) и 2,1543(8) Å], в которой атом сурьмы координирует карбонильные атомы кислорода со стороны максимального экваториального угла (138,04(4)°), при этом внутримолекулярные контакты Sb⋯O=C составляют 2,9083(12) и 3,1885(13) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2518894 (**1**), № 2518899 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: *tris*(3-трифторметилфенил)сурьма, трифенилсурьма, пentaфторфенол, пentaфторбензойная кислота, *tert*-бутилгидропероксид, синтез, *bis*(пentaфторфеноксид)[*tris*(3-трифторметилфенил)сурьма], *bis*(пentaфторбензоато)трифенилсурьма, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2026-0004 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Синтез и особенности строения арильных производных сурьмы: $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$ / В.В. Шарутин, А.Н. Ефремов, В.С. Сенчурин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 189–195. DOI: 10.14529/chem260117

Brief report
DOI: 10.14529/chem260117

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF ARYL DERIVATIVES OF ANTIMONY: $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$

V.V. Sharutin¹, **A.N. Efremov¹**, **V.S. Senchurin¹**, **O.K. Sharutina¹**,
M.V. Kudryashov², **N.V. Somov²**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. By oxidation of triarylantimony with *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of pentafluorophenol or pentafluorobenzoic acid in diethyl ether, *bis*(pentafluorophenoxy)[*tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony] $[3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$ (**1**), *bis*(pentafluorobenzoato)-triphenylantimony $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$ (**2**) were obtained. Compounds **1** and **2** isolated after recrystallization from a benzene-

octane mixture in the form of single crystals, were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to XRD data, crystals **1** and **2** belong to the triclinic syngony, symmetry group $P\bar{1}$. The uncertainty factors for the refinement of structural data are $R_1 = 0,0272$ (**1**), $R_1 = 0,0196$ (**2**). In trigonal-bipyramidal molecules with electronegative ligands in axial positions, the Sb–C distances are 2,1059(15)–2,1079(14) Å for **1**, and 2,1000(12)–2,1084(11) Å for **2**; the OSbO bond angles take the values of 176,79(4)° (**1**) and 175,42(3)° (**2**). The Sb–O distances in **1** [2,0571(11) and 2,0679(11) Å] and are shorter than in **2** [2,1219(8) and 2,1543(8) Å]. The antimony atom in **2** coordinates the carbonyl oxygen atoms from the side of the maximum equatorial angle (138,04(4)°), while the intramolecular Sb⋯O=C contacts are 2,9083(12) and 3,1885(13) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2518894 (**1**), No. 2518899 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony, triphenylantimony, *tert*-butyl hydroperoxide, pentafluorophenol, pentafluorobenzoic acid, synthesis, *bis*(pentafluorophenoxy)-[*tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony], *bis*(pentafluorobenzoato)triphenylantimony, X-ray diffraction analysis

Acknowledgments. X-ray structural studies were carried out within the context of state assignment No. FSWR-2026-0004 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Efremov A.N., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kudryashov M.V., Sotomov N.V. Synthesis and structural features of aryl derivatives of antimony: [3-CF₃C₆H₄]₃Sb(OC₆F₅)₂, Ph₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):189–195. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260117

Введение

В литературе описаны практически важные свойства органических соединений сурьмы, которые применяются в различных областях. Так, например, установлена способность дикарбоксилатов триарилсурьмы выступать арилирующими агентами в реакциях *кросс*-сочетания, катализируемых палладием, для образования новых углерод-углеродных связей [1–7] и противоопухолевая [8] или антилейшманиозная активность арильных производных сурьмы [9]. Опубликованы примеры использования сурьмасодержащих органических производных непредельных карбоновых кислот, способных к полимеризации, в фотолитографии в качестве высокочувствительных УФ-резистов [10] и для получения прозрачных металлосодержащих органических стекол и полимеров [11]. Исследована возможность использования дикарбоксилатов триарилсурьмы в качестве фотокатализаторов при разложении красителей [12].

В литературе описаны особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы [13–23]; в большей мере, безусловно, это касается фенильных производных с карбоксилатными лигандами разнообразного строения. Тем не менее, из имеющихся публикаций следует, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул дикарбоксилатов в значительной степени определяется природой карбоксилатных остатков и заместителей в арильных группах [24–29]. В меньшей степени особенности синтеза и строения подобных соединений описаны для сурьмаорганических производных оксимов, фенолов и органосульфоновых кислот [30–33].

Соединения пятивалентной сурьмы, содержащие в арильных лигандах при атоме металла различные функциональные группы, изучены в меньшей степени, хотя именно в строении этих соединений чаще всего встречаются интересные особенности [27–29, 34, 35].

Целями настоящей работы являлись синтез и установление особенностей строения диароксида триарилсурьмы [3-CF₃C₆H₄]₃Sb[OC₆F₅]₂ (**1**) и дикарбоксилата трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ (**2**).

Экспериментальная часть

Синтез соединений **1** и **2** осуществляли по методике, описанной в [29].

Бис(пентафторфенокси)трис(3-трифторметилфенил)сурьма [3-CF₃C₆H₄]₃Sb[OC₆F₅]₂ (**1**). Т. пл. 125 °С, 86 %, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3084, 2924, 1630, 1601, 1495, 1433, 1396, 1323, 1296, 1171, 1136, 1076, 1053, 1011, 824, 768, 685, 594, 494, 407. Найдено, %: С 42,87; Н 1,34. С₃₃Н₁₂Ф₁₉О₂Sb. Вычислено, %: С 42,90; Н 1,30).

Бис(пентафторбензоато)трифенилсурьма Ph₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ (**2**). Т. пл. 200 °С, 75 %, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3068, 1670, 1624, 1577, 1521, 1492, 1483, 1436, 1413, 1367, 1350, 1336, 1303, 1273, 1259, 1253, 1197, 1188, 1161, 1111, 1099, 1068, 1035, 1024, 997, 914, 887, 875, 848, 812, 792, 763,

738, 711, 688, 623, 607, 584, 547, 526, 518, 484, 459, 451. Найдено, %: С 50,43; Н 2,01. $C_{32}H_{15}F_9O_4Sb$. Вычислено, %: С 50,62; Н 1,98.

Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [36] и *ShelXle* [37]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. 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 и 2

Параметр	1	2
Формула	$C_{33}H_{12}F_{19}O_2Sb$	$C_{32}H_{15}F_{9.12}O_4Sb$
<i>M</i>	923,19	758,56
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11,6176(2)	11,7645(1)
<i>b</i> , Å	12,1682(3)	11,9494(1)
<i>c</i> , Å	12,2478(3)	12,7154(2)
α , град.	67,677(2)	108,410(1)
β , град.	89,336(2)	98,896(1)
γ , град.	80,335(2)	117,780(1)
<i>V</i> , Å ³	1576,34(7)	1400,20(3)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,945	1,799
μ , мм ⁻¹	1,021	1,085
<i>F</i> (000)	896,0	744,0
Размер кристалла (мм)	0,360×0,190×0,130	0,610×0,470×0,200
Область сбора данных по θ , град.	2,543–33,042	2,223–33,218
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	67233	60361
Независимых отражений	10788	9651
Переменных уточнения	532	466
<i>GOOF</i>	1,042	1,061
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0272, wR_2 = 0,0625$	$R_1 = 0,0196, wR_2 = 0,0498$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0339, wR_2 = 0,0643$	$R_1 = 0,0207, wR_2 = 0,0504$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0,555/0,733	-0,472/0,632

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , град.	
1			
Sb(1)–O(1)	2,0571(11)	O(1)Sb(1)O(2)	176,79(4)
Sb(1)–O(2)	2,0679(11)	C(1)Sb(1)C(27)	119,90(5)
Sb(1)–C(8)	2,1059(15)	C(8)Sb(1)C(27)	126,76(5)
Sb(1)–C(27)	2,1076(14)	C(8)Sb(1)C(1)	113,34(5)
Sb(1)–C(1)	2,1079(14)	F(17)C(14)F(18)	105,84(16)
O(1)–C(15)	1,3366(19)	F(19)C(14)F(18)	106,66(16)
O(2)–C(21)	1,3327(18)	F(17)C(14)F(19)	106,84(15)
F(1)–C(16)	1,344(2)	F(15)C(33)F(16)	106,09(16)
F(5)–C(20)	1,349(2)	F(14)C(33)F(16)	106,17(16)
F(13)–C(7)	1,318(2)	F(15)C(33)F(14)	107,77(18)

Связь d , Å		Угол ω , град.	
F(16)–C(33)	1,343(2)	F(13)C(7)F(12)	107,18(17)
2			
Sb(1)–O(1)	2,1219(8)	O(1)Sb(1)O(3)	175,42(3)
Sb(1)–O(3)	2,1543(8)	C(13)Sb(1)C(1)	110,25(4)
Sb(1)–C(13)	2,1000(12)	C(7)Sb(1)C(1)	111,67(4)
Sb(1)–C(7)	2,1040(11)	C(13)Sb(1)C(7)	138,04(4)
Sb(1)–C(1)	2,1084(11)	F(1)C(21)C(20)	124,07(12)
F(5)–C(25)	1,2993(16)	F(2)C(22)C(23)	119,38(13)
F(3)–C(23)	1,3321(15)	F(2)C(22)C(21)	119,90(13)
F(1)–C(21)	1,3089(17)	F(3)C(23)C(22)	120,27(14)
Sb(1)⋯O(2)	3,1885(9)	F(3)C(23)C(24)	120,62(13)
Sb(1)⋯O(4)	2,9083(12)	F(5)C(25)C(24)	115,01(11)

Обсуждение результатов

Производные сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 , где X – лиганд, связанный с атомом сурьмы через кислород, получают, как правило, или по реакциям замещения, действуя на дигалогениды или дигидроксиды триарилсурьмы солями HX кислот, или по реакции окислительного присоединения из триарильных соединений сурьмы, HX кислоты и пероксида как окислителя [31–35].

Для синтеза целевых соединений нами был выбран окислительный метод как наиболее эффективный и менее трудоемкий, поскольку протекает в одну стадию и позволяет получить достаточно чистый продукт. В качестве окислителя был использован *трет*-бутилгидропероксид, растворителем служил диэтиловый эфир. Нами получены *бис*(пентафторфенокси)[*трис*(3-трифторметилфенил)сурьма] (**1**) и *бис*(пентафторбензоато)трифенилсурьма (**2**) (схема 1).

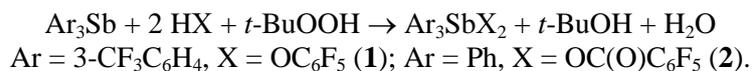


Схема 1

Целевые соединения после перекристаллизации выделяли с выходами до 86 % в виде бесцветных кристаллических веществ, растворимых в ароматических углеводородах.

Соединения **1** и **2** были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектрах соединений присутствуют полосы, характеризующие колебания фрагмента SbC₃ (459–440 см⁻¹) и связей Sb–O (575–518 см⁻¹). Установлено, что полосы поглощения при 1323 и 1171 см⁻¹ в ИК-спектре **1** характеризуют валентные колебания фрагмента CF₃–Ar, в ИК-спектре соединения **2** полоса при 1670 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы.

Найдено, что в молекулах **1** и **2** атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды, в аксиальных положениях которой находятся ароксидные (в соединении **1**) и карбоксилатные (в соединении **2**) лиганды (рис. 1, 2).

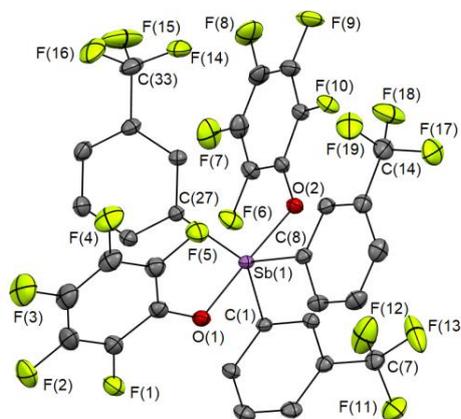


Рис. 1. Строение комплекса [3-CF₃C₆H₄]₃Sb[OC₆F₅]₂ (**1**) (атомы водорода не приведены)

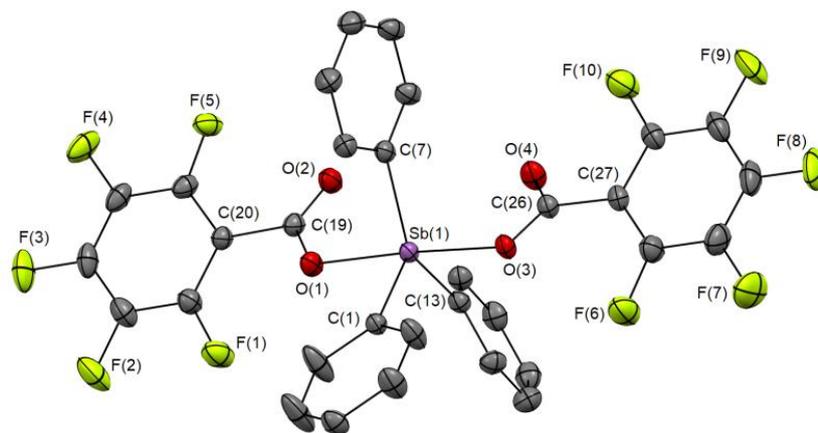


Рис. 2. Строение комплекса $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$ (**2**)
(атомы водорода не приведены)

Аксиальные углы OSbO отличаются от линейного угла и составляют $176,79(4)^\circ$ и $175,42(3)^\circ$ в **1** и **2** соответственно. Валентные углы CSbC в экваториальной плоскости изменяются в интервалах $113,34(5)$ – $126,76(5)^\circ$ (**1**), $110,25(4)$ – $138,04(4)^\circ$ (**2**), а их суммы практически равны 360° . Увеличение одного из экваториальных углов в соединении **2** связано с *цис*-ориентацией карбоксильных групп относительно аксиальной связи OSbO и формированием внутримолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ ($3,1885(9)$ и $2,9083(12)$ Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров ($3,58$ Å)). Выходы атомов сурьмы из экваториальной плоскости характеризуются малыми значениями: $0,003$ Å и $0,023$ Å (в **1** и **2** соответственно). Интервалы изменения углов OSbC между экваториальными и аксиальными связями составляют $85,60(5)$ – $93,53(5)^\circ$ (**1**), $87,60(5)$ – $91,91(5)^\circ$ (**2**). Расположение арильных колец относительно экваториальной плоскости во всех молекулах пропеллерное. Двугранные углы между плоскостями арильных колец и экваториальной плоскостью $[\text{C}_3]$ составляют $38,59^\circ$, $48,49^\circ$, $67,72^\circ$ (**1**), $6,71^\circ$, $30,47^\circ$, $77,29^\circ$ (**2**). Расстояния Sb–C в молекулах **1** и **2** мало отличаются: $2,1059(15)$ – $2,1079(14)$ Å (**1**) и $2,1000(12)$ – $2,1084(11)$ Å (**2**). Аксиальные связи Sb–O в диароксиде триарилсурьмы **1** короче экваториальных и равны $2,0571(11)$ Å и $2,0679(11)$ Å, что характерно для соединений данного класса [24]; в дикарбоксилате трифенилсурьмы – длиннее ($2,1219(8)$ и $2,1543(8)$ Å).

Известно, что карбоксилатные лиганды склонны к бидентатной координации на атом металла [24]. При этом в дикарбоксилатах триарилсурьмы карбоксилатные лиганды, как правило, проявляют анизобидентатный характер связывания с высокой асимметрией координации; лишь в редких случаях два расстояния M–O близки друг другу [24]. В молекуле **2** карбоксилатные лиганды координированы асимметрично (расстояния между атомом сурьмы и атомами кислорода карбонильных групп $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляют $3,1885(9)$ и $2,9083(12)$ Å). Данные расстояния сопоставимы с аналогичными в дикарбоксилатах триарилсурьмы, содержащих электроноакцепторные группы в кислотных остатках [24].

Основными межмолекулярными взаимодействиями в кристаллах являются слабые водородные связи типа C–H \cdots F ($2,43$, $2,53$ и $2,54$ Å) в **1**; C–H \cdots F ($2,54$ Å), C–H \cdots O=C ($2,39$ и $2,64$ Å) и C–H \cdots π взаимодействиями в **2**.

Выводы

Окислением триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии пентафторфенола или пентафторбензойной кислоты в диэтиловом эфире получены *бис*(пентафторфеноксид)[*трис*(3-трифторметилфенил)сурьма] $[\text{3-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$ (**1**), *бис*(пентафторбензоато)трифенилсурьма $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$ (**2**), атомы сурьмы в которых имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Наличие внутримолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ в *бис*(пентафторбензоато)трифенилсурьме (**2**) повышает координационное число центрального атома до 7, при этом карбоксилатные лиганды проявляют анизобидентатный характер связывания с атомом металла.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A.* // Russ. Chem. Bull. Int. Chem. 2001. V. 50. P. 1291. DOI:10.1023/A:1014079428290
2. *Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176. DOI:10.1016/S0022-328X(02)02179-4
3. *Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 731. DOI:10.1016/j.jorganchem.2003.11.025
4. *Kang S.K., Ryu H.C., Hong Y.T.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2001. V. 7. P. 736. DOI: 10.1039/B007800J
5. *Yasuike S., Qin W., Sagawara Y. et al.* // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 721. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.10.163
6. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030
7. *Wang X., Qin W., Kakusawa N. et al.* // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50, No. 46. P. 6293. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.113
8. *Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
9. *Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
10. *Manouras T., Argitis P.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. N 8. P. 1593. DOI: 10.3390/nano10081593
11. *Gushchin A.V., Maleeva A.I., Vakhitov V.R. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. V. 93. N 2. P. 2. DOI: 10.1134/S1070363223020093
12. *Zhang X.-Y., Cui L.-S., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.01.039
13. *Wen L., Yin H., Wang C.* // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2009. V. E 65. P. m1442. DOI: 10.1107/S160053680904358X
14. *Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.01.003
15. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V.30. P. 465. DOI: 10.1002/aoc.3456
16. *Wen L., Yin H., Quan L. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. E64. P. m1303. DOI: 10.1107/S1600536808029656
17. *Wen L. Yin H., Wang D.L. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. E64. P. m1426. DOI: 10.1107/S1600536808032844
18. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
19. *Iftikhar T., M.K. Rauf, S. Sarwar et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
20. *Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al.* // Heteroat. Chem. 2004. V. 15. P. 32. DOI: 10.1002/hc.10208
21. *Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 476. P. 12. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.005
22. *Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491.
23. *Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036
24. *Шарутина О.К., Шарутин В.В.* Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
25. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.032
26. *Hong M., Yin H.-D., Li W.-K. et al.* // Inorgan. Chem. Comm. 2011. V. 14. P. 1616. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023

27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorgan. Chem. 2014. V. 59. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199
29. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
30. Cambridge Crystallographic Data Center. 2024. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
31. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.1134/S1070328420100012
32. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
33. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17. № 3. С. 27. DOI: 10.14529/chem250301
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 481. DOI: 10.7868/S0044457X14040217
35. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 9. С. 1516. DOI: 10.1134/S1070363214090199
36. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
37. Hübschle C. B., Sheldrick G. M. and Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202

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

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Сенчуриин Владислав Станиславович – доктор химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senvl@rambler.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

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

*Статья поступила в редакцию 11 декабря 2025 г.
The article was submitted 11 December 2025.*

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: 454080, г. Челябинск, ул. С. Кривой, 79, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 2.

Адрес издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 18, № 1
2026

16+

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 26.01.2026. Дата выхода в свет 04.02.2026. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 2/4. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.