

ВЕСТНИК



**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2026
Т. 18, № 2**

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

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

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

Гущин А.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Поддельский А.И., д.х.н., проф.
(Н. Новгород);
Русинов В.Л., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
(Екатеринбург);
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. 2

“CHEMISTRY”

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

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

South Ural State University

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

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

Editorial board

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

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

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

Editorial Council

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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. Синтез, строение и возможности применения органических соединений висмута (обзор 2021–2025)	5
АРТЕМЬЕВА Е.В., ШАРУТИНА О.К., ШАРУТИН В.В. Синтез и строение 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионато-тетрафенилсурьмы	38
ШАРУТИН В.В., СЛЕПУХИН П.А., ШЕВЧЕНКО Д.П., ШАРУТИНА О.К. Синтез и особенности строения комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PEt}_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$, $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$	44
ШАРУТИН В.В., СЛЕПУХИН П.А. Строение бромидов бромпропилтрифенилфосфония и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония	54
СЕНЧУРИН В.С., ШАРУТИН В.В., КРОШНИНА В.В. <i>Трис</i> (3-трифторметилфенил)сурьма. Реакции окислительного присоединения	60

Неорганическая химия

ЕФРЕМОВ А.Н., ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в молекулах диароксидов триарилсурьмы и μ_2 -оксо- <i>бис</i> [(ароксо)триарилсурьмы]	70
АБРАЖЕЕВ Р.В., КУАНЧУ НЖЕУДЖИ Н.И., ВАЛЬКОВА Д.Л., НИПРУК О.В., ЕЛИПАШЕВА Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение ионов железа, меди, никеля, хрома и цинка в водных растворах при совместном присутствии	83

Органическая химия

ГОЛОВИНА А.В. Синтез и возможности практического применения конденсированных 1,3,5-триазинов(тионов)	91
СЕМЕНЬЧЕВА Л.Л., ВАЛЕТОВА Н.Б., АЛБУДЖАМАЛ Х.А., РУМЯНЦЕВА В.О., МИТИН А.В. Особенности получения привитого сополимера метилметакрилата на тресковый коллаген в присутствии персульфата аммония	110
КУДРЯШОВА Е.А., РЫБАКОВА А.В., МАЦАК В.Е., САЙФУТДИНОВА Ю.М., МАРКИНА А.С., АЛЕКСЕЕВА А.С., ЕРЕМЕЕВА М.А., СЛОВЕЧНОВА Н.В., КОПЧУК Д.С., ЗЫРЯНОВ Г.В. Рентгеноструктурное исследование структуры металлокомплекса (<i>E</i>)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинитрила с иодидом кадмия	119
ИЛЬИНЫХ Е.С., САМОЙЛОВА Д.О. Синтез и исследование строения 2-алкенил-сульфанилбензимидазолов	127

Физическая химия

ВИХАРЕВА И.Н. Влияние молекулярной структуры эфиров азелаиновой и себаценовой кислот на реологию и термодинамику вязкого течения расплавов ПВХ	136
БУЛКИН С.А., ШАРИФУЛЛИНА Л.Р. Влияние точки нулевого заряда и поверхностной функциональности на кинетику и емкость адсорбции пиклорама на углеродных сорбентах различного происхождения	150

Экология

ЛЫЧКИН Г.В., ШАРАПОВА И.Т., ТУРЫШЕВ И.М., РАКОВА О.В., КРУПНОВА Т.Г. Разработка бумажного колориметрического сенсора для определения формальдегида в воздухе помещений на основе реакции с фуксином в кислой среде	161
РАКОВА О.В., КРУПНОВА Т.Г., ЕФРЕМОВ А.Н., ГАЛИМОВ Д.М., РАКОВА Д.И., ШАКИРОВ Р.З., КАРАГАЕВА К.С. Изучение потенциала улавливания углекислого газа за счёт прямой карбонизации металлургических шлаков	170

Краткие сообщения

ШАРУТИН В.В., КУДРЯШОВ М.В., СОМОВ Н.В. Строение бромида гидроксипропилтрифенилфосфония	179
ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., КУДРЯШОВ М.В., СОМОВ Н.В. Строение 2,4-динитробензолсульфоната триэтиламмония	183

CONTENTS

ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

SHARUTIN V.V. Synthesis, structure, and application possibilities of organic bismuth compounds (2021–2025 Review)	5
ARTEM'EVA E.V., SHARUTINA O.K., SHARUTIN V.V. Synthesis and structure of 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluorohexane-2,4-dionato-tetraphenylantimony	38
SHARUTIN V.V., SLEPUKHIN P.A., SHEVCHENKO D.P., SHARUTINA O.K. Synthesis and structural features of gold complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$, $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$	44
SHARUTIN V.V., SLEPUKHIN P.A. Structure of bromopropyltriphenylphosphonium and 2-hydroxy,5-bromobenzyltriphenylphosphonium bromides.....	54
SENCURIN V.S., SHARUTIN V.V., KROSHNINA V.V. <i>Tris</i> (3-trifluoromethylphenyl)antimony. Oxidative addition reactions	60

Inorganic chemistry

EFREMOV A.N., SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Assessment of the metal atom coordination sphere occupation degree in the molecules of triarylantimony diaroxydes and $\mu_2\text{-oxo-bis}[(\text{aroxo})\text{triarylantimony}]$	70
ABRAZHEEV R.V., KOUANTCHOU NJEUDJI N.I., VALKOVA D.L., NIPRUK O.V., ELIPASHEVA E.V. X-ray fluorescence determination of iron, copper, nickel, chromium and zinc ions in aqueous solutions in mutual presence	83

Organic chemistry

GOLOVINA A.V. Synthesis and possibilities of practical application of condensed 1,3,5-triazinones(thiones)	91
SEMENYCHEVA L.L., VALETOVA N.B., ALBUJAMAL H.A., RUMYANTSEVA V.O., MITIN A.V. Features of obtaining a graft copolymer of methyl methacrylate onto cod collagen in the presence of ammonium persulfate	110
KUDRYASHOVA E.A., RYBAKOVA A.V., MATSAK V.E., SAYFUTDINOVA Yu.M., MARKINA A.S., ALEKSEEVA A.S., EREMEEVA M.A., SLOVESNOVA N.V., KOPCHUK D.S., ZYRYANOV G.V. XRD study of the structure of the metal complex (<i>E</i>)-3-(4-methoxyphenyl)-6-((phenylimino)methyl)picolinonitrile with cadmium iodide	119
IL'INYKH E.S., SAMOILOVA D.O. Synthesis and study of structure of 2-alkenylsulfanylbenzimidazoles	127

Physical chemistry

VIKHAREVA I.N. Influence of the molecular structure of azelaic and sebacic acid esters on rheology and thermodynamics of viscous flow of PVC melts	136
BULKIN S.A., SHARIFULLINA L.R. The effect of the zero charge point and surface functionality on the kinetics and adsorption capacity of picloram on carbon sorbents of various origins	150

Ecology

LYCHKIN G.V., SHARAPOVA I.T., TURYSHEV I.M., RAKOVA O.V., KRUPNOVA T.G. Development of a paper-based colorimetric sensor for determination of formaldehyde in indoor air based on the reaction with fuchsin in an acidic medium	161
RAKOVA O.V., KRUPNOVA T.G., EFREMOV E.N., GALIMOV D.M., RAKOVA D.I., SHAKIROV R.Z., KARAGAEVA K.S. Study of carbon dioxide capture potential due to direct carbonation of metallurgical slags	170

Brief reports

SHARUTIN V.V., KUDRYASHOV M.V., SOMOV N.V. Structure of hydroxybutyltriphenylphosphonium bromide	179
SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., KUDRYASHOV M.V., SOMOV N.V. Structure of 2,4-dinitrobenzene sulfonate triethylammonium	183

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья
УДК 546.87
DOI: 10.14529/chem260201

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА (обзор 2021–2025)

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования органических соединений висмута, основан на анализе литературы, опубликованной за период с 2021 по 2025 г. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам получения органических соединений висмута и приведены сведения о возможности их практического применения. Некоторые более ранние работы представлены в обзоре из-за их важности.

Ключевые слова: синтез, строение, органические соединения висмута, возможность практического применения

Для цитирования: Шарутин В.В. Синтез, строение и возможности применения органических соединений висмута (обзор 2021–2025) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 5–37. DOI: 10.14529/chem260201

Review article
DOI: 10.14529/chem260201

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND APPLICATION POSSIBILITIES OF ORGANIC BISMUTH COMPOUNDS (2021–2025 Review)

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. This review, which describes modern advances in the field of synthesis methods, structural studies, and potential practical applications of organic bismuth compounds, is based on an analysis of the literature published between 2021 and 2025. The discussion of synthesis methods focuses on the most effective approaches to obtaining organic bismuth compounds and provides information on their potential practical applications. Some earlier studies are included due to their importance.

Keywords: synthesis, structure, organic bismuth compounds, and practical applications

For citation: Sharutin V.V. Synthesis, structure, and application possibilities of organic bismuth compounds (2021–2025 Review). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):5–37. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260201

Введение

С момента открытия в 1975 г. возможности использования органических соединений висмута в тонком органическом синтезе [1], число публикаций, посвященных разработке методов син-

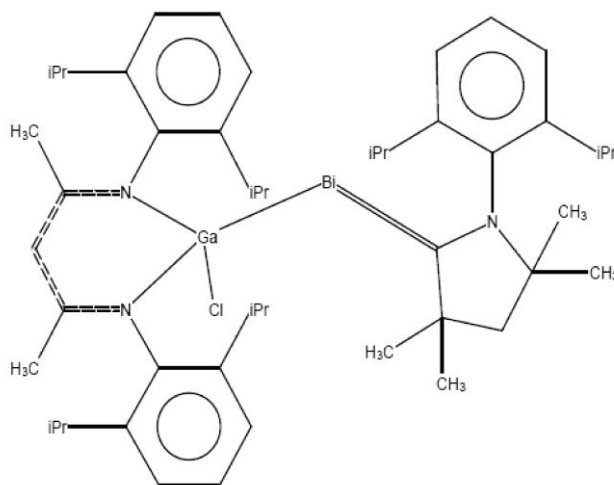
© Шарутин В.В., 2026.

теза, исследованию реакционной способности и особенностей строения висмуторганических производных, значительно возросло. Атом висмута в своих органических соединениях может быть непосредственно связан с 1, 2, 3, 4, 5 или 6 органическими радикалами. Разнообразие типов висмуторганических соединений привело к значительному расширению исследований в этой области, наблюдаемому за последние годы [2–4]. Непосредственным поводом для этого были попытки найти для висмуторганических соединений возможности их более широкого использования в химии и медицине. Ключевое положение в химии органических производных висмута занимают соединения R_3Bi , среди которых подавляющая часть – арильные производные. Из них могут быть получены многочисленные соединения висмута несимметричного строения ($RBiX_2$ и R_2BiX) и производные пентавалентного висмута.

Арильные соединения висмута, содержащих одну связь Bi–C

Число органических соединений висмута, содержащих одну связь Bi–C, достаточно мало и касается только их арильных производных, что связано с координацией потенциальных координирующих центров в арильном лиганде с центральным атомом металла и стерическими эффектами, вызванными присутствием замещенного арильного лиганда в координационной сфере центрального атома, однако строение и свойства указанных производных несомненно интересны, что проявляется в изучении способов их синтеза и возможности использования в различных областях химии.

Получение стабильных радикалов тяжелых элементов основных групп представляет собой сложную задачу. Хотя для стабилизации таких нечетноэлектронных частиц разработано несколько стратегий, количество более тяжелых радикалов с центром в пниктогене ограничено. В работе [5] сообщается о синтезе двухкоординированных радикальных катионов с центром в пниктогене $[(MecAAC)BiGa(Cl)L][B(C_6F_5)_4]$ ($MecAAC = [H_2C(CMe)_2NDipp]C$; $Dipp = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$; $L = HC[C(Me)NDipp]_2$), синтезированных путем одноэлектронного окисления $L(Cl)Ga$ -замещенных пниктинидена $(MecAAC)BiGa(Cl)L$, который был охарактеризован с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а квантово-химические расчеты подтверждают его описание как карбен-координированного радикального катиона с центром в пниктогене.

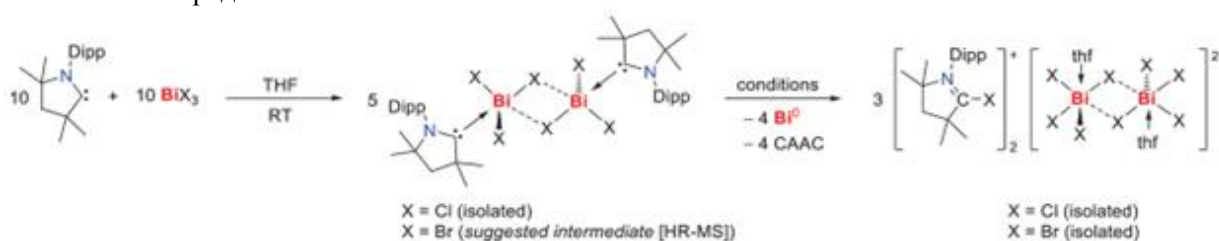


Низкая термическая стабильность соединения позволяет получать металлоидные кластеры висмута, как показано образованием $[\{LGa(Cl)\}_3Bi_6][B(C_6F_5)_4]$.

Превращение диамида висмута $ArDippBi(NMe_2)_2$ ($ArDipp=C_6H_3-2,6-Dipp_2$) с Ph_2SnH_2 в качестве восстановителя позволило получить низковалентный димер $ArDippBi=BiArDipp$, при этом в ходе реакции образуются легко удаляемые побочные продукты (водород, амин и *цикло*- $Ph_{12}Sn_6$). При превращении $TbbSnH_3$ {реакция $Tbb=C_6H_2-2,6-(CH(SiMe_3)_2)_2-4-tBu$ } с $Bi(NEt_2)_3$ миграция лиганда привела к выделению $TbbBi=BiTbb$ [6]. Примечательно, что описанный здесь новый неорганический способ позволяет получать и выделять тяжелый дипниктен без образования неорганических солей. Все соединения с низкой степенью окисления были выделены и охарактеризо-

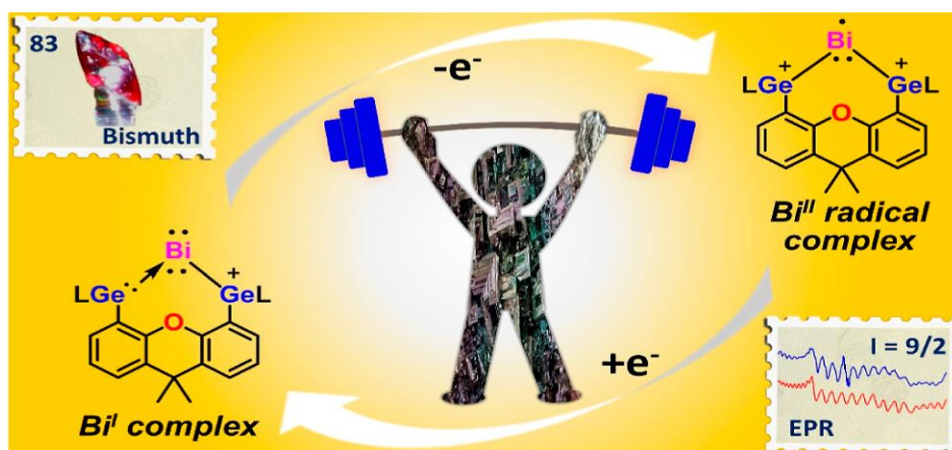
ваны с использованием современных методов, а именно: рентгеновской кристаллографии, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии.

Циклические (алкильные) (амино) карбены (СААС) являются ключевыми соединениями на пути к множеству беспрецедентных низковалентных и радикальных комплексов переходных металлов и элементов основных групп. Однако для *p*-блочных элементов шестого периода низколеучие и радикальные комплексы СААС крайне редки, и даже простые аддукты с СААС труднодоступны. В работе [7] описан первый аддукт СААС с тригалогенидом висмута, $[\text{BiCl}_3 \cdot (\text{Me}_2\text{CAAC})]$ (1), который ранее был только спектроскопически охарактеризован и его бромидный аналог, которые образуют интенсивно окрашенные растворы в тетрагидрофуране и подвергаются формальному переносу ионов Cl^+ или Br^+ от атома Bi к атому углерода с получением комплексных катионов $[\text{CAAC-X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). EPR-спектроскопический мониторинг реакции указывает на жизнеспособность радикальных процессов и предполагает участие в ней α -аминильных радикалов.



Выявлены легкодоступные радикальные пути через молекулярные комплексы, которые протекают в отсутствие внешних восстанавливающих агентов, как ключевой фактор на пути использования полного потенциала карбеновых лигандов в химии элементов *p*-блока шестого ряда.

Образование изолируемых одноатомных висмутсодержащих комплексов и радикалов является сложной задачей из-за выраженной восстановительной природы металлического висмута. В работе [8] описан синтез стабильного биокатионного комплекса с бис(иминофосфонамидо-гермиленовым)ксантеновым лигандом $[(\text{P})\text{GeII}(\text{Xant})\text{GeII}(\text{P}) = \text{Ph}_2\text{P}(\text{NtBu})_2\text{GeII}(\text{Xant})\text{GeII}(\text{NtBu})_2\text{PPh}_2]$, $\text{Xant} = 9,9$ -диметил-ксантен-4,5-диил], полученный двухэлектронным восстановлением катионного комплекса-предшественника кобальтоценом в мольном соотношении 1:2. Примечательно, что из-за окислительно-восстановительного характера гермиленовых фрагментов положительный заряд катиона мигрирует к одному из атомов Ge в бис(гермиленовом) лиганде, образуя гермилен.

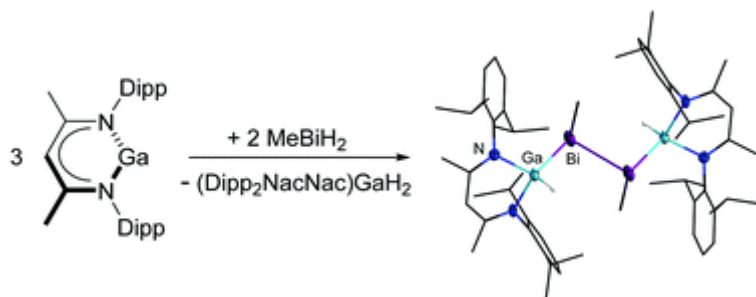


Комплекс Bi^{I} вследствие делокализация положительного заряда в лиганде приводит к гораздо более высокой стабильности катиона Bi^{II} по сравнению с изоэлектронным двухкоординатным аналогом Bi^{I} . Согласно данным спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), неспаренный электрон преимущественно находится на атоме Bi^{II} .

В работе [9] сообщается о синтезе катионов висмута, которые были синтезированы путем выделения галогенидов из $(\text{CDC})\text{BiBr}_3$ и $[(\text{pyCDC})\text{BiBr}_2][\text{Br}]$ ($\text{CDC} =$ карбодикарбен; $\text{py} =$ пири-

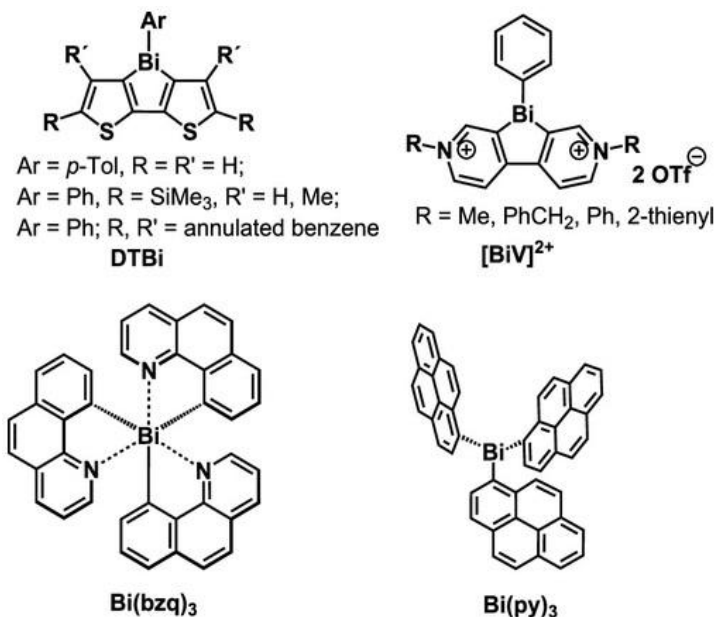
дил). В результате взаимодействия $(\text{CDC})\text{SbBr}_3$ (1) с одним или двумя эквивалентами AgNTf_2 ($\text{NTf}_2 = \text{бис(трифторметансульфонил)имида}$) или AgSbF_6 образуются моно- и дикислоты стибаалкена в форме $[(\text{CDC})\text{SbBr}_{3-n}][\text{A}]_n$ (2–4; $n = 1, 2$; $\text{A} = \text{NTf}_2$ или SbF_6) и подобные комплексы висмута. Ситуация с образованием связей в этих комплексах выясняется с помощью анализа электронной плотности и энергетического разложения в сочетании с теорией естественной орбитали для химической валентности. В каждом комплексе существует взаимодействие двойной связи CDC-Bi , состоящее из сильной σ -связи и более слабой π -связи, при этом π -связь укрепляется с увеличением катионного заряда в комплексе. Из приведенных в работе данных можно предположить, что эти катионы являются суперкислотами Льюиса.

Описан синтез двух новых диметилдитиокарбаматов органовисмута ($(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)\text{Bi}(\text{Cl})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$, $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$) и было исследовано их потенциальное использование в качестве предшественников источника для получения сульфида висмута Bi_2S_3 [10]. Последний комплекс при $220\text{--}320^\circ\text{C}$ разлагается до Bi_2S_3 , в то время как в первом случае также имеет место процессы перераспределения лигандов. $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}$ ($\text{Dipp}_2\text{NacNac} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\}_2$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) использовали в качестве реагента для улавливания нестабильных соединений tBuSbH_2 и MeBiH_2 с получением $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaH}(\text{SbHtBu})$ и $\{(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaH}(\text{BiMe})\}_2$ [11].



Кроме того, его реакции с рядом алкилированных или арилированных дихлорбизмутенов приводили либо к образованию мостиковых соединений, либо к образованию дибизмутана.

В работе [12] сообщается о синтезе и фотофизических свойствах четырех новых модифицированных красителями (NCN) комплексов Bi с двумя меркаптокумариновыми или меркаптопиреновыми лигандами.

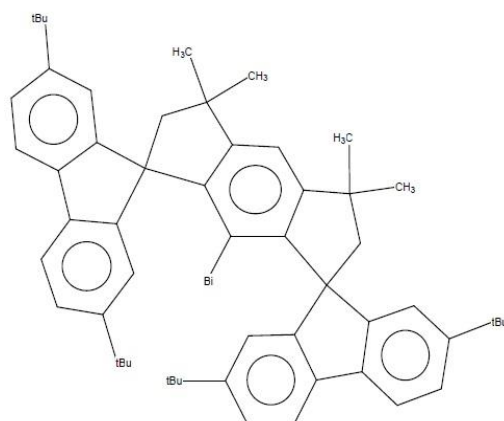


Их фотофизические свойства были исследованы с помощью УФ/vis спектроскопии, фотолюминесцентных (PL) исследований и зависящих от времени расчетов функциональной теории плотности (TD-DFT). Кристаллические и порошкообразные образцы демонстрируют межмолекулярную ассоциацию через π -штабелирование. Расчеты TD-DFT на димерах модели и тетрамере

подтверждают идею межсистемного пересечения, вызванного агрегацией (AI-ISC), в качестве основной причины этого поведения.

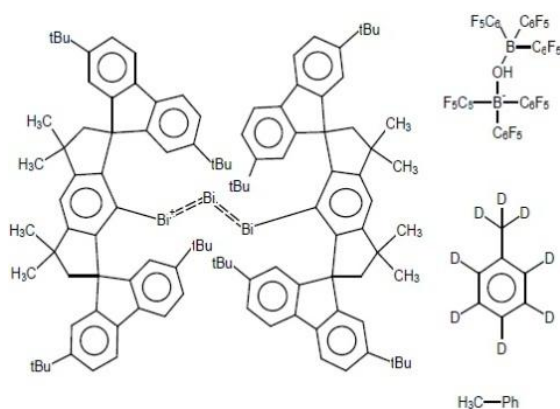
В исследовании [13] изучаются два типа N,C,N-хелатированных производных висмута [2-(RNHCH₂)-6-(RN=CH)C₆H₃]Bi и [2,6-(RN=CH)₂C₆H₃]Bi, которые получали восстановлением соответствующих предшественников [2,6-(RN=CH)₂C₆H₃]BiCl₂ (R = *t*-Bu, Ad или Dipp) с помощью K₂S₈. Строение комплексов доказано РСА, УФ-видимой спектроскопией и измерениями циклической вольтамперометрии.

Сильное спин-орбитальное взаимодействие (СОК) является неотъемлемым свойством тяжелых элементов, непосредственно влияющим на электронную структуру соединений. В работе [14] сообщается о синтезе и характеристиках монокоординационного висмутинидена, содержащего жесткий и громоздкий лиганд.



Все магнитные измерения [сверхпроводящий квантовый интерферометр (СКВИД), ядерный магнитный резонанс (ЯМР)] указывают на диамагнитное соединение. Однако многоконфигурационные квантово-химические расчеты предсказывают, что основное состояние соединения определяется (76 %) спиновым триплетом. Кажущаяся диамагнетичность объясняется чрезвычайно большим положительным расщеплением в нулевом поле, вызванным СОК, более чем на 4500 волновых чисел, что оставляет магнитный подуровень $MS = 0$ термически изолированным в электронном основном состоянии.

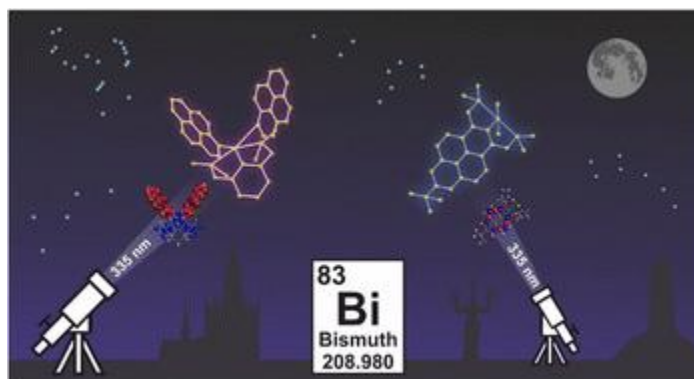
Химия низковалентных соединений висмута открыла новые концепции в катализе и уникальные фундаментальные принципы электронной структуры. В работе [15] описывается синтез и характеристики восстановленной соли висмута, имеющей катионное ядро, основанное на трех смежных центрах Bi(I). Трехатомное ядро на основе висмута демонстрирует электронную конфигурацию, имитирующую каноническое описание архетипичного углеродсодержащего π -аллильного катиона.



Структурный, спектроскопический и теоретический анализы подтверждают уникальную π -делокализацию между сильно размытыми *br*-орбиталями висмута, что приводит к ситуации связывания, в которой три атома висмута соединены двумя связями, формально обладающими порядком связи 1,5 каждая. Эта электронная ситуация определяет данный комплекс как самый тя-

желтый и стабильный π -аллильный катион периодической таблицы. Кроме того, показано, что синтезированный комплекс способен выступать в качестве синтона для переноса катиона Bi(I) с целью образования других низковалентных комплексов органического висмута.

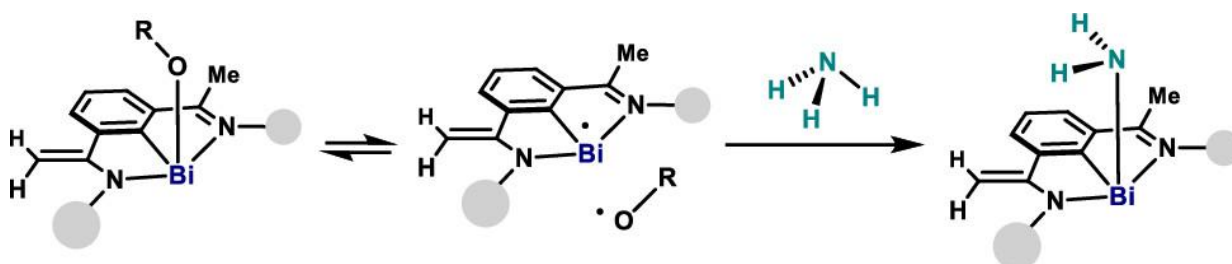
В работе [16] представлен синтез, характеристики и фотофизические свойства двух модифицированных пиреном (NCN) клещевых комплексов висмута, где пиренильные остатки либо являются частью циклометаллирующего клещевого лиганда, либо связаны в качестве монодентатных лигандов с ионом Bi(III) .



Оба комплекса обладают двойной эмиссией при 77 К. Для второго комплекса пиренильная фосфоресценция сохраняется при комнатной температуре в дегазированном CH_2Cl_2 , хотя и с уменьшенной интенсивностью, что делает этот комплекс одним из немногих комплексов висмута, проявляющих это свойство.

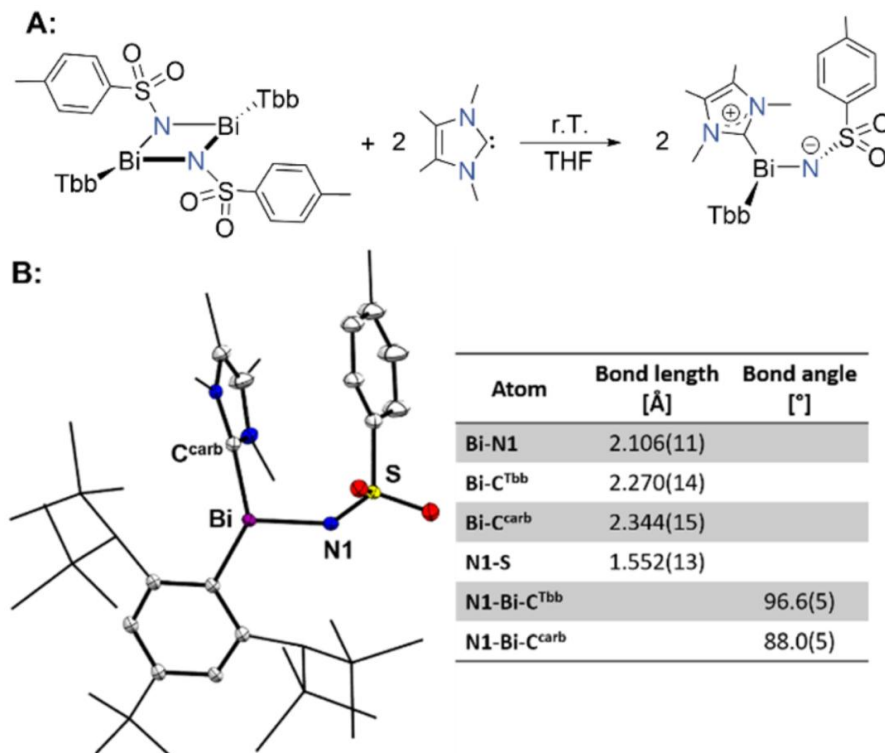
В работе [17] представлен успешный синтез двух новых одномерных (1D) висмутовых гетероциклических сульфгидрильных координационных полимеров (КП), Bi-DMTD и Bi-HPTT , с помощью сольвотермического подхода с использованием трифенилвисмута в качестве исходного соединения и 2,5-дитиобис(1,3-тиазола) (DMTD) и 2-меркапто-4-(4-пиридил)тиазола (HPTT) в качестве лигандов. Экспериментальные данные показывают, что оба комплекса обладают четко выраженными кристаллическими структурами, сильным поглощением видимого света и высокой фотокаталитической активностью. Bi-DMTD демонстрирует превосходную эффективность в разложении родамина В (RhB), достигая 99,8 % разложения за 60 мин, превосходя Bi-HPTT . Дальнейшие исследования гашения радикалов и стабильности циклов подтвердили надежные фотокаталитические свойства Bi-DMTD , обусловленные усилением поглощения видимого света за счет связей Bi-S и облегчением разделения носителей заряда посредством межцепочечных π - π взаимодействий. Кроме того, благоприятная ширина запрещенной зоны Bi-DMTD поддерживает множественные пути разложения, повышая его каталитическую эффективность. Эти результаты расширяют структурное разнообразие Bi-CP и предоставляют новые возможности для разработки эффективных и стабильных фотокатализаторов.

Разработка нетрадиционных стратегий активации аммиака и воды имеет первостепенное значение для развития устойчивых химических стратегий. В работе [18] представлен синтез и характеристики радикального равновесного комплекса на основе комплекса висмута, обладающего чрезвычайно слабой связью Bi-O , что позволяет *in situ* генерировать реакционноспособные частицы Bi(II) , которые взаимодействуют с различными аминами и спиртами и оказывают беспрецедентное воздействие на связь X-H . В результате радикальная активация различных связей N-H и O-H , включая аммиак и воду, происходит за секунды при комнатной температуре, образуя хорошо определенные амидные и алкоксикомплексы Bi(III) .



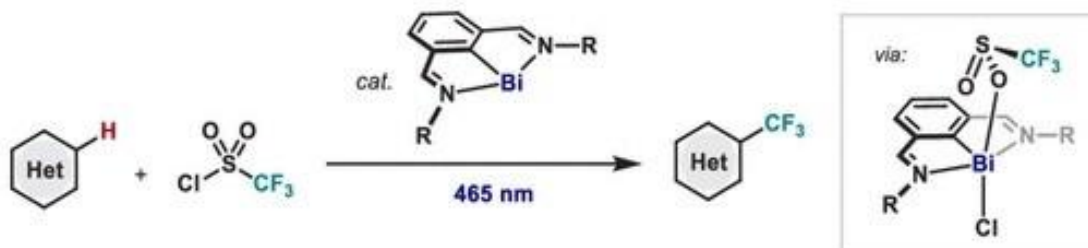
Более того, образующиеся комплексы Bi(III)–N участвуют в уникальной схеме реакционной способности с триадой источников H⁺, H[•] и H⁻, тем самым предоставляя альтернативные пути для химии элементов основных групп.

Показано, при приливании тетрагидрофурана к смеси указанных ниже твердых веществ наблюдалось образование бледно-желтых кристаллов продукта присоединения [19].



¹H ЯМР-анализ аликвоты реакционной смеси подтвердил полное расходование исходных материалов и селективное образование нового продукта в виде аморфного бежевого твердого вещества с выходом 78 %, которое было охарактеризовано с помощью элементного анализа, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа монокристалла. Данные PCA подтвердили его идентичность как мономера и может рассматриваться как редкий пример иминовисмутана, для которого характерны следующие ключевые структурные особенности: (1) *транс*-изогнутое гетеродипниктеновое ядро с лигандами (Tbb и Ts), принимающими антиперипланарное расположение, о чем свидетельствует угол кручения (СТbb–Bi–N–S = –168,6(7)°), (2) тригонально-пирамидальный координированный центр Bi (S;Bi = 283°) и (3) карбен, связанный с центром Bi (Bi–C^{carb} = 2,344 (15) Å), ориентированный ортогонально плоскости СТbb–Bi–N.

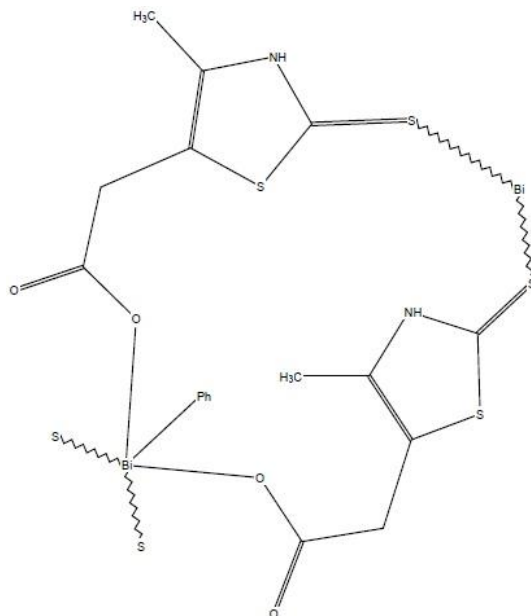
Катализируемое комплексом висмута C–H трифторметилирование (гетеро)аренов с использованием CF₃SO₂Cl под воздействием света описано в [20]. Каталитический метод позволяет напрямую функционализировать гетероциклы, содержащие различные функциональные группы.



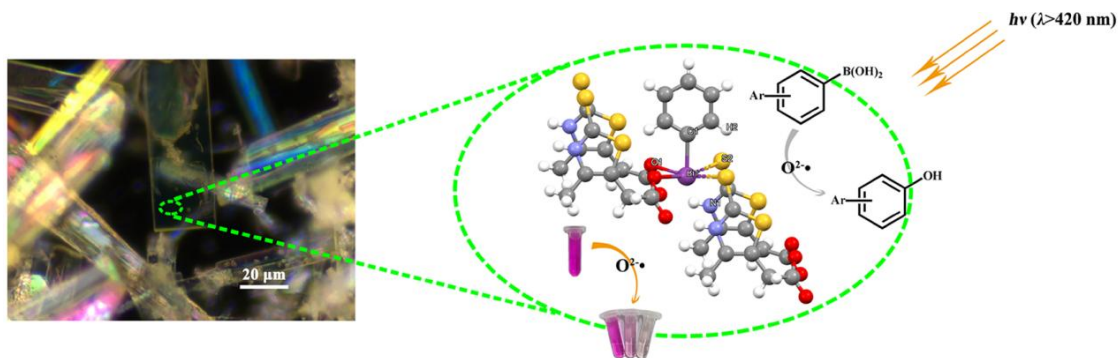
Структурные и вычислительные исследования показывают, что процесс протекает через окислительно-восстановительную реакцию с открытой электронной оболочкой у висмута. Каталитический цикл начинается с быстрого окислительного присоединения CF₃SO₂Cl к низковалентному катализатору Bi(I), за которым следует индуцированный светом гомолитический раз-

рыв связи Bi(III)–O с образованием трифторметильного радикала при выделении SO₂, и завершается переносом атома водорода к промежуточному радикалу Bi(II).

В работе [21] описан синтез висмуторганического каркаса (МОК) на основе висмута (Bi-ММТАА) с 2-меркапто-4-метил-5-тиазолуксусной кислотой (ММТАА) в качестве органического лиганда.

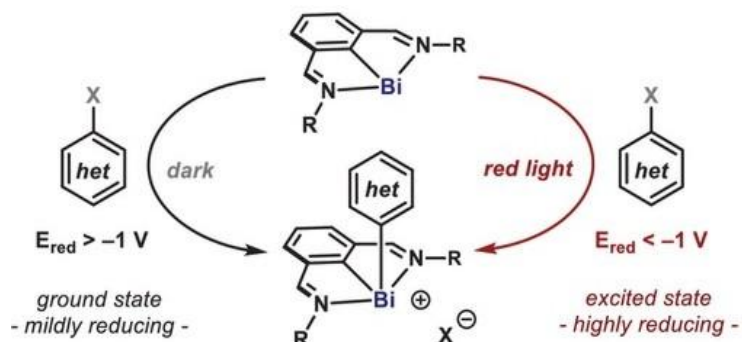


Кристаллическая структура Bi-ММТАА была определена методом рентгеновской дифракции на монокристалле. Теоретические расчеты показывают, что Bi-ММТАА является полупроводником *p*-типа, и электроны могут делокализоваться через π -сопряжение при возбуждении фотоном с энергией выше ширины запрещенной зоны Bi-ММТАА, что способствует разделению и переносу заряда. Фотоэлектрические свойства указывают на то, что свободные электроны могут образовываться на поверхности Bi-ММТАА под воздействием света.



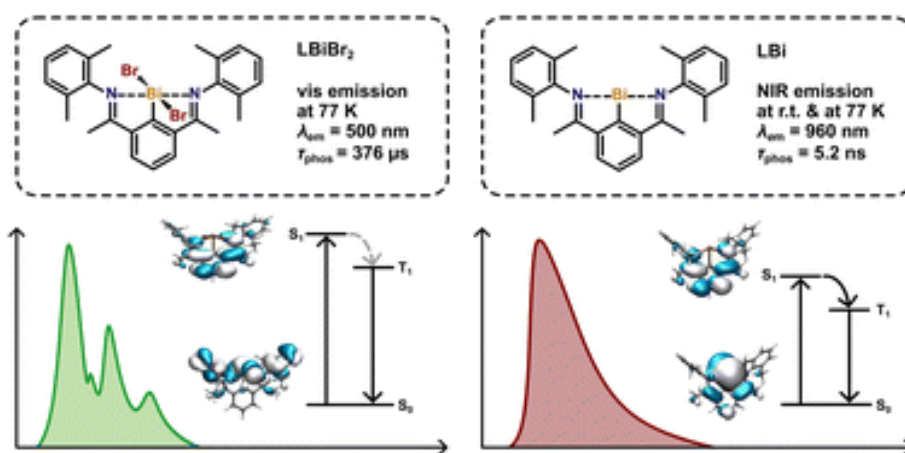
Результаты фотокаталитических исследований показывают, что Bi-ММТАА может обесцвечивать родамин В (RhB) и окислять фенолборную кислоту до фенола под воздействием видимого света ($\lambda > 420$ нм), при этом супероксидные радикалы являются основными активными формами кислорода. Эти результаты обогащают семейство металлоорганических каркасов на основе висмута и могут послужить для дальнейших исследований металлоорганических каркасов на основе висмута, включая как синтез, так и потенциальные области применения.

Окислительное присоединение арильных электрофилов – это фундаментальная металлоорганическая реакция, широко применяемая в области химии переходных металлов и катализа. Однако аналогичный вариант, основанный на элементах основных групп, до сих пор остается в значительной степени недостаточно изученным. В работе [22] сообщается о способности комплекса висмута(I) подвергаться формальному окислительному присоединению с широким спектром арильных электрофилов.



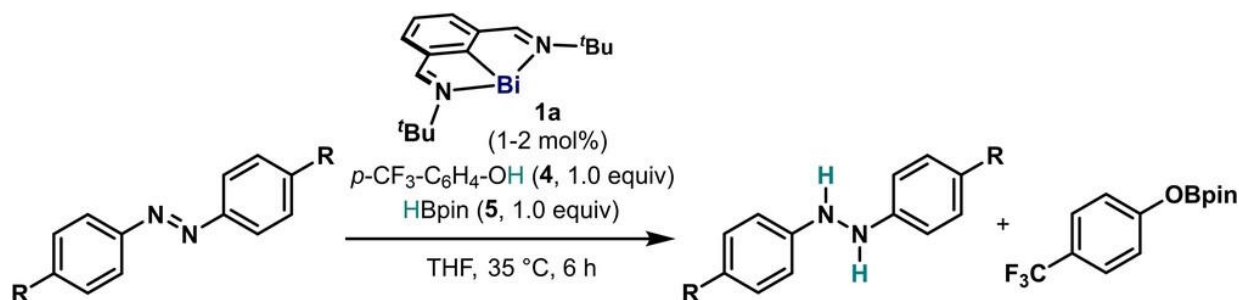
Этот процесс облегчается реакционной способностью как основного, так и возбужденного состояний N,C,N-висмутиниденов при поглощении низкоэнергетического красного света.

В работе [23] сообщается об эмиссионных свойствах двух родственных комплексов висмута, LBiBr_2 и LBI , с моноанионным 2,6-дииминофенильным N,C,N-клещевым лигандом L.



Комплекс Bi(III) фосфоресцирует при 77 K, в то время как висмутиниденовый комплекс Bi(I) представляет собой первый пример фосфоресцирующего комплекса висмута, излучающего в ближнем инфракрасном диапазоне при комнатной температуре.

В работе [24] представлены экспериментальные и вычислительные исследования о механизме катализируемого комплексом висмута переносного гидрирования азоаренов с использованием *n*-трифторметилфенола и пинаколборана в качестве источников водорода. Кинетический анализ позволил определить порядки скорости по всем компонентам в каталитической реакции и установить, что 2,6-бис[N-(*tert*-бутил)иминометил]фенилвисмут является состоянием покоя.

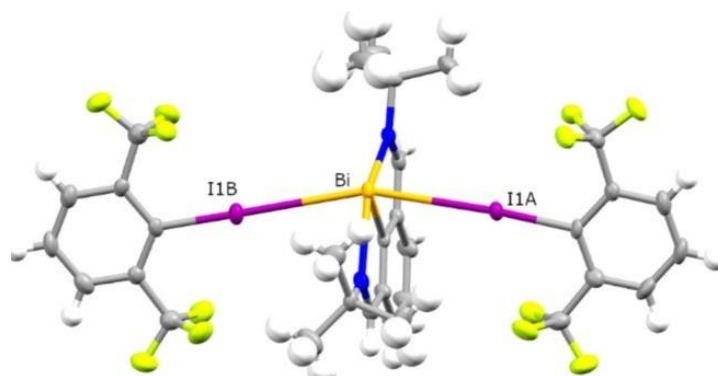


Эти исследования способствовали открытию катализатора Bi второго поколения, лимитирующее скорость переходное состояние которого имеет более низкую энергию, что приводит к каталитическому переносу водорода при более низких концентрациях катализатора и при криогенной температуре.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида *para*-толилвисмута и хлорида тетрафенилсурьмы в бензоле получен и структурно охарактеризован ионный комплекс сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [p\text{-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ [25]. Атомы сурьмы в катионах имеют искаженную тетраго-

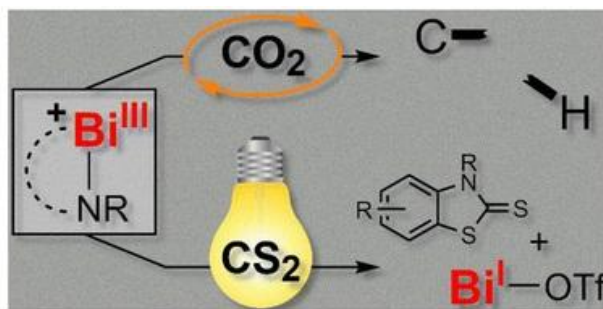
нальную координацию (углы CSbC 104,8(3)–113,2(3)°). Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,081(7)–2,098(7) Å). В centrosymmetric биядерных анионах [*p*-Tol₂Bi₂Cl₆] атомы висмута имеют слабо-искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å.

Комплексообразование зеленого висмутинидена (R₂Bi) с двумя эквивалентами высокофторированного арилоксида при низкой температуре позволило кристаллографически идентифицировать нестабильное красное соединение, которое можно рассматривать как промежуточное соединение в общем процессе окисления Bi(I) → Bi(III) [26].



Обе связи C–I ориентированы в сторону заполненной *6p*-орбитали висмута (расстояния Bi–I 3,44–3,52 Å), что приводит к удлинению связей C–I на 0,05 и 0,07 Å. Расчеты методом теории функционала плотности (DFT) подтверждают, что центр Bi(I) действительно действует как донор электронов, образуя две прочные и направленные галогенные связи. Изменение цвета с зеленого на красный при образовании галогенной связи является следствием энергетической стабилизации неподеленной электронной пары Bi(I) за счет взаимодействия с сигма-дырками доноров галогенной связи. В целом, данное исследование представляет собой первое структурное доказательство того, что висмут, и в более общем смысле, тяжелые органоопниктогенные(I) соединения, выступают в качестве акцепторов галогенных связей.

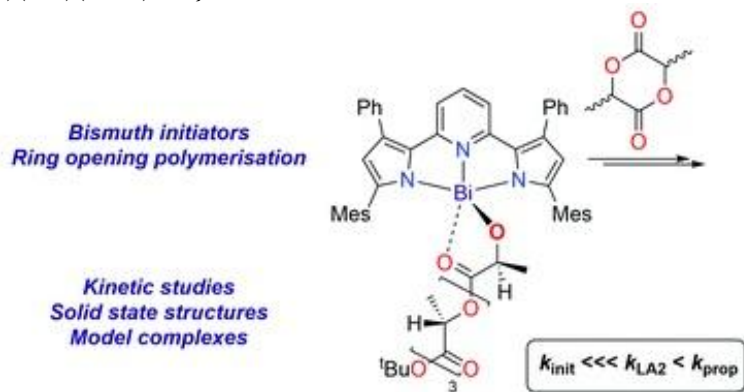
Поглощение и высвобождение малых молекул остаются сложной задачей первостепенной важности в синтетической химии. Сочетание такой активации малых молекул с последующими превращениями для получения необычных моделей реакционной способности открывает новые перспективы для этой области исследований. В работе [27] сообщается о реакциях CO₂ и CS₂ с катионными амидами висмута(III).



Поглощение CO₂ приводит к образованию изолируемых, но метастабильных соединений, которые после высвобождения CO₂ подвергаются активации СН. Эти превращения могут быть перенесены в каталитический режим, который формально соответствует CO₂-катализируемой активации СН. Продукты внедрения CS₂ термически стабильны, но подвергаются высокоселективному восстановительному элиминированию в фотохимических условиях с образованием бензотиазолетионов. Низковалентный неорганический продукт этой реакции, Bi(I)OTf, может быть захвачен, что демонстрирует первый пример светоиндуцированного переноса висмутинидена.

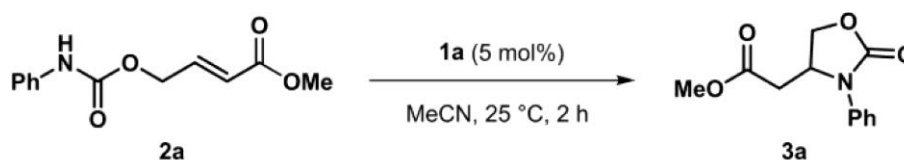
Было синтезировано и исследовано семейство пиридиндипирролидных висмутовых комплексов (Mes,PhL)MX (1–6) (M = Bi, X = O-2,6-Me-C₆H₃ = OXyl (1); M = Sb, X = OXyl (2); M = Bi,

X = O-2,6-*i*Pr-C₆H₃ = ODipp (3), O-2,6-*t*Bu-C₆H₃ = OArtBu (4), OtBu (5) и OMe₂Et = OAm (6), N(SiMe₃)₂ = N'' (7) и CH₂Ph (8)), которые можно использовать в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием кольца лактидных мономеров [28]. В качестве моделей для распространяющихся частиц (R = *t*Bu (9), Me (10), *i*Pr (11)) были приготовлены комплексы лактата висмута (Mes,PhL)Bi{OC(H)(Me)(C=O)OR}.



Первая вставка мономера лактида является лимитирующей стадией, а вторая и последующие вставки происходят быстрее ($k_{init} \ll k_{LA2} < k_{prop}$), что приводит к значительному индукционному периоду. Стерически объемный, жесткий клещевидный лиганд обеспечивает четко определенную координационную среду в центре металла и позволяет спектроскопически дифференцировать присоединение двух мономеров лактида ((Mes,PhL)Bi{OC(H)(Me)C=O}₂OX (12-X)), причем эта частица также считается истинным инициатором режима распространения с кинетикой первого порядка. Наблюдаются хорошо контролируемые кинетические данные первого порядка для полимеризации L-, D-, рацемического и *мезо*-лактида.

Показано, что N,C,N-висмутиниден способен катализировать внутримолекулярное сопряженное аминирование, приводящее к образованию циклических карбаматов с выходом 91–97 % [29].



Реакция протекает при комнатной температуре за короткое время, требуя удивительно низкой концентрации комплекса висмута(I) (0,1 мол. %) без необходимости добавления дополнительного основания Брэнстеда. Предварительные исследования механизма показывают, что реакция протекает по полярному пути, включающему сопряженное присоединение нуклеофильного висмутинидена с последующей внутримолекулярной *aza*-реакцией Михаэля.

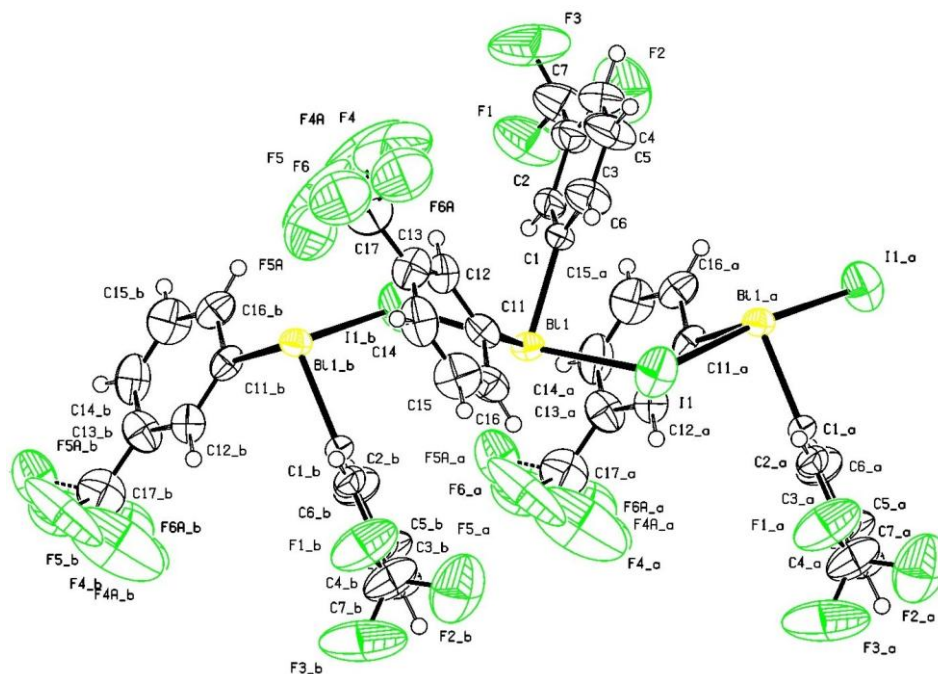
В работе [30] описан синтез ряда циклометаллированных комплексов висмута (III), несущих C,O-бидентатные лиганды, которые были охарактеризованы такими методами, как УФ-, ЯМР, HRMS и рентгеновская дифракция монокристаллов, цитотоксичность которых изучена *in vitro* против различных клеточных линий человека, включая раковые клетки толстой кишки (HCT-116), раковые клетки молочной железы (MDA-MB-231), раковые клетки легкого (A549), раковые клетки желудка (SGC-7901) и нормальные эмбриональные клетки почек (HEK-293). По сравнению с клиническим цисплатином большинство синтезированных комплексов обладали значительно более высокой степенью противоопухолевой активности и селективности, давая индекс селективности до 71,3. Исследование взаимосвязи структуры и активности показало, что противоопухолевые характеристики этих комплексов висмута(III) зависят от факторов координационной среды, окружающей металлический центр, таких как координационное число, координационная прочность связи, стереоактивность одиночной электронной пары $6s^2$. Результаты анализа двойного окрашивания аннексина V-FITC/PI показали, что зависящая от координационной среды цитотоксичность приписывается апоптозу. Вестерн-блоттинг подтвердил это предположение, о чем свидетельствует понижающий уровень Vcl-2 и активация каспазы-3. Кроме того, репрезентатив-

ные комплексы Vi1, Vi4, Vi6 и Vi8 показали относительно более низкую ингибирующую эффективность в отношении раковых клеток яичников человека (A2780), чем в отношении его *цис*-платин-устойчивых дочерних клеток (A2780/цис), таким образом демонстрируя, что такие соединения способны обходить цисплатин-индуцированную резистентность. Это исследование выявило превосходные противораковые характеристики комплексов *C,O*-координированного висмута и установило корреляцию между цитотоксической активностью и координационной химией, что обеспечивает практическую основу для углубленного проектирования и разработки химиотерапевтических средств на основе висмута.

Органические соединения висмута, содержащих две связи Vi–C

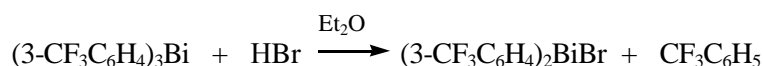
Объем информации об органических соединениях висмута, содержащих две связи Vi–C, несколько ниже, чем в предыдущем разделе, хотя число структурно охарактеризованных производных висмута этого типа достаточно велико.

Так, из данных РСА иодида *bis*[(3-трифторметил)фенил]висмута (3-CF₃C₆H₄)₂ViI, полученного из триарилвисмута и иодистоводородной кислоты, следовало, что кристаллы полимерного строения состоят из тригонально-бипирамидальных молекул Ar₂ViI, связанные между собой мостиковыми атомами иода (аксиальные углы IViI составляют 174,7°) [31].



В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (СViС 95,1(16)°) и свободная электронная пара. Длины связей Vi–C составляют 2,215(13) и 2,234(14) Å; валентные углы IViС равны 86,2(4)–92,5(4)°. Наименьшие межмолекулярные расстояния F(1)⋯F(41) (2,9(6) Å) значительно превышают сумму двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (2,7 Å).

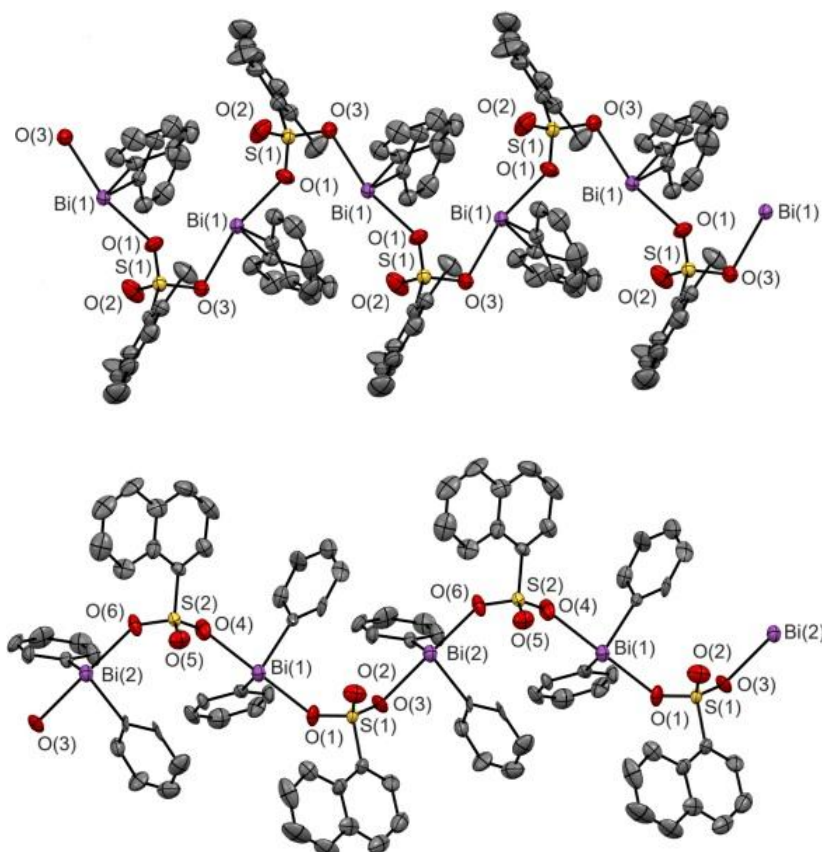
Взаимодействием (3-трифторметил)фенилмагнибромид с треххлористым висмутом в диэтиловом эфире получен *tris*[(3-трифторметил)фенил]висмут. Обработка *tris*[(3-трифторметил)фенил]висмута бромистоводородной кислотой в мягких условиях (эфир, 20 °С, 24 ч) приводит к образованию бромида *bis*[(3-трифторметил)фенил]висмута, который представляют собой координационный полимер, где тригонально-бипирамидальные молекулы Ar₂ViBr связаны между собой мостиковыми атомами брома формируя 1D полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b*. [32].



В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (СViС 95,16(13)°) и свободная электронная пара. Длины связей Vi–C составляют 2,246(4)

и 2,249(3) Å; валентные углы BiBiC равны $84,99(9)^\circ$ – $92,20(10)^\circ$. Атомы фтора не формируют водородные связи $\text{H}\cdots\text{F}$, однако наблюдается межмолекулярный контакт $\text{F}\cdots\text{Bi}$ (3,462 Å), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и висмута (3,54 Å).

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилвисмута с мезитиленсульфоновой, нафталин-1-сульфоновой, (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновой и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислотой (1:1 мольн.) в эфире синтезированы соответствующие аренсульфонаты дифенилвисмута и структурно охарактеризованы мезитиленсульфонат дифенилвисмута (1) и нафталин-1-сульфонат дифенилвисмута (2), представляющие собой координационные полимеры, в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода сульфонатных групп в аксиальных положениях (Bi-O 2,404(4), 2,500(4) для 1 и 2,398(14)–2,435(13) Å для 2) и атомами углерода фенильных заместителей в экваториальных (Bi-C 2,221(18)–2,250(18) Å) [33].

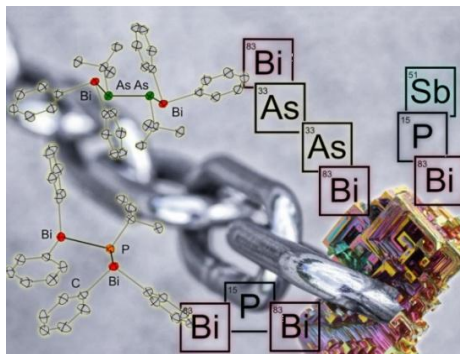


Третье положение в экваториальной плоскости занимает неподеленная электронная пара.

Взаимодействием три(*орто*-толил)висмута с дигидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил) висмута [34]. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле комплекса присутствует координационно-связанная молекула воды, причем расстояние $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$ составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи Bi-O (2,388(4) Å) в группировке $\text{Bi-OSO}_2\text{Mez}$ и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å). Атом висмута с учетом стереохимически активной роли неподеленной электронной пары – так называемого «фантом»-лиганда – имеет тригонально-бипирамидальную координацию. Угол O(1)Bi(1)O(3) равен $166,2(2)^\circ$, а углы между псевдоаксиальными атомами кислорода и *ин-со*-атомами углерода фенильных заместителей варьируют от $82,2(2)$ до $91,4(2)^\circ$. Длины связей Bi-C в пределах экспериментальной погрешности одинаковы [2,223(7) и 2,227(7) Å], а расстояния Bi-O заметно различаются [2,400(5) и 2,424(5) Å]. Длины связей S-O(3) [1,461(5) Å] и S-O(1) [1,476(5) Å] в цепочке атомов неравноценны: более короткой связи Bi-O соответствует более длинная связь S-O . Расстояние S-O(2) существенно короче (1,431 Å) из-за более высокой кратности данной связи. Различные значения длин связей Bi-O и S-O свидетельствуют о том,

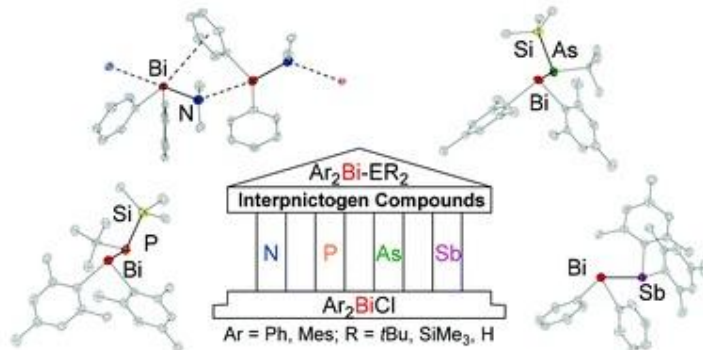
что бидентатный аренсульфонатный лиганд координируется на атоме висмута несимметрично. Более короткая связь $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ имеет ковалентный характер, а другая связь $\text{Bi}(1)\text{--O}(3)$ образуется по донорно-акцепторному механизму и является координационной. Можно предположить, что близкое к линейному расположение атомов $\text{O}(1)\text{--Bi}(1)\text{--O}(3)$ благоприятно для гиперконъюгационного стереоэлектронного взаимодействия неподеленной электронной пары атома $\text{O}(3)$ с разрыхляющей орбиталью связи $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ ($n\text{--}\sigma^*$ -взаимодействие), которое и приводит к заметному удлинению связи $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов Bi и O (2,31 Å) и образованию трехцентровой связи $=\text{O}(3)\text{--}\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$.

Синтезированы и исследованы трех- и четырехчленные цепи различного состава из висмута и других элементов 15-й группы и исследована их реакционная способность [35].



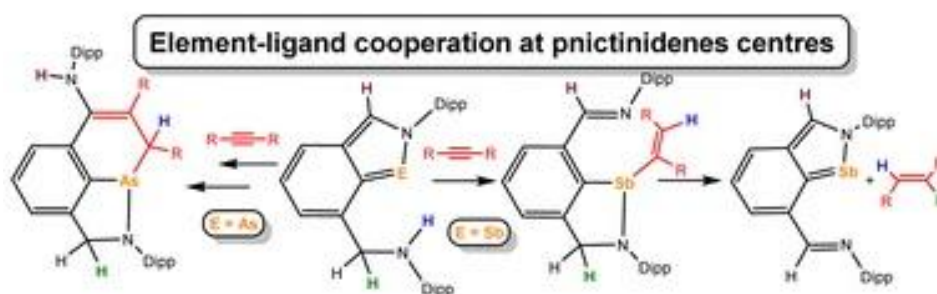
Показано, например, что цепь Bi--P--Bi может быть разорвана карбеном. В этой реакции среднее звено цепи переносится в виде фосфинида к карбену.

Из соответствующих диарилгалогенидных висмутанов были получены многочисленные интерпниктогенные соединения с ковалентными одинарными связями между диарилвисмутовым фрагментом и всеми более легкими пниктогенами [36].



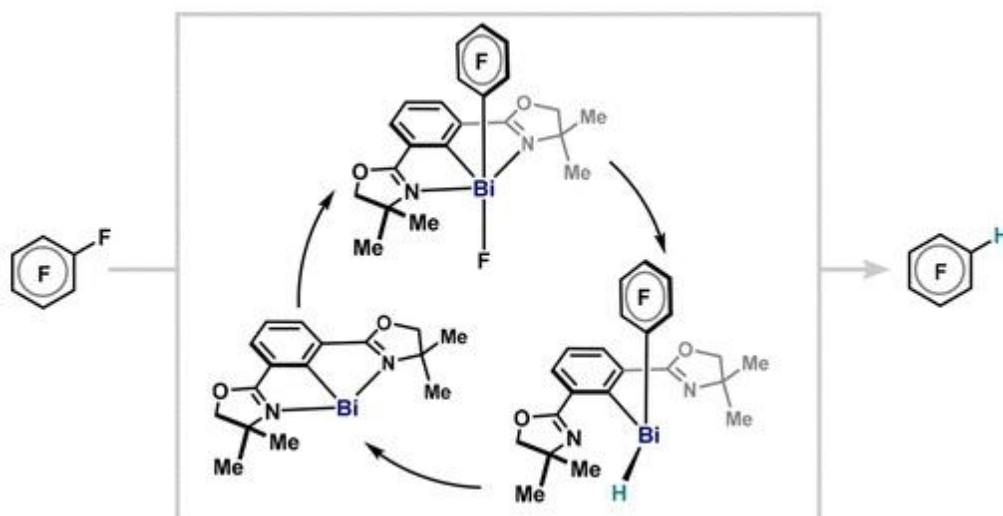
Аминовисмутаны $\text{Ph}_2\text{BiNMe}_2$ (1) и $\text{Mes}_2\text{BiNMe}_2$ (2) (Mes = 2,4,6-триметилфенил-) были получены с помощью реакции метатезиса солей, а соединение 2 успешно прореагировало с tBuNH_2 в реакции конденсации с образованием $\text{Mes}_2\text{BiNHtBu}$ (3). Фосфаны висмутанила $\text{Ar}_2\text{BiPtBu}_2$ (Ar = Ph: 4 и Ar = Mes: 5) и арсаны $\text{Ar}_2\text{BiAstBu}_2$ (Ar = Ph: 8 и Ar = Mes: 9) также были получены с помощью метатезиса солей. В результате реакции отщепления триметилсилилгалогенида диарилгалогенидовисмутанов и $\text{EtBu}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = P и As) были получены висмутанилфосфаны $\text{Ar}_2\text{BiPtBu}(\text{SiMe}_3)$ (Ar = Ph: 6; Ar = Mes: 7) и арсаны $\text{Ar}_2\text{BiAstBu}(\text{SiMe}_3)$ (Ar = Ph: 10; Ar = Mes: 11). Висмутанилстибаны были получены в результате реакции конденсации Mes_2SbH с 1 или 2 соответственно. Соединение $\text{Ph}_2\text{BiSbMes}_2$ (12), имеющее различные заместители у атомов висмута и сурьмы, было выделено и полностью охарактеризовано. В отличие от этого, выделение $\text{Mes}_2\text{BiSbMes}_2$ (13) оказалось невозможным из-за динамического равновесия с Mes_4Bi_2 и Mes_4Sb_2 , которое было исследовано с помощью низкотемпературной ^1H -ЯМР-спектроскопии в растворе. Выделенные соединения с одинарной связью между висмутом и тяжелыми пниктогенами мышьяком и сурьмой являются редкими примерами такого рода. Все выделенные соединения (1–12) были охарактеризованы с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Описана реакционная способность двух типов соединений, координированных N,C,N-клетчевыми лигандами органопниктогенов(I), а именно [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]E (1-E, где E = As, Sb, Bi; Dipp = 2,6-iPrC₆H₃) и [2-(DippN=CH)-6-(DippNHCH₂)C₆H₃]E (6-E, где E = As или Sb), по отношению к электронодефицитному алкину, а именно диметилацетилендикарбоксилату (DMAD) [37]. Все реакции представляют собой примеры взаимодействия элемента и лиганда (ELC). На первом этапе все соединения реагируют посредством деароматизации скрытого гетеропниктольного кольца, образуя редкие примеры гетеро-Дильса-Альдера (DA) аддуктов. Затем эти соединения превращаются в 1-арсанафталины посредством миграции водорода, восстанавливая при этом ароматическую 10π-электронную систему. Более того, в случае бис(имино)производных 1-E нагревание аддуктов Дильса-Альдера в пиридине приводило к гидрированию тройной связи ДМАД с одновременным восстановлением одновалентного пниктиниденового центра, который, в свою очередь, способен активировать вторую молекулу ДМАД.



В отличие от этого, нагревание в пиридине несимметричного производного 6-As приводило к образованию бициклического соединения трехвалентного мышьяка в результате атаки боковой вторичной NH-группы на арса-гетероциклическую систему. Для 6-Sb с помощью ЯМР-спектроскопии наблюдалось замечательное стехиометрическое гидрирование молекулы ДМАД, включающее восстановительное элиминирование диметилфумарата на заключительном этапе последовательности реакций. В целом, исследование сопровождается теоретическим обзором, описывающим основные термодинамические параметры описанных реакций и объясняющим пути реакций, наблюдаемые в экспериментах.

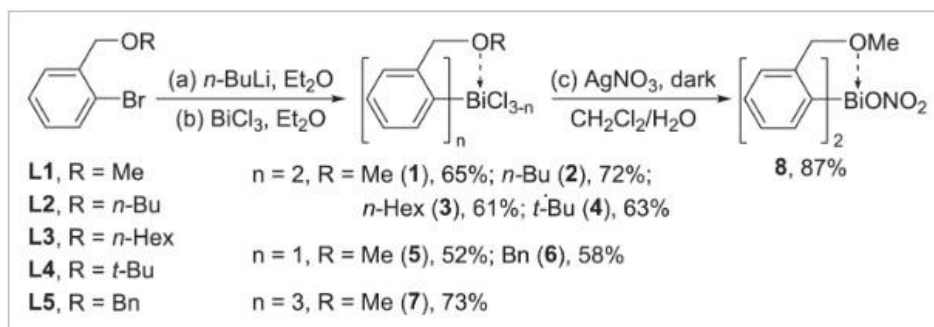
В работе [38] описана реакция гидродефторирования полифтораренов, катализируемая висмутинидами Phebox-Bi(I) и OMe-Phebox-Bi(I). Механистические исследования элементарных стадий подтверждают наличие окислительно-восстановительного цикла Bi(I)/Bi(III), включающего окислительное присоединение C(sp²)-F, метатезис лиганда F/H и восстановительное элиминирование C(sp²)-H.



Выделение и характеристика катионного трифлата PheboxBi(III)(4-тетрафторпиридил) демонстрируют возможность окислительного присоединения Phebox-Bi(I) к связи C(sp²)-F. Спек-

троскопические данные были получены в результате исследования образования временного гидроксида $\text{Phebox-Bi(III)(4-тетрафторпиридил)}$ в процессе катализа, который разлагается при низкой температуре, образуя соответствующую связь $\text{C(sp}^2\text{)-H}$ и одновременно регенерируя распространяющийся Phebox-Bi(I) . Этот протокол представляет собой отдельный каталитический пример, где центр основной группы выполняет три элементарных органометаллических этапа в низковалентном окислительно-восстановительном процессе.

Синтезирована серия гетероциклических комплексов органического висмута (III) на основе бидентатных C,O-координирующих лигандов в качестве антимикробных средств [39].



Антибактериальные исследования показали, что комплексы этого типа более эффективны против грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Enterococcus faecalis*), чем против грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*). Их активность особенно связана с синергизмом липофильности, геометрии и стабильности, которые зависят как от природы координирующих лигандов, так и от координационного числа в центре висмута. Для сравнения, было обнаружено, что гипервалентный диарилвисмут нитрат (8) 14-Bi-б обладает наиболее мощным ингибирующим эффектом, а также высокой степенью селективности, что дает соотношение $\text{IC}_{50}(\text{LO}_2)/\text{MIC}(\text{Staphylococcus aureus})$ до 23,08. Анализ кинетики гибели бактерий показал, что комплекс 8 обладает бактериостатическим действием при низких концентрациях, в то время как при высоких дозах проявляет значительную бактерицидную активность. Результаты экспериментов по лекарственной устойчивости показали, что комплекс 8 может ингибировать образование бактериальной биопленки и, следовательно, замедлять или предотвращать развитие лекарственной устойчивости. Кроме того, комплекс 8 также показал высокую эффективность ингибирования нескольких лекарственно-устойчивых штаммов *Staphylococcus aureus*, а значения MIC находятся в диапазоне 0,39–1,56 мкМ, что указывает на отсутствие перекрестной резистентности между этим металлоорганическим соединением и широко используемыми антибиотиками. Антибактериальные исследования показали, что комплексы этого типа более эффективны против грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Enterococcus faecalis*), чем против грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*). Их активность особенно связана с синергизмом липофильности, геометрии и стабильности, которые зависят как от природы координирующих лигандов, так и от координационного числа в центре висмута.

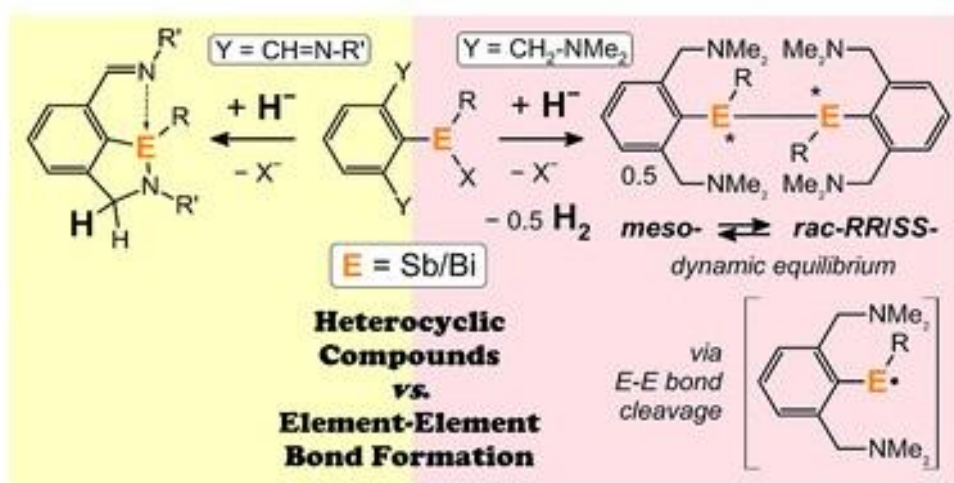
В работе [40] описан синтез серии металлоорганических тиоатов, содержащих структуру 5,6,7,12-тетрагидродибензо[с,ф][1,5]азабисмоцина или -азабисмоцина, посредством реакций кросс-сочетания соответствующих галогенидных предшественников с тиолами и дисульфидами при комнатной температуре. Первая трансформация может быть достигнута в условиях отсутствия добавок, а во второй единственной добавкой является дитиотреитол (ДТТ).

Оба метода отличаются простотой выполнения, широким спектром субстратов и хорошими выходами реакции. Противогрибковые исследования показали, что синтезированные тиоаты на основе органо-висмута(III) обладают значительно более высокой антибиотической активностью против *Candida albicans*, чем клинический флуконазол, в то время как ингибирующее действие Sb-сульфенилированных продуктов низкое или незначительное. Кроме того, был обнаружен антибиопленочный потенциал соединений, содержащих связь Bi-S.

В последние годы все более активными областями исследований стали открытие и использование катализаторов на основе элементов основных групп, которые ведут себя аналогично ком-

плексам переходных металлов (ПМ). В работе [41] описана серия кислотных комплексов висмута(III) Льюиса, которые позволяют осуществлять каталитическую аллильную $C(sp^3)$ -H функционализацию олефинов посредством механизма депротонирования с участием органометаллического комплексобразования, что приводит к образованию продуктов, содержащих новые C–C связи. Этот ранее не исследованный способ реакционной способности элементов основных групп был применен для региоселективной функционализации субстратов 1,4-диенов и аллилбензола. Экспериментальные и вычислительные исследования механизма подтверждают ключевые этапы предложенного каталитического цикла, включая образование труднодоступных комплексов Ви-олефинов и аллилвисмутовых соединений.

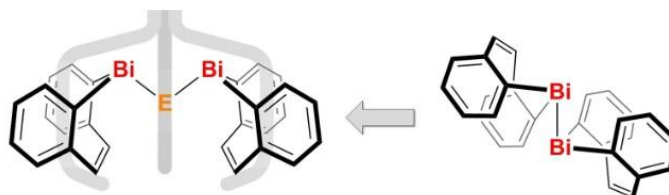
Окислительное присоединение $CF_3SO_3CH_2Si(CH_3)_3$ (NpSiOTf) к органопниктогенным(I) N,C,N-клетчевым соединениям, т. е. $[2,6-(DippN=CH)_2C_6H_3]E$ (1-E, где E = Sb, Bi; Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃), привело к образованию соединений $[2,6-(DippN=CH)_2C_6H_3]E(NpSi)(OTf)$ (2-E, где E = Sb, Bi). По аналогии, восстановление *in situ* $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]ECl_2$ (3-E, где E = Sb, Bi) с последующей обработкой NpSiOTf или MeI дало соединения $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]E(R)(X)$ (R/X = NpSi/OTf 4-E, где E = Sb, Bi; R/X = Me/I 5-Sb) [42].



Была исследована реакционная способность этих соединений по отношению к 1 экв. $K[BEt_3H]$, показавшая существенные различия в зависимости как от лигандного остова, так и от используемого пниктогена. Таким образом, в случае 2-E было достигнуто присоединение гидрида к имино-функции, что привело к образованию азапникто-гетероциклических соединений $[2-(DippNCH_2)-6-(DippN=CH)C_6H_3]E(NpSi)$ (6-E, где E = Sb, Bi). В результате той же реакции 4-Bi образовался дивисмутин $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Bi(NpSi)\}_2$ (7-Bi), но в случае 4/5-Sb аналогичные дистибины $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sb(R)\}_2$ (R = NpSi 7-Sb, Me 8-Sb) не образовались напрямую, и вместо них удалось выделить гидриды $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sb(R)H$ (R = NpSi 9-Sb, Me 10-Sb). Тем не менее, нагревание как 9-Sb, так и 10-Sb привело к активации лабильной связи Sb–H и образованию дистибинов 7/8-Sb.

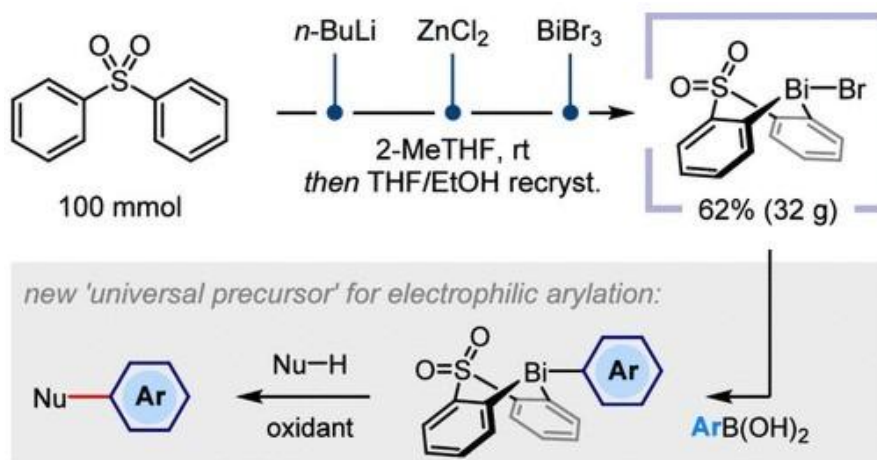
Радикальные реакции кросс-сочетания представляют собой революционный инструмент для образования связей $C(sp^3)$ -C и $C(sp^3)$ -гетероатом с помощью переходных металлов, фоторедокс-или электрохимических подходов. В работе [43] сообщается, как низковалентный комплекс висмута способен автономно подвергаться одноэлектронному окислительному присоединению с редокс-активными алкильными радикальными предшественниками, имитируя поведение переходных металлов первого ряда. Эта парадигма реакционной способности висмута приводит к образованию уникальных радикальных равновесных комплексов, которые могут быть полностью охарактеризованы в растворе и твердом состоянии. Образующиеся промежуточные соединения Ви(III)- $C(sp^3)$ демонстрируют различные закономерности реакционной способности в зависимости от α -заместителей алкильного фрагмента. Механистические исследования этой реакционной способности привели к разработке катализируемой висмутом реакции кросс-сочетания $C(sp^3)$ -N, которая протекает в мягких условиях и позволяет использовать в качестве партнеров по реакции синтетически значимые N-гетероциклы.

Бис[добензобисмепин], дивисмутан, состоящий из двух бисмепиновых фрагментов ($R_2Bi-BiR_2$), был синтезирован и полностью охарактеризован [$R_2=(C_6H_4CH)_2$]. Были исследованы реакции этого дивисмутана с дифенилдиалкогогенами, дибензоилпероксидом и элементарными халькогенами [44].



Все продукты этих реакций были выделены и полностью охарактеризованы, включая ряд соединений $R_2Bi-E-BiR_2$ ($E=O-Te$). Эти соединения содержат два олефиновых фрагмента бисмепиновых групп и атом халькогена в качестве потенциальных координационных центров. Потенциал этих соединений выступать в качестве гибридных тридентатных халькоген/олефиновых лигандов с атомами висмута в качестве структуроопределяющих элементов в основной цепи был исследован теоретическими методами с целью комплексообразования с CoI , RhI , IrI и $Ni0$, $Pd0$, $Pt0$. В данной работе применялись следующие аналитические методы: гетероядерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, рентгенодифракционный анализ монокристаллов и расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Область применения и практическая полезность электрофильного арилирования с участием комплексов висмута(V) значительно расширились благодаря недавней разработке удобных протоколов на основе модульных бисмащических реагентов. В работе [45] описывается масштабируемый синтез нового стабильного в лабораторных условиях бисмащического бромида и демонстрируется его использование в качестве «универсального прекурсора» в электрофильном арилировании.

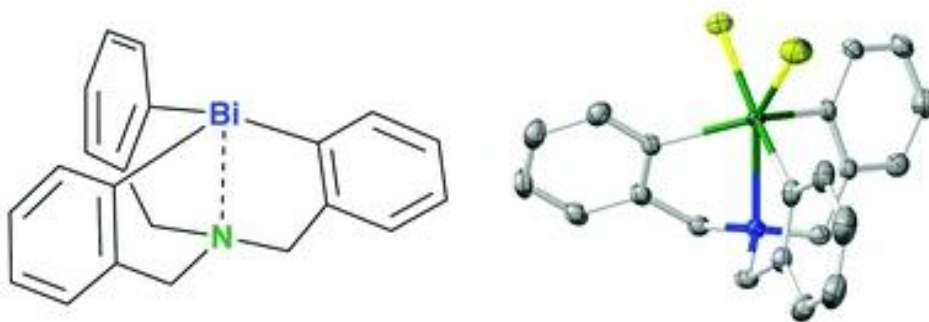


По сравнению с известными синтезами родственных бисмащических комплексов, новый протокол выигрывает от улучшенной экономии стадий и сосудов, сокращения времени производства и полного исключения криогенных температур и нежелательных растворителей (Et_2O и CH_2Cl_2). Синтез дополнен надежной процедурой очистки без хроматографического разделения, разработанной с использованием планирования экспериментов. Показано, что этот процесс обладает высокой воспроизводимостью в масштабе 100 ммоль, при этом два независимых эксперимента дали выходы выделенного материала 61 и 62 %. Предполагается, что этот эффективный метод синтеза нового предшественника бисмащического комплекса ускорит как более широкое внедрение существующих методов арилирования с участием висмута в синтетическом сообществе, так и продолжающиеся усилия по разработке новых превращений с участием висмута.

В работе [46] представлены синтез и характеристика ряда комплексов никеля, содержащих висмутосодержащий клещевой лиганд. В частности, синтез 4-координационного комплекса $Bi-Ni(II)$ позволяет исследовать влияние висмута на ион $d^8 Ni(II)$. Тригонально-бипирамидальный комплекс $(BiP_2)Ni(PPh)$ (1), обладающий анионным донором висмута, был получен путем разры-

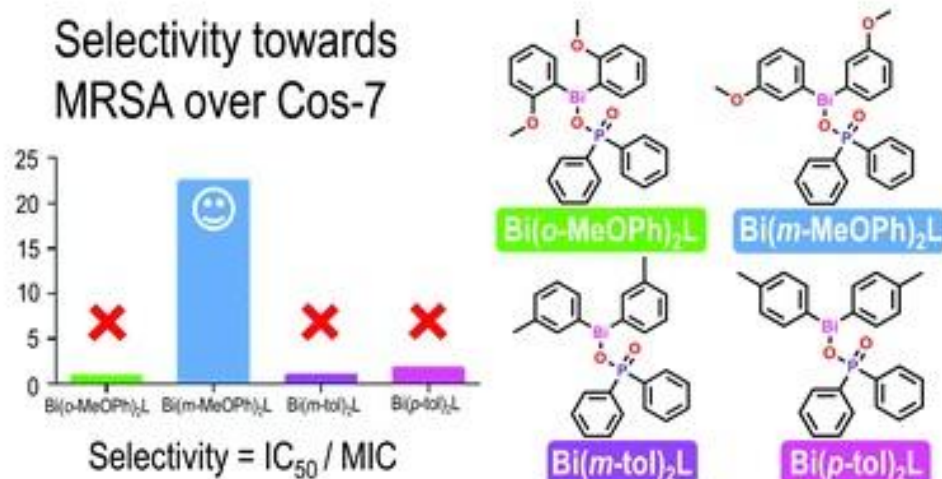
ва связи Bi-C лиганда BiP_3 [$\text{BiP}_3=\text{Bi}(\text{o-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$] при участии $\text{Ni}(0)$. Для удаления фрагмента PPh соединение 1 обрабатывали MeI с образованием 5-координационного комплекса никеля(II) (MeBiP_2) $\text{Ni}(\text{PPh})(\text{I})$ (2), после чего подвергали его воздействию тепла или УФ-излучения, что приводило к образованию галогенидного комплекса никеля (BiP_2) $\text{Ni}(\text{I})$ (3). Рентгеноструктурный анализ соединения 2 показал, что метильная группа связывается с атомом висмута, образуя нейтральный лиганд MeBiP_2 , в то время как иодид-анион связывается с центром никеля(II), вытесняя один фосфиновый донор. Из-за метилирования атома висмута связь Bi-Ni в соединении 2 заметно удлинена по сравнению со связью в соединении 1, что указывает на существенное различие в связывающих взаимодействиях между Bi и Ni. Интересно, что соединение 3, имеющее геометрию типа «пилообразные козлы», значительно отличается от плоскоквадратной структуры по сравнению с ранее описанными клещевыми комплексами никеля(II), $(\text{NP}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ и $(\text{PP}_2)\text{Ni}(\text{I})$. Такое различие указывает на то, что донор висмута может быть структурно влияющим кооперативным центром для иона никеля(II), что приводит к наличию характера Ni(I)-Bi(II). Миграционная вставка CO в связь Ni-C соединения 1 приводит к образованию (BiP_2) $\text{Ni}(\text{COPPh})$ (4), который далее приводит к аналогичному метилированному продукту (MeBiP_2) $\text{Ni}(\text{COPPh})(\text{I})$ (5) в результате реакции с MeI . Благодаря структурному влиянию карбонильной группы на каждом этапе общее время реакции от 1 до 3 было значительно сокращено. Представленные здесь биметаллические кооперативные свойства комплексов и необычные свойства связывания подчеркивают потенциал висмут-никелевого фрагмента как нового типа гетеробиметаллического центра для создания биметаллических комплексов, способствующих различным химическим превращениям.

Первые трехвалентные и пятивалентные трикарбабисматраны были синтезированы путем реакции $\text{N}(\text{CH}_2\{2\text{-LiC}_6\text{H}_4\})_3$ с BiCl_3 и последующей реакции с XeF_2 соответственно [47].



Трехвалентный бисматран легко окислялся на воздухе, в то время как пятивалентный дифторид бисматрана был относительно устойчив к воздействию воздуха. Аналогичный пятивалентный дихлорид бисматрана был склонен к восстановительному элиминированию связи C-Cl даже при комнатной температуре.

Целью исследования [48] являлось изучение и оценка взаимосвязи структуры и активности диарилвисмутфосфинатов в отношении антибактериальной активности и цитотоксичности ряда комплексов, содержащих *орто*-метоксифенильные, *мета*-метоксифенильные, *мета*-толильные и *пара*-толильные арильные группы; $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 1, $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 2, $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 3, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 4, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 5, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 6, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 7, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 8, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 9, комплексы $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 10, $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 11 и $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 12 были синтезированы и охарактеризованы. Структурные данные комплексов 4, 7, 8, 10 и 11 были подтверждены методом рентгеновской кристаллографии. Оценка их антибактериальной активности в отношении метициллин-резистентного золотистого стафилококка (MRSA), ванкомицин-резистентного энтерококка (VRE), кишечной палочки (*E. coli*) и *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) показала, что связанная с висмутом арильная группа оказывает существенное влияние на активность: комплексы *o*-MeOPh 1–3 проявляют очень низкую активность, в то время как комплексы *m*-MeOPh обладают наибольшей активностью в отношении MRSA и VRE в диапазоне от 0,63 до 1,25 мкМ.

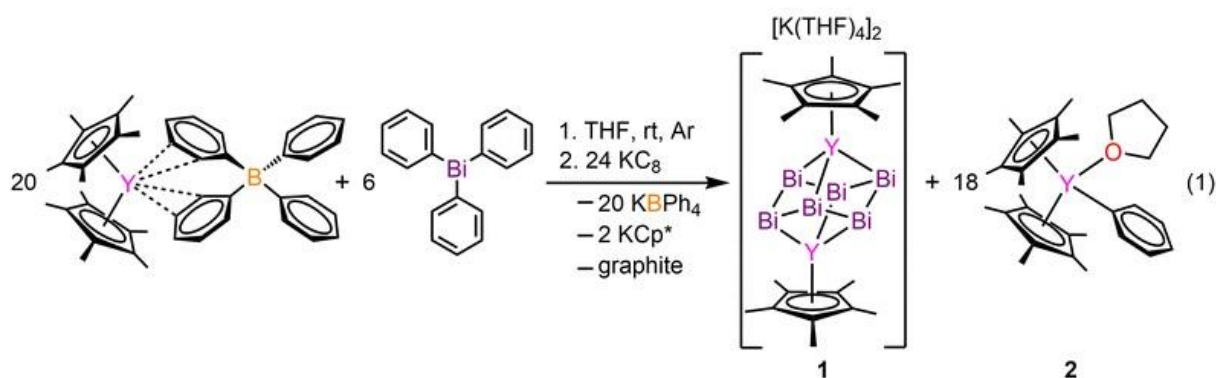


Исследования жизнеспособности клеток Cos-7 показали, что ди-арил-висмутовые комплексы 1–12 менее цитотоксичны, чем их ди-фенил-висмутовые аналоги, при этом наблюдается общая тенденция токсичности в следующем порядке: *n*-толил > *m*-толил > *m*-метоксифенил > *o*-метоксифенил. Значительная разница в жизнеспособности Cos-7 для комплексов 1 (IC₅₀ > 80 мкМ) и 4 (IC₅₀ 14,0 мкМ) была дополнительно исследована с помощью исследований поглощения висмута, где не было обнаружено очевидной разницы в поглощении висмута комплексом Cos-7 при концентрации 5 мкМ. Это предполагает, что связанная с висмутом арильная группа оказывает существенное влияние на биологическую активность, которая затем дополнительно опосредуется другими лигандами.

Можно ожидать, что антилейшманиозная активность и цитотоксичность по отношению к макрофагам млекопитающих, исследуемые на примерах арильных комплексов пентавалентной сурьмы [49], также будет зависеть от природы и расположения заместителей в подобных арильных комплексах висмута.

Органические соединения висмута, содержащих три связи Bi–C

Иногда триарилвисмут используют в металлоорганическом синтезе. Так, из трифенилвисмута был получен и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа и УФ-спектроскопии иттрийорганический кластерный комплекс висмута с гетерометаллокубановой структурой в ядре [50].



Анионное ядро Bi₆⁶⁻ лучше всего описывается как ион Цинтля. Компьютерное исследование его электронной структуры выявляет поляризованные связи Y–Bi наряду с делокализацией связей Bi–Bi.

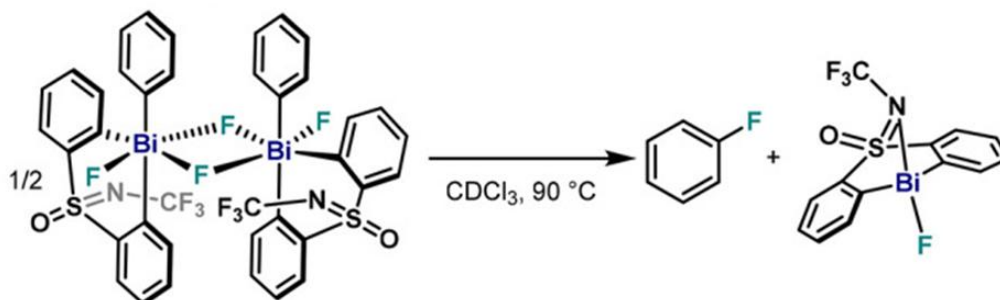
Наиболее изученными арильными производными трехвалентного висмута являются соединения с тремя фенильными и, в меньшей степени, толильными лигандами.

Сравнение структуры трифенилвисмута (1) с арильными соединениями висмута, содержащих потенциальные координирующие центры в арильных лигандах, может позволить выявить влияние природы заместителей при атоме висмута на геометрические параметры указанных мо-

лекул. С этой целью в работе [51] определено строение трифенилвисмута (1) и сольвата *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом (2). Молекулы 1, 2 имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с тремя атомами углерода трех арильных лигандов и неподеленной электронной парой в его вершине. Среднее значение длины связи Bi–C в 2 (2,260(3) Å) несколько превышает таковое в 1 (2,252 Å), при сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров связи 2,31 Å. Удлинение связей в 2 объясняется, вероятно, присутствием внутримолекулярных контактов Bi...O–CH₃ (3,09, 3,08, 3,05 Å). Отметим, что наблюдаемое расстояние значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода (3,9 Å).

В статье [52] описывается комбинированное экспериментальное и теоретическое механистическое исследование образования связи C(sp²)–F из нейтральных и катионных высокоокисленных фторидов органического висмута(V), содержащих дианионный *бис*-арилсульфоксиминовый лиганд. Тщательная оценка характера замещения в лиганде, сульфоксимине и реакционноспособном ариле в нейтральных триарилвисмут(V) дифторидах показала, что образование димерных структур в растворе способствует легкому образованию связи Ar–F. Примечательно, что теоретическое моделирование восстановительного элиминирования из нейтральных дифторидов висмута(V) согласуется с экспериментально определенными кинетическими и термодинамическими параметрами.

Более того, добавление внешних источников фторида приводит к образованию неактивных октаэдрических анионных солей трифторида Bi(V), которые замедляют восстановительное элиминирование.



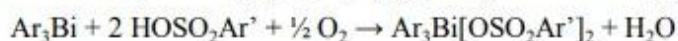
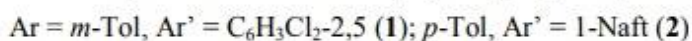
С другой стороны, параллельный анализ катионных фторидов висмутония выявил решающую роль тетрафторборатного аниона в качестве источника фторида. Как экспериментальный, так и теоретический анализы показывают, что образование связи C–F происходит через низкоэнергетический путь пятичленного переходного состояния, где анион F переносится к центру C(sp²) из аниона BF₄[–], что напоминает реакцию Бальца – Шимана. Полученные в ходе исследования знания позволили рационально оценить ключевые параметры нескольких лигандов, выявив простое семейство лигандов на основе сульфона как улучшенную систему для стехиометрического и каталитического фторирования производных арилбороновой кислоты.

Синтез и разработка новых кислот Льюиса на основе дешевых и более распространенных элементов основных групп открывает двери для создания экологически чистых катализаторов, способных оказать влияние на органический синтез и его применение. Особое значение имеют катализаторы, полученные из органопниктоидных ионов. В работе [53] описаны синтез и структурное исследование семейства хлортриарилвисмутониевых солей. Отщепление атома хлора с помощью NaBArF от дихлорида триарилвисмута приводит к образованию мономерных и димерных хлортриарилвисмутониевых соединений, которые демонстрируют различное поведение в растворе и твердом состоянии по сравнению со своими фтортриарилвисмутониевыми аналогами.



В отличие от своих более легких аналогов, более тяжелые аналоги в группе 15 получили сравнительно меньше внимания, несмотря на их хорошо документированную электрофильность. В этой же работе сообщалось о структурном исследовании серии фтортриарилвисмутониевых солей, которые продемонстрировали отличительное поведение по сравнению со своими более легкими аналогами. В отличие от мономерных катионных солей на основе Р и Sb, наблюдалось образование ди- и тринуклеарных фторвисмутониевых соединений. Это отличительное поведение было объяснено высокой электроположительностью центра Bi(V) в сочетании с сильными донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами фтора и Bi. Оценка стерических ограничений на арильные фрагменты в конечном итоге привела к выделению первой мономерной фтортриарилвисмутониевой соли. В настоящей работе представлен синтез и структурное исследование хлортриарилвисмутониевых солей.

Установлено, что взаимодействие три(*мета*-толил)висмута и три(*пара*-толил)висмута с 2,5-дихлорбензолсульфоновой и 1-нафталинсульфоновой кислотами в эфире в присутствии третбутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута и *бис*(2-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута соответственно, в которых аренсульфонатные лиганды, имеющие в составе сульфонатных групп атомы кислорода с неподеленными электронными парами, дополнительно координируются через атом кислорода с центральным атомом висмута, что приводит к увеличению его координационного числа до 7 [54]. Указанные дисульфонаты триарилвисмута также получали из триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты в эфире в присутствии кислорода воздуха с выходом до 17 %.



Атомы висмута в 1,2 имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода аренсульфонатных лигандов в аксиальных положениях (углы OBiO равны 179,64(9)° и 174,4(2)° соответственно; суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 360°). Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,291(3), 2,297(3) Å и 2,269(8), 2,272(7) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют 2,176(4)–2,187(3) Å и 2,159(10)–2,214(8) Å. В структурах 1 и 2 присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов. Расстояния Bi···O=S составляют 3,309(3), 3,518(3) Å и 3,355(14), 3,458(15) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристаллах 1 и 2 присутствуют межмолекулярные контакты H···O (2,44–2,72 Å и 2,53–2,65 Å).

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получен гидрат *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [55]. Атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OBiO равен 171,58(12)°, сумма углов CBiC в экваториальной плоскости составляет 360°. Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,274(3) Å и 2,284(3) Å; интервал изменения длин экваториальных связей Bi–C составляет 2,188(5)–2,209(4) Å. В структуре гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов; расстояния Bi···O=S составляют 3,178(10) и 3,261(10) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). Молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода из сульфонатного лиганда (O–H···O=S 2,50 Å).

Гораздо большим числом работ представлены в литературе дикарбоксилаты триарилвисмута. Так, взаимодействием трифенилвисмута с хлоруксусной и пентафторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в эфире получены *бис*(хлорацетат) трифенилвисмута (1) и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) трифенилвисмута (2), в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [56]. Аксиальные углы OBiO равны 173,07(7)° и 172,24(8)°, суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 359,93° и 359,92°. Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,303(2), 2,323(2) Å и 2,272(3), 2,315(3) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют

2,190(3)–2,214(3) Å и 2,194(3)–2,206(3) Å соответственно. В структурах 1 и 2 присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляют 2,904(3), 2,908(3) Å (1) и 2,947(4), 3,167(4) Å (2), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристалле 1 присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3,43 Å) и $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,43, 2,57 Å); а в кристалле 2 – только $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,50 Å).

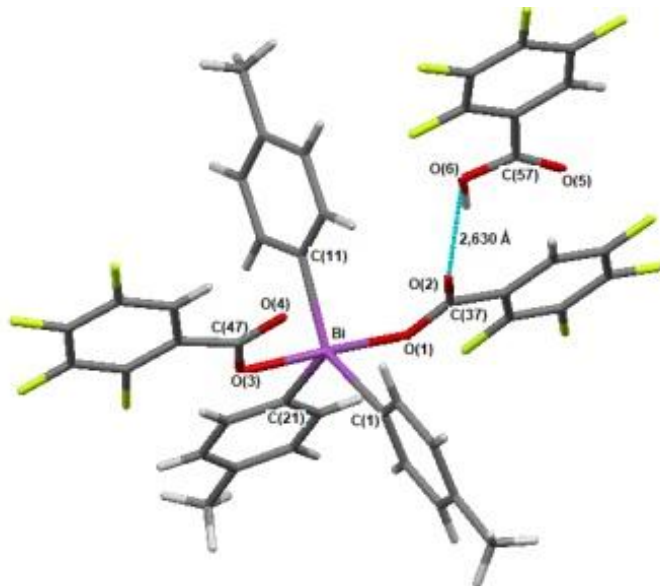
Взаимодействием трифенилвисмута с кротоновой, коричной, метанитрокориной, *пара*-метоксикориной, фурилакриловой, винилуксусной и сорбиновой карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы семь дикарбоксилатов трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{M}[\text{O}_2\text{CR}]_2$ [57]. В качестве исходных пероксидов использовали водный раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45 %) или эфирный 0,8 М раствор, а также *трет*-бутилгидропероксид (98 %). Выходы продуктов составили 40–90 %. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Проанализировано положение характеристических сигналов симметричных и асимметричных валентных колебаний основных функциональных групп в ИК-спектрах и по разности их значений сделаны выводы о монодентатном и бидентатном связывании металлов с карбоксилатными лигандами. Монодентатное связывание зафиксировано у ряда комплексов трифенилвисмута (*мета*-нитроциннамат, *пара*-метоксидиннамат, фурилакрилат, винилацетат). Бидентатное или пограничное с монодентатным связывание зафиксировано в случае производных висмута (кротонат, циннамат, фурилакрилат, сорбат). Сопоставлено положение пиков валентных колебаний связей С-Н, Bi-C в изученных карбоксилатных производных, а также в молекулах трифенилвисмута.

В результате взаимодействия трифенилвисмута и винилуксусной кислоты с *трет*-бутилгидропероксидом при комнатной температуре в эфире получено новое соединение *бис*(бут-3-еноат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ с выходом 60 %, температурой плавления 131 °С [58], в ИК-спектре которого обнаружены сигналы валентных колебаний (ν , cm^{-1}): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 (C=C), 1599 (COO-as); 1471, 1439, 1362 (COO-s), 919, 734, 680, 573 (Bi-C), 454 (Bi-O). В ^1H ЯМР спектре присутствуют сигналы (м.д.): 8,15 (dd, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 6H), 7,59 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,46 (dd, $J = 11,0, 3,7$ Hz, 3H), 5,76 (td, $J = 17,1, 6,9$ Hz, 2H), 4,96–4,86 (m, 4H), 2,86 (dt, $J = 6,9, 1,3$ Hz, 4H). ^{13}C ЯМР: 40,44 (2C, $-\text{CH}_2-$), 116,70 (2C, $\text{CH}_2=$), 130,71 (3C, Ph), 131,13 (6C, Ph), 132,34 (6C, Ph), 133,90 (2C, $=\text{CH}-$), 160,38 (3C, Bi-C), 177,43 (2C, C=O). При изучении данных РСА *бис*(бут-3-еноата) трифенилвисмута установлено, что в исследуемом соединении атом висмута окружен двумя винилацетатными и тремя фенильными лигандами, а атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В аксиальных вершинах находятся атомы кислорода, а в основании атомы углерода. Аксиальный угол O(3)–Bi(1)–O(1) отличается от идеального значения 180° примерно на 8,5°. Отклонение атома висмута от плоскости основания, образованной атомами C(21), C(15), C(9) составляет около 0,01 Å. Длины экваториальных связей Bi–C одинаковы в пределах погрешности. Разница длин аксиальных связей Bi–O для атома висмута не превышает 2 %. Величины расстояний от атома висмута до карбонильных атомов кислорода Bi(1)–O(2) и Bi(1)–O(2) составляют 2,769 и 2,781 Å, что значительно отличается от суммы ван-дерваальсовых радиусов атомов висмута и углерода (3,7 Å).

По аналогичной схеме синтезированы другие дикарбоксилаты трифенилвисмута: $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$, $\text{C}_6\text{HF}_4-2,3,4,5$) [59], $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$ [60], $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$) [61], *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$ и сольват *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2 \cdot \text{ToIH}$ [62], $[(2-\text{MeO})(5-\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$, $[(2-\text{MeO})(5-\text{Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4-2,3,4,5]_2$ [63], *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$, *m*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$ [64]. По данным РСА атомы висмута в указанных дикарбоксилатах триарилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (углы OBiO изменяются в интервале 174,4(2)°–179,64(9)°; суммы углов CBiC в экваториальной плоскости близки или равны 360°). Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,269(8)–2,291(3) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют 2,159(10)–2,214(8) Å. В структурах комплексов присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и карбонильных атомов кислорода, причем расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ много меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å).

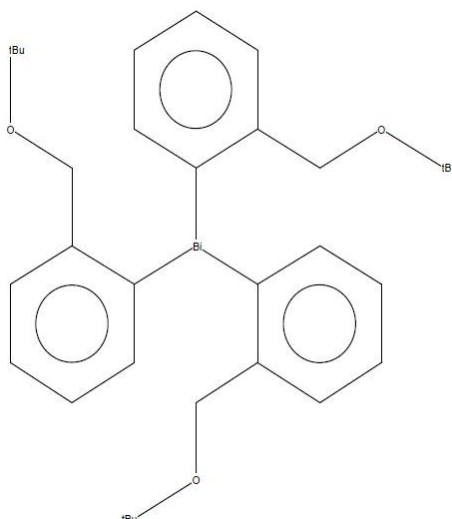
Реакции окислительного присоединения триарильных соединений висмута с карбоновыми

кислотами в присутствии гидропероксида третичного бутила, проводимые при мольном соотношении 1:2:1 в диэтиловом эфире при комнатной температуре иногда приводили к образованию аддуктов дикарбоксилата триарилвисмута с карбоновой кислотой, как, например, *p*-Tol₃Bi[OC(O)C₆H₄-3,4,5,6]₂ · HOC(O)C₆H₄-3,4,5,6, в котором аксиальный угол OBiO равен 172,63(10)° [65].



Суммы углов СBiС в экваториальной плоскости практически не отличаются от теоретического значения 360°. Длины связей Bi–O и Bi–С составляют 2,299(3), 2,257(3) и 2,186(4)–2,197(5) Å (2). Карбонильные атомы кислорода карбоксильных групп координированы на атом висмута (расстояния Bi···O=C в кристалле аддукта (2,992(9) и 3,126(15) Å, среднее 3,059 Å). Как ожидалось, внутримолекулярные взаимодействия сопровождаются увеличением одного из экваториальных углов до 138,29(15)°. Молекулы кислоты связаны с молекулами дикарбоксилатов триарилвисмута водородными связями O–H···O=C (расстояния O···O равны 2,630(5) Å).

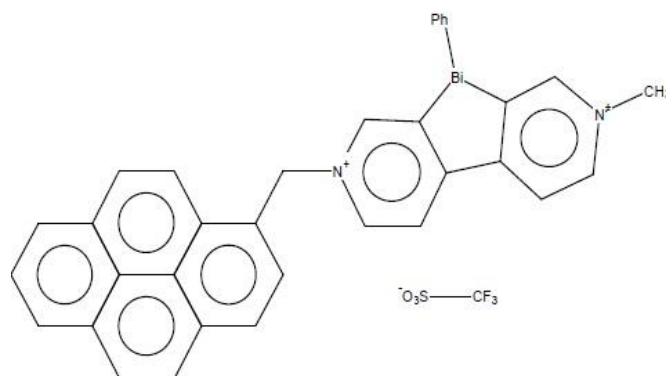
В работе [66] описан синтез и охарактеризована серия циклометаллированных комплексов висмута(III) с С,О-бидентатными лигандами с помощью таких методов, как УФ-видимая спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ВРМС и рентгеноструктурный анализ монокристаллов.



Одновременно была оценена их цитотоксичность в отношении различных линий клеток человека, включая клетки рака толстой кишки (HCT-116), клетки рака молочной железы (MDA-MB-231), клетки рака легких (A549), клетки рака желудка (SGC-7901) и нормальные эмбриональные клетки почек (HEK-293) *in vitro*. По сравнению с клиническим цисплатином, большинство синтезированных комплексов обладали значительно более высокой степенью противорако-

вой активности и селективности, достигая индекса селективности до 71,3. Исследование зависимости структуры от активности показало, что противораковые свойства этих комплексов висмута(III) зависят от факторов координационного окружения металлического центра, таких как координационное число, прочность координационной связи и стереоактивность неподеленной электронной пары $6s^2$. Результаты анализа двойного окрашивания Annexin V-FITC/PI показали, что цитотоксичность, зависящая от координационной среды, обусловлена апоптозом. Вестерн-блоттинг подтвердил это предположение, о чем свидетельствует снижение уровня Bcl-2 и активация каспазы-3. Кроме того, репрезентативные комплексы Bi1, Bi4, Bi6 и Bi8 продемонстрировали относительно более низкую ингибирующую эффективность в отношении клеток рака яичников человека (A2780), чем в отношении их устойчивых к цисплатину дочерних клеток (A2780/cis), что демонстрирует способность таких соединений преодолевать резистентность, вызванную цисплатином. Данное исследование выявило превосходные противораковые свойства комплексов висмута(III) с координацией C,O и установило корреляцию между цитотоксической активностью и координационной химией, что обеспечивает практическую основу для углубленного проектирования и разработки химиотерапевтических препаратов на основе висмута.

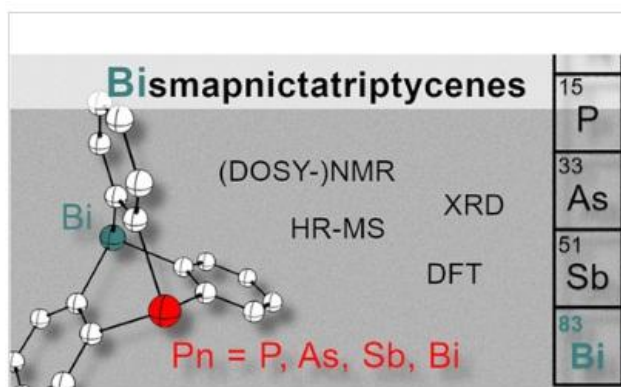
Разработка эффективных фотосенсибилизаторов для образования связей C–P имеет огромное значение и остается сложной задачей из-за острой необходимости синтеза модифицированных нуклеозидов, нуклеотидов и других фосфинсодержащих лигандов. В данной работе были разработаны и синтезированы два производных бисмовиологена, связанных с пиреном (Py-BiV2+), для образования связей C–P под действием видимого света [67].



Фотохимические и электрохимические свойства Py-BiV2+ были изучены систематически, что подтвердило возможность тонкой настройки оптоэлектронных свойств путем изменения количества пиреновых групп (4, $n=1$; 6, $n=2$). Полученный Py-BiV2+ показал сильное поглощение света, сохраняя при этом хорошие окислительно-восстановительные характеристики и хроматические свойства, присущие виологенам. Соединение 4 продемонстрировало ускоренный фотоиндуцированный перенос электронов в присутствии донора электронов (пирена), а образовавшийся 4' (радикальный катион) показал более высокую стабильность. Таким образом, Py-BiV2+ впервые непосредственно выступил в качестве фотосенсибилизатора при образовании связей $C(sp^3)$ –P и $C(sp^2)$ –P под действием видимого света. Как и ожидалось, эти новые производные виологена продемонстрировали хорошие каталитические свойства и хорошую расширяемость субстрата в условиях окружающей среды.

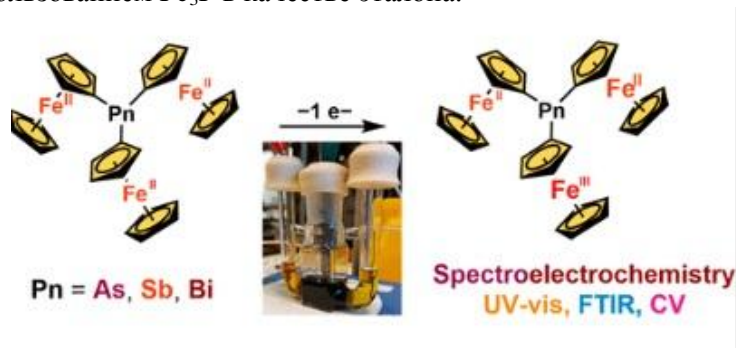
В работе [68] представлены результаты подробного исследования реакции Бартона арилирования индолов по положению C3 с использованием бис(трифторацетатов) триарилвисмута. Арилирование незамещенного 1H-индола в условиях реакции Бартона дало низкий выход C3-ариллированного индола, а также небольшие количества продукта двойного C2/C3-ариллирования и следы продукта C2-ариллирования. Напротив, арилирование индолов, заблокированных в положении C2, является высокоэффективным, обеспечивая получение желаемых продуктов C3-ариллирования с хорошим или отличным выходом. Реакция протекает в простых условиях, демонстрирует хорошую область применения субстратов, отличную совместимость с функциональными группами и позволяет переносить электронейтральные или дефицитные арильные группы. Вычислительные исследования предполагают механизм, включающий стадию активации C–H с участием трифторацетата.

Первая серия 9-бисматриптиценов 9-бисма-10-пниктатриптиценов $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Pn}$ (2-Pn, Pn = P–Bi) была синтезирована в два этапа с использованием подходящих *трис*(2-бромфенил)пниктанов 1-Pn и охарактеризована как в растворе, так и в твердом состоянии [69].



Расчеты методом DFT предполагают преимущественное взаимодействие между 2-Pn и мягкими кислотами Льюиса через более легкий донорный атом пниктогена. Экспериментальные исследования показывают, что даже самое слабое основание Льюиса в серии 2-Pn, а именно дибисматриптицен 2-Bi, взаимодействует с кислотным соединением Льюиса $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$ в растворе. Методы анализа включают (VT-)ЯМР-спектроскопию, DOSY-ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ монокристаллов и расчеты методом DFT.

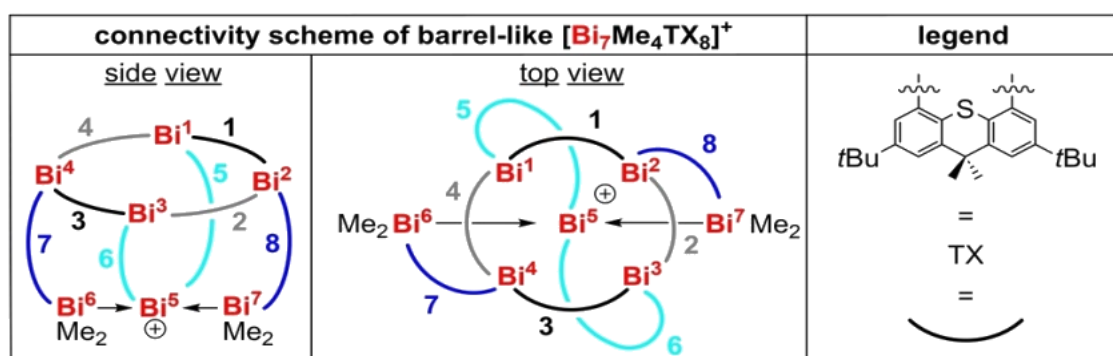
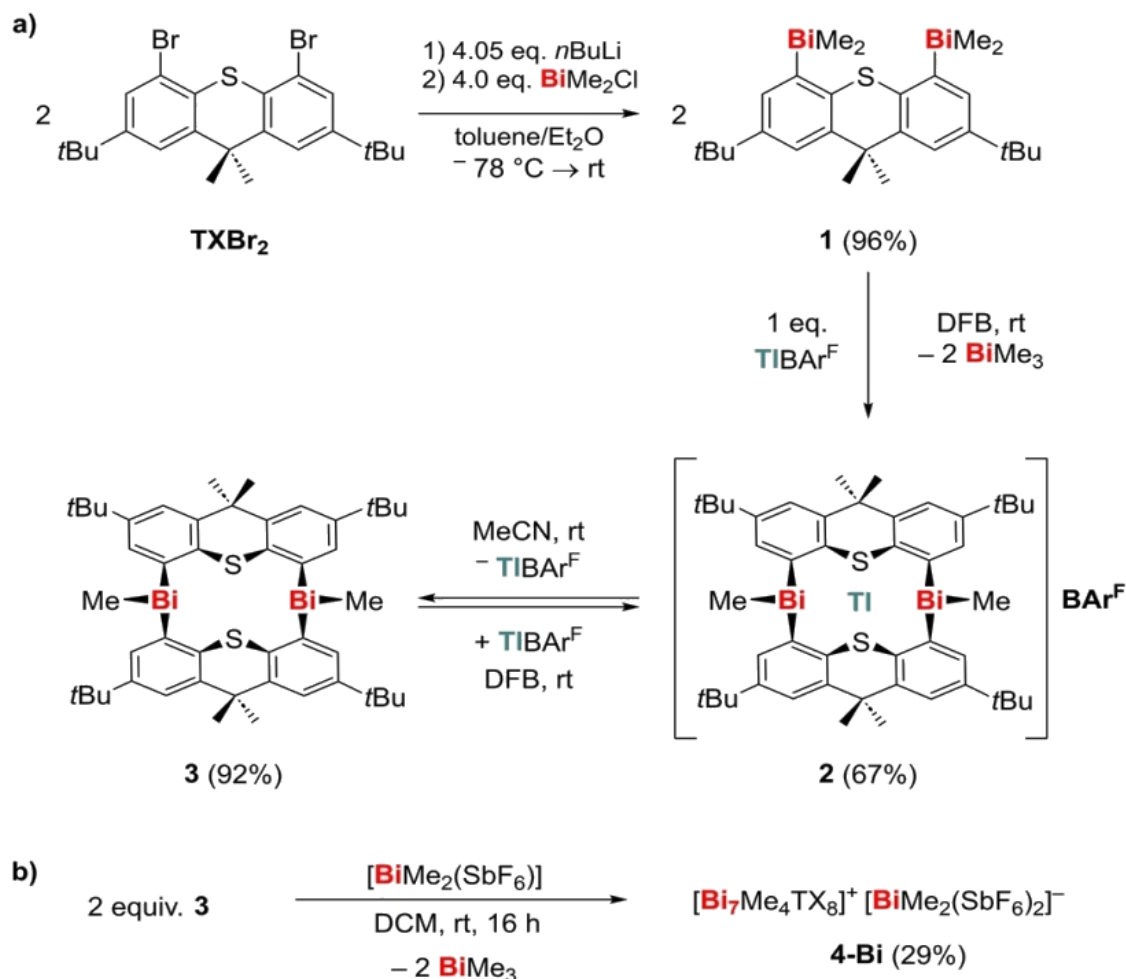
С фундаментальной точки зрения, исследования новых смешанновалентных комплексов, содержащих ферроценильные фрагменты, мотивированы перспективой улучшения и расширения моделей и теорий переноса электронов. В работе [70] серия триферроценилпниктогенов Fc_3E была расширена до более тяжелых аналогов (E = As, Sb и Bi), а влияние мостикового атома было исследовано с использованием Fc_3P в качестве эталона.



Электрохимические исследования проясняют влияние электростатического вклада на большое окислительно-восстановительное расщепление (ΔE_1), проявляемое соединениями, и стабилизацию растворителем в случае Fc_3As . Структурная характеристика триферроценилпниктогенов в сочетании со спектроэлектрохимическими исследованиями указывает на слабые электронные связи в соответствующих катионах $[\text{Fc}_3\text{E}]^+$, что предполагает механизм переноса электронов через пространство.

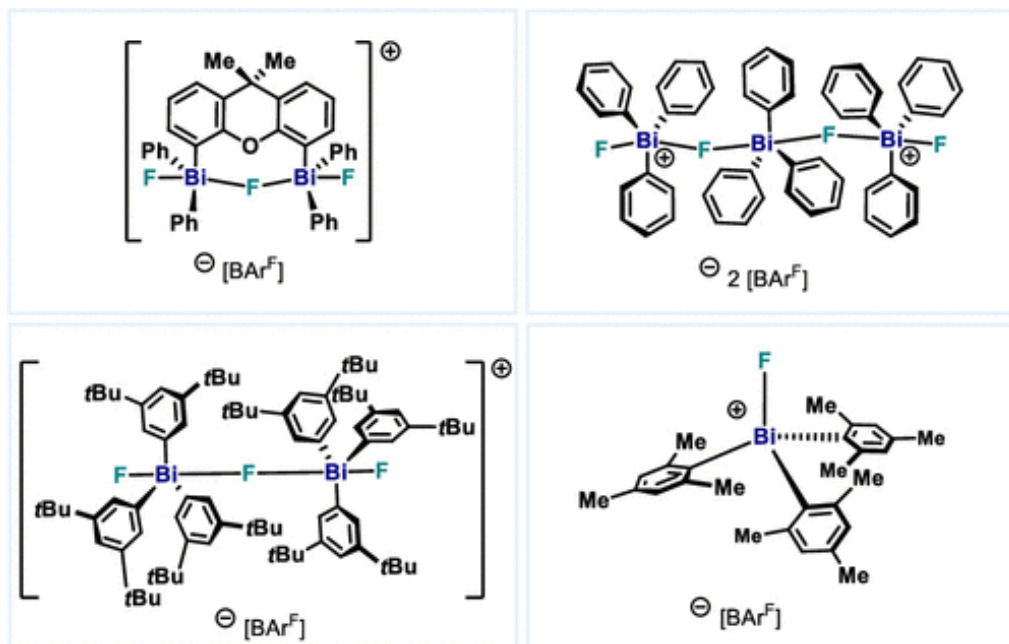
Динамическая ковалентная химия (ДКК) – мощный и широко применяемый инструмент в современной синтетической химии, основанный на обратимом разрыве и образовании ковалентных связей. Одним из существенных преимуществ этого подхода является возможность обратимого создания в операционно-простой форме новых структурных мотивов, которые трудно или невозможно получить более традиционными методами и которые требуют многократных стадий разрыва и образования связей. До настоящего времени эти фундаментально важные синтетические и концептуальные задачи в контексте ДКК решались преимущественно с использованием соединений более легких элементов *p*-блока, хотя более тяжелые элементы *p*-блока демонстрируют низкие энергии диссоциации связей и, по-видимому, идеально подходят для этого подхода. Показано, что биядерное металлоорганическое соединение висмута, содержащее группы BiMe_2 ,

соединенные тиоксантеновым линкером, легко подвергается селективному и обратимому разрыву связей Bi–C при воздействии внешних стимулов [71].



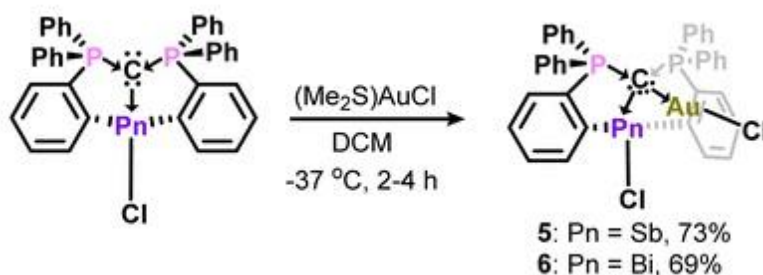
Использование DCvC в области металлоорганической химии тяжелых p -блоков открывает доступ к беспрецедентным макроциклическим и бочкообразным олигоядерным соединениям.

Была синтезирована и охарактеризована серия катионных фтортриарилвисмутониевых солей, содержащих различные замещенные арильные группы ($\text{Ar} = 9,9\text{-Me}_2\text{-9H-ксантен}$, Ph, Mes и 3,5- $t\text{Bu-C}_6\text{H}_3$) [72]. В то время как наличие простых фенильных заместителей вокруг центра Bi приводит к полимерной структуре с тремя центрами Bi в повторяющемся мономере, заместители в *орто*- и *мета*-положениях приводят к катионным моно- и диядерным фторвисмутониевым комплексам соответственно. Получение всех соединений осуществлялось путем отщепления фторида от исходных триарил-Bi(V) дифторидов с использованием NaBAr^{F} ($\text{BAr}^{\text{F}-} = \text{B}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2]^+$).



Структурные параметры были получены методом рентгеновской дифракции на монокристаллах (XRD), а их поведение в растворе изучалось методом ЯМР-спектроскопии. Трехъядерные и биядерные комплексы удерживаются вместе за счет одного мостикового фторидного атома (μ -F) между двумя центрами Bi(V). В отличие от этого, наличие метильных групп в обоих *орто*-положениях арильного кольца обеспечивает достаточную стерическую преграду для выделения уникального моноядерного нестабилизированного фтортриарилвисмутониевого катиона. Это соединение имеет искаженную тетраэдрическую геометрию и отличается замечательной стабильностью при комнатной температуре как в растворе (толуол, бензол и ТГФ), так и в твердом состоянии.

С помощью несвязывающей неподеленной пары электронов углерода в геометрически ограниченных комплексах карбодифосфорана сурьмы и висмута легко образуются комплексы с AuCl, что приводило к редким примерам геминальной биметаллической координации углерода с металлом основной группы [73].



Реакция (CDP)BiCl с $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ приводит к образованию ожидаемого координационного аддукта 6 в виде бесцветного твердого вещества (до 73 %), которое стабильно в твердом состоянии в течение нескольких недель при комнатной температуре, но быстро разлагается в растворе (CH_2Cl_2) в течение 30–45 минут, постепенно образуя золотую пленку на стенках реакционной колбы. Кристалл комплекса был выращен концентрированием холодного раствора в дихлорметане и хранения при $-37\text{ }^\circ\text{C}$ в темноте в течение двух (6) часов.

В работе [74] представлены синтез и характеристика ряда комплексов никеля, содержащих висмутсодержащий клещевой лиганд. В частности, синтез 4-координационного комплекса Bi-Ni(II) позволяет исследовать влияние висмута на ион d8 Ni(II). Тригонально-бипирамидальный комплекс $(\text{BiP}_2)\text{Ni}(\text{PPh})$ (1), обладающий анионным донором висмута, был получен путем разрыва связи Bi-C лиганда BiP_3 ($\text{BiP}_3 = \text{Bi}(\text{o-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$) при участии Ni(0). Для удаления фрагмента PPh соединение 1 обрабатывали MeI с образованием 5-координационного комплекса никеля(II)

(MeBiP₂)Ni(PPh)(I) (2), после чего подвергали его воздействию тепла или УФ-излучения, что приводило к образованию галогенидного комплекса никеля (BiP₂)Ni(I) (3). Рентгеноструктурный анализ соединения 2 показал, что метильная группа связывается с атомом висмута, образуя нейтральный лиганд MeBiP₂, в то время как иодид-анион связывается с центром никеля(II), вытесняя один фосфиновый донор. Из-за метилирования атома висмута связь Bi-Ni в соединении 2 заметно удлинена по сравнению со связью в соединении 1, что указывает на существенное различие в связывающих взаимодействиях между Bi и Ni. Интересно, что соединение 3, имеющее геометрию типа «пилообразные козлы», значительно отличается от плоскоквадратной структуры по сравнению с ранее описанными клещевыми комплексами никеля(II), (NP₂)Ni(Cl) и (PP₂)Ni(I). Такое различие указывает на то, что донор висмута может быть структурно влияющим кооперативным центром для иона никеля(II), что приводит к наличию характера Ni(I)-Bi(II). Миграционная вставка CO в связь Ni-C соединения 1 приводит к образованию (BiP₂)Ni(COPPh) (4), который далее приводит к аналогичному метилированному продукту (MeBiP₂)Ni(COPPh)(I) (5) в результате реакции с MeI. Благодаря структурному влиянию карбонильной группы на каждом этапе общее время реакции от 1 до 3 было значительно сокращено. Представленные здесь биметаллические кооперативные свойства комплексов и необычные свойства связывания подчеркивают потенциал висмут-никелевого фрагмента как нового типа гетеробиметаллического центра для создания биметаллических комплексов, способствующих различным химическим превращениям.

Взаимодействием эквимольных количеств 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута (синтезированного из пентафенилвисмута и 2,4,6-трибромфенола) с камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетон/вода синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония Ph₄BiOSO₂C₁₀H₁₅O·H₂O (1), Ph₄BiOSO₂(C₁₀H₇-1)·H₂O (2), [Ph₄Bi]⁺ [OSO₂C₆H₄(COOH-2)]⁻ (3), два из которых являлись гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута [75]. Температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 % [76].

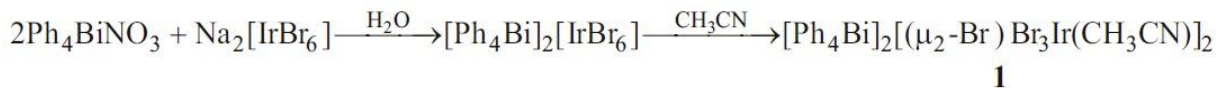
Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилвисмута с мезитиленсульфоновой кислотой в бензоле с выходом 62 % синтезирован мезитиленсульфонат тетрафенилвисмута Ph₄BiOSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6, особенности строения которого установлены методом PCA [77]. Соединение получено также из мезитиленсульфоновой кислоты и хлорида тетрафенилвисмута в воде с выходом 93 %. По данным PCA, кристалл состоит из катионов тетрафенилвисмутония и мезитиленсульфонатных анионов, в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мезитиленсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей Bi-C_экв составляют 2,205(3)–2,213(3) Å, расстояния Bi-C_{акс} – 2,237(3) Å, аксиальный угол C_эквBiO равен 173,47(9)°. Расстояние Bi-O (2,658(2) Å) превышает сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров.

Взаимодействием пентафенилвисмута с бис(1-нафталинсульфонатом) трифенилсурьмы в бензоле синтезирован с выходом 38 % 1-нафталинсульфонат тетрафенилвисмута, который после перекристаллизации из воды идентифицирован как гидрат Ph₄BiOSO₂C₁₀H₇·H₂O [78]. По данным PC атом висмута в молекуле имеет сильно искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным заместителем в аксиальном положении. Валентные углы C_эквBiC составляют 100,52(8)–119,28(7)°, расстояния Bi-C и Bi-O равны 2,179(2)–2,212(2) и 2,915(1) Å соответственно. Две молекулы комплекса объединены в димеры посредством водородных связей между атомами водорода двух молекул воды и атомами кислорода двух нафталинсульфонатных групп.

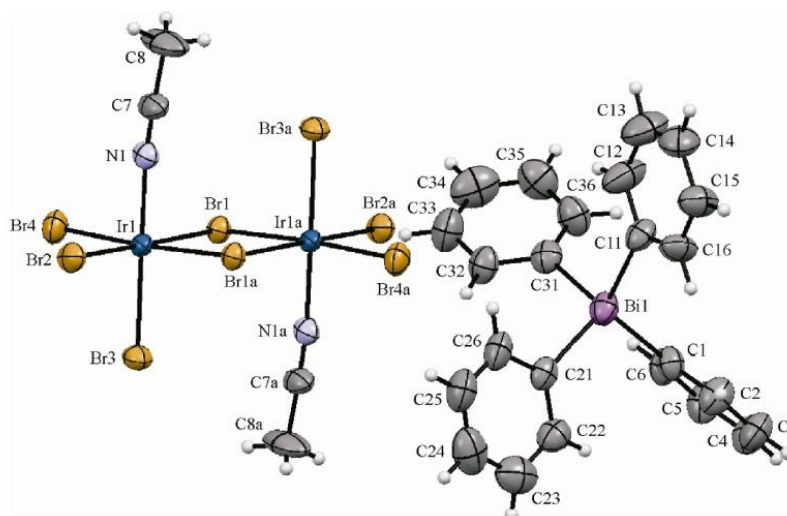
Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилвисмута и 2,4-динитронафтол-7-сульфокислоты (флавиановой кислоты) в бензоле получен и структурно охарактеризован после перекристаллизации из воды флавианат тетрафенилвисмута [Ph₄Bi]⁺ [OSO₂C₁₀H₄O₈(OH-1)(NO₂)₂-2,4]⁻ [79]. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле присутствуют несколько искаженные тетраэдрические катионы тетрафенилвисмутония (C_эквBiC 106,25(12)°–115,24(12)°,

Bi–C 2,191(3)–2,203(3) Å) и флавианатные анионы. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O··H (2,04–2,67 Å).

Взаимодействием нитрата тетрафенилвисмутония с гексабромидом(IV) натрия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены кристаллы комплекса $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+ [(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_3\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]_2^-$ (1) [80].



Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура и особенности строения комплекса, состоящего из тетраэдрических катионов тетрафенилвисмутония и биядерных centrosymmetric анионов, в которых два атома иридия, имеющих октаэдрическое окружение, соединены двумя мостиковыми атомами брома, компланарными с четырьмя терминальными атомами брома.



Два аксиальных положения при атоме иридия занимают атом брома и атом азота молекулы ацетонитрила.

Выводы

Химия органических соединений висмута, содержащих в своем составе различные лиганды, в настоящее время развивается достаточно интенсивно и в последние годы получено большое количество разнообразных органических производных висмута; показано, что данные комплексы демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных процессах. Некоторые производные висмута являются биологически активными веществами, обладающими антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Интерес к данным производным постоянно растет, так как органические соединения висмута имеют большие перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы.

Список источников

1. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581. EDN: ZYLXHW
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
3. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021

4. *Poddel'sky A.I., Sharutin V.V.* // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 957. P. 122152. DOI: 10.1016/j.iorgchem.2021.122152
5. *Krüger J., Haak J., Wölper C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 5878. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00249
6. *Roller C.A., Doler B., Steller B.G. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 27. DOI: 10.1002/ejic.202300586
7. *Dabringhaus P., Molino A., Gilliard R.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 27186. DOI: 10.1021/jacs.4c10834
8. *Xu J., Pan S., Yao S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146, No. 9. P. 6025. DOI: 10.1021/jacs.3c13016
9. *Warring L.S., Walley J.E., Dickie D.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 18640. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c03135
10. *Anton A., Soran A., Silvestru C.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1247. P. 131335. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131335
11. *Schneider S., Hänisch C.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 1522. DOI: 10.1039/D1CC06741A
12. *Geppert M., Jellinek K., Linseis M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 14876. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01023
13. *Zechovsky J., Kertesz E., Kremlacek V. et al.* // *Organometallics.* 2022. V. 41. P. 2535. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00236
14. *Pang Y., Nothling N., Leutzsch M. et al.* // *Science.* 2023. V. 380. P. 1043. DOI: 10.1126/science.adg2833
15. *Spinnato D., Nothling N., Leutzsch M. et al.* // *Nat. Chem.* 2025. V. 17. P. 265. DOI: 10.1038/s41557-024-01691-x
16. *Geppert M., Muller M., Linseis M., Winter R.F.* // *Dalton Trans.* 2025. V. 54. P. 1779. DOI: 10.1039/D4DT03304C
17. *Wu R., He L., Lin Q.* // *J. Solid State Chem.* 2025. V. 346. P. 125272. DOI: 10.1016/j.jssc.2025.125272
18. *Yang X., Reijerse E.J., Bhattacharyya K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144, No. 36. P. 16535. DOI: 10.1021/jacs.2c05882
19. *Palui P., Bollenbeck M., Meleschko D. et al.* // *Chem. Sci.* 2025. V. 16. P. 16894. DOI: 10.1039/d5sc03416g
20. *Tsuruta T., Spinnato D., Moon H.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145, No. 47. P. 25538. DOI: 10.1021/jacs.3c10333
21. *Lei L., Liu Y., Tong E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 11110. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00858
22. *Mato M., Bruzzese P.C., Takahashi F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145, No. 34. P. 18742. DOI: 10.1021/jacs.3c06651
23. *Deuter K.L., Balaba D.J.J., Linseis M., Winter R.F.* // *Chem. Commun.* 2025. V. 61. P. 3548. DOI: 10.1039/D5CC00127G
24. *Moon H.W., Wang F., Bhattacharyya K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. e202313578. DOI: 10.1002/anie.202313578
25. *Механошина Е.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14, № 2. С. 73. DOI: 10.14529/chem220208
26. *Griffin L.P., Streit T.-N., Sievers R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 29877. DOI: 10.1021/jacs.4c11901
27. *Oberdorf K., Hanft A., Xie X. et al.* // *Chem. Science.* 2023. V. 14. P. 5214. DOI: 10.1039/D3SC01635H
28. *Turner Z.R., Wilmore J.T., Rees N.H., Buffet J.-C.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 3060. DOI: 10.1039/D1DT04297A
29. *Mato M., Wang F., Cornella J.* // *Advanced synthesis & catalysis.* 2024. V. 366. P. 740. DOI: 10.1002/adsc.202300857
30. *Lei J., Liu Y., Mingming Yin M. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2024. V. 256. P. 112571. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2024.112571

31. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 69. DOI: 10.14529/chem240405
32. Сенчуриин В.С., Кузовлев М.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 41. DOI: 10.14529/chem250302
33. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 160. DOI: 10.14529/chem250115
34. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
35. Dunaj T., Hanisch C. // Chem.-Eur. J. 2022. V. 28. P. e2022029. DOI: 10.1002/chem.202202932
36. Dunaj T., Dollberg K., Hanisch C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 7551. DOI: 10.1039/D2DT00472K
37. Zechovsky J., Kremlacek V., Erben M. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 15933. DOI: 10.1039/D2DT02499C
38. Pang Y., Nothling N., Leutzsch M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021, V. 143, No. 32. P. 12487. DOI: 10.1021/jacs.1c06735
39. Li W., Huang Y., Liu Y. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2023. V. 37. P. e7141. DOI: 10.1002/aoc.7141
40. Wang Z., Huang Y., Deng D. et al. // Org.Biomol.Chem. 2024. V. 22. P. 7164. DOI: 10.1039/D4OB00702F
41. Wang R., Martinez S., Schwarzmann J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146. P. 22122. DOI: 10.1021/jacs.4c06235
42. Novak P., Erben M., Jambor R. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 218. DOI: 10.1039/D2DT03564B
43. Mato M., Spinnato D., Leutzsch M. et al. // ChemRxiv. 2022. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-dqj5r
44. Garcia-Romero A., Waters J.E., Jethwa R.B. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 4625. DOI: 10.1002/ejic.202300415
45. Fox A., Ball L.T. // Org. Process Res. Dev. 2024. V. 28. P. 632. DOI: 10.1021/acs.oprd.3c00509
46. Brannan A.C., Yoo D., Choi J., Lee Y. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 8589. DOI: 10.1039/d4sc00197d
47. Shimada S., Yin S.-F., Choe Y.-K. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 6614. DOI: 10.1039/D2CC00751G
48. Herdman M.E., Werrett M.V., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 9323. DOI: 10.1039/D2DT00346E
49. Пат. 2816109 С1 Российская Федерация, МПК А61К 31/29, А61Р 33/02, С07F 9/90. Фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью / Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. – № 2023113561; заявл. 25.05.2023; опубл. 26.03.2024. 13 с.
50. Pugliese E.R., Benner F., Demir S. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 14791. DOI: 10.1039/D3CC04520J
51. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 54. DOI: 10.14529/chem240403
52. Planas O., Peciukenas V., Leutzsch M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 32. P. 14489. DOI: 10.1021/jacs.2c01072
53. Kuziola J., Nöthling N., Leutzsch M., Cornella J. // Chem. Commun. 2024. V. 60. P. 10532. DOI: 10.1039/D4CC03364G
54. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306
55. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem240103
56. Коцеева Л.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 40. DOI: 10.14529/chem220105
57. Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem210101

58. Дрожжилкин П.Д., Малеева А.И., Андреев П.В., Гуцин А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 72. DOI: 10.14529/chem210405
59. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Коцеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 3. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
60. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 105. DOI: 10.14529/chem240304
61. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Коцеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
62. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 126. DOI: 10.14529/chem250111
63. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9. С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
64. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC_id84811
65. Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117. DOI: 10.14529/chem230403
66. Lei J., Liu Y., Yin M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2024. V. 56. P. 112571. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2024.112571
67. Ma W., Zhang S., Xu L. et al. // Chinese Chemical Letters. 2023. V. 34, Iss. 6. P. 107958. DOI: 10.1016/j.ccllet.2022.107958
68. Fnaiche A., Bueno B, McMullin C.L. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88. P. e202200465. DOI: 10.1002/cplu.202200465
69. Rottschafer D., Pachkovska A., Xie X. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 18228. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02802
70. Stoian C., Al Hussein F., Browne W.R. et al. // ACS Org. Inorg. Au 2024. P. 545. DOI: 10.1021/acsorginorgau.4c00034
71. Stoy A., Jurgensen M., Millidoni C. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2023. V. 62, Iss. 41. P. e202308293. DOI: 10.1002/anie.202308293
72. Kuziola J., Magre M., Nothling N., Cornella J. // Organometallics. 2022. V. 41, No. 14. P. 1754. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00135
73. Obi A.D., Deng C.-L., Alexis A.J. et al. // Chem. Commun. 2024. V. 60. P. 1880. DOI: 10.1039/D3CC06226K
74. Brannan A.C., Yoo D., Choi J., Lee Y. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 8589. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00510
75. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 190. DOI: 10.14529/chem240314
76. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Штоль Е.Е., Крошнина В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
77. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
78. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 32. DOI: 10.14529/chem220104
79. Красносельская В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 72. DOI: 10.14529/chem220407
80. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC_id80788

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

Статья поступила в редакцию 19 января 2026 г.

The article was submitted 19 January 2026.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,1,1,5,5,6,6,6-ОКТАФТОРГЕКСАН-2,4-ДИОНАТО-ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

Е.В. Артемьева[✉], О.К. Шарутина, В.В. Шарутин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] artemevaev@susu.ru

Аннотация. Нагревание бензольного раствора эквимольных количеств пентафенилсурьмы и 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-диона в запаянной ампуле с последующим медленным охлаждением приводило к образованию β -дикетоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**) с выходом 87 %, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Mo $K\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллы (**1**) $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Sb}_2$ (M 1374,49 г/моль): триклинная, пр. группа $P-1$, a 11,315(5) Å, b 16,152(7) Å, c 16,823(9) Å, α 75,460(19)°, β 78,89(3)°, γ 89,639(18)°, V 2918(2) Å³, Z 2, $\mu = 1,022$ мм⁻¹, $\rho_{\text{выч}} = 1,5644$ г/см³, 147353 отражений измерено, 16829 независимых отражений (R_{int} 0,0718), число уточняемых параметров 739, $GOOF$ 0,946, R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ R_1 0,0731, wR_2 0,2172, R -факторы по всем отражениям R_1 0,1259, wR_2 0,2860. В кристалле содержится два типа кристаллографически независимых молекул **a**, **b**. Атом сурьмы в молекуле **1** гексакоординирован, в экваториальных положениях находятся атомы углерода и кислорода, в аксиальных – два атома углерода фенильных радикалов.

Ключевые слова: синтез, строение, пентафенилсурьма, 1,1-трифтор-5,5,6,6,6-пентафторгексан-2,4-дион, β -дикетонат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$

Для цитирования: Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Синтез и строение 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионато-тетрафенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 38–43. DOI: 10.14529/chem260202

Original article
DOI: 10.14529/chem260202

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 1,1,1,5,5,6,6,6-OCTAFLUOROHXANE-2,4-DIONATO-TETRAPHENYLANTIMONY

E.V. Artem'eva[✉], O.K. Sharutina, V.V. Sharutin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] artemevaev@susu.ru

Abstract. Heating a benzene solution of equimolar amounts of pentaphenylantimony and 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluorohexane-2,4-dione in a sealed ampoule followed by slow cooling resulted in the formation of tetraphenylantimony β -diketonate $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**) with a yield of 87%, the structure of which was proven by X-ray structural analysis. X-ray diffraction analysis was performed on a D8 Quest Bruker automated four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0,71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystals (**1**) $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Sb}_2$ (M 1374,49 g/mol): triclinic, space group $P-1$, a 11,315(5) Å, b 16,152(7) Å, c 16,823(9) Å, α 75,460(19)°, β 78,89(3)°, γ 89,639(18)°, V 2918(2) Å³, Z 2, $\mu = 1,022$ mm⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,5644$ g/cm³, 147353 reflections measured, 16829 independent reflections (R_{int} 0,0718), number of refined parameters 739, $GOOF$ 0,946, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ R_1 0,0731, wR_2 0,2172, R -factors for all reflections R_1 0,1259, wR_2 0,2860. The crystal contains two types of crystallographically independent molecules **a**, **b**. The antimony atom in molecule **1** is hexacoordinated, the equatorial positions contain carbon and oxygen atoms, and the axial positions contain two carbon atoms of phenyl radicals.

Keywords: synthesis, structure, pentaphenylantimony, 1,1-trifluoro-5,5,6,6,6-pentafluorohexane-2,4-dione, β -diketonate tetraphenylantimony $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$

For citation: Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V. Synthesis and structure of 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluorohexane-2,4-dionato-tetraphenylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):38–43. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260202

Введение

β -Дикетоны обладают высокой комплексообразующей способностью, выступая в роли эффективных *O,O*-лигандов [1]. К настоящему времени получены дикетонатные комплексы различных металлов, которые находят широкое применение в качестве катализаторов и фотолуминесцентных материалов [2–4].

Сурьма(V) благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей с низкой энергией проявляет выраженные акцепторные свойства по отношению к электронным парам донорных атомов, что позволяет получать стабильные гексакоординированные комплексы. Традиционные способы синтеза β -дикетонатов тетрафенилсурьмы, основанные на использовании галогенидов или алкоксидов сурьмы, часто являются многостадийными и создают трудности при выделении продуктов [5, 6]. Наиболее эффективным и простым в исполнении методом получения производных формулы Ar_4SbX является реакция замещения (деарилрования) пентаарилсурьмы соединениями, содержащими подвижный атом водорода [7, 8]. В таких реакциях продукт образуется в одну стадию с высоким выходом и достаточной чистотой.

Поскольку β -дикетоны в енольной форме являются сравнительно сильными Н–О-кислотами, их взаимодействие с пентафенилсурьмой протекает относительно легко с отщеплением бензола. Установлено, что введение электроотрицательных фторированных заместителей в структуру лиганда оказывает существенное влияние на геометрию молекул: лиганд координируется на металле анизобидентатно [9]. В настоящей работе осуществлена реакция пентафенилсурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионом, содержащим в β -положениях фторированные группы с различной электроотрицательностью (CF_3 и C_2F_5), что позволяет оценить их совместное влияние на структурные особенности образующегося комплекса.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дион производства фирмы Alfa Aesar, пентафенилсурьма синтезирована по известной методике.

Синтез $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**1**).

0,59 ммоль (0,300 г) пентафенилсурьмы, 0,59 ммоль (0,170 г) 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-диона и 3 мл бензола запаивали в ампулу и нагревали на водяной бане до полного растворения реагентов (10–15 минут). При медленном охлаждении ампулы до комнатной температуры наблюдали появление кристаллов. Ампулу вскрывали, растворитель удаляли испарением, твердый остаток перекристаллизовали из смеси ацетонитрила и изопропилового спирта (5:1 объемн.). Получили 0,708 г (87 %) желтых прозрачных кристаллов **1** с т. пл. 142 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1641 (C=O), 1576, 1518, 1476, 1435, 1331, 1306 (C–F *st*), 1200, 1144 (C–F *st*), 1098, 1070, 1059, 997, 795, 731, 691, 662, 579 (Sb–O), 534, 453 (Sb–C). Кристаллы $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{F}_8\text{Sb}$. Найдено, %: С 58,27; Н 3,08. Вычислено, %: С 58,38; Н 3,06.

РСА кристалла **1** 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 [10]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [11] и OLEX2 [12]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** 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 (№ 1913596 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Формула	$C_{60}H_{42}O_4F_{16}Sb_2$
M	1374,49
Сингония	триклинная
Пр. группа	$P-1$
$a, \text{Å}$	11,315(5)
$b, \text{Å}$	16,152(7)
$c, \text{Å}$	16,823(9)
$\alpha, ^\circ$	75,460(19)
$\beta, ^\circ$	78,89(3)
$\gamma, ^\circ$	89,639(18)
$V, \text{Å}^3$	2918(2)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,5644
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,022
$F(000)$	1358,5
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,25 \times 0,07$
Область сбора данных по 2θ , град	5,66–60,2
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	147353
Независимых отражений	16829
R_{int}	0,0718
Переменных уточнения	739
$GOOF$	0,946
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0731, wR_2 = 0,2172$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1259, wR_2 = 0,2860$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	2,33/–2,26

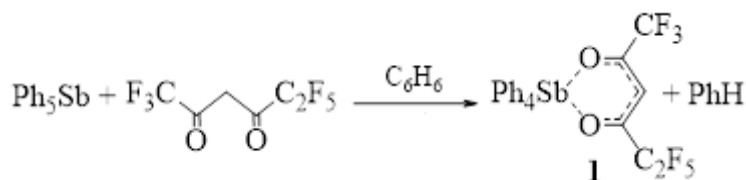
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)–O(1)	2,468(5)	C(1)–Sb(1)–C(21)	151,6(3)
Sb(1)–O(2)	2,510(5)	O(1)–Sb(1)–C(31)	165,6(2)
Sb(1)–C(1)	2,140(6)	O(2)–Sb(1)–C(11)	165,2(2)
Sb(1)–C(11)	2,149(6)	O(1)–Sb(1)–O(2)	74,20(19)
Sb(1)–C(21)	2,154(7)	O(2)–Sb(1)–C(31)	91,4(2)
Sb(1)–C(31)	2,163(7)	C(11)–Sb(1)–C(31)	103,4(3)
O(1)–C(44)	1,218(10)	O(1)–Sb(1)–C(11)	90,0(2)
O(2)–C(42)	1,241(11)	C(1)–Sb(1)–C(31)	100,2(2)
C(42)–C(43)	1,394(14)	O(2)–Sb(1)–C(1)	80,4(2)
C(44)–C(43)	1,411(15)	O(1)–Sb(1)–C(1)	77,7(2)
Sb(2)–O(3)	2,527(6)	C(1)–Sb(1)–C(31)	100,2(2)
Sb(2)–O(4)	2,488(6)	O(2)–Sb(1)–C(21)	78,6(2)
Sb(2)–C(51)	2,139(6)	O(1)–Sb(1)–C(21)	78,4(2)
Sb(2)–C(61)	2,137(7)	C(21)–Sb(1)–C(31)	99,2(2)
Sb(2)–C(71)	2,148(7)	C(1)–Sb(1)–C(11)	96,9(2)
Sb(2)–C(81)	2,143(6)	C(11)–Sb(1)–C(21)	98,6(2)
O(4)–C(94)	1,254(12)	O(3)–Sb(2)–O(4)	74,5(2)
O(3)–C(92)	1,250(13)	C(51)–Sb(2)–O(3)	165,5(2)
C(92)–C(93)	1,390(19)	C(71)–Sb(2)–O(4)	166,4(2)
C(94)–C(93)	1,403(19)	C(61)–Sb(2)–C(81)	151,1(3)

Обсуждение результатов

В работе [9] сообщается о синтезе и особенностях строения β -дикетонатов тетрафенилсурьмы, в хелатных лигандах которых в α -положениях имеются алкильные и фторированные алкильные заместители. В настоящей работе изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионом, содержащем две фторированные группы с различной электроотрицательностью. Реакцию проводили в бензоле в запаянной стеклянной ампуле при непродолжительном нагревании на водяной бане. Пригодные для РСА монокристаллы получали после перекристаллизации твердого продукта из ацетонитрила с добавлением изопропилового спирта.



Установлено, что продуктом реакции является β -дикетонат тетрафенилсурьмы с выходом 87 %. Комплекс **1** представляет собой кристаллическое соединение, устойчивое к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе.

По данным РСА, атом Sb в молекуле **1** имеет искаженную октаэдрическую координацию с атомами кислорода O(1) и O(2) хелатного лиганда и двумя атомами углерода C(11) и C(31) фенильных радикалов в экваториальной плоскости (рис. 1). В аксиальных положениях расположены другие атомы углерода C(1) и C(21) двух фенильных радикалов. В кристалле содержится два типа кристаллографически независимых молекул *a*, *б*. Поскольку геометрические параметры молекул отличаются друг от друга незначительно, в тексте будет описана лишь одна из них.

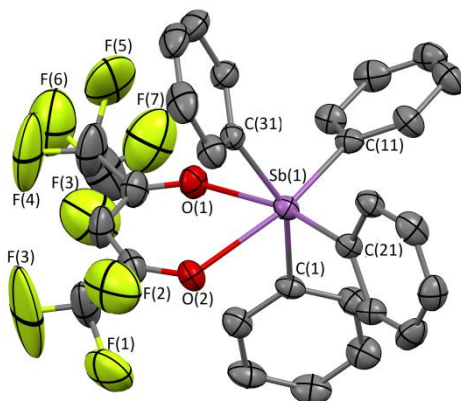


Рис. 1. Общий вид соединения **1**

Атомы углерода и кислорода выходят из средней плоскости [O(1)O(2)C(11)C(31)] на $\pm 0,003 \text{ \AA}$, при этом атом сурьмы лежит в этой плоскости. Металлоцикл [SbO₂C₃] имеют перегиб по диагонали O–O. Угол между плоскостями двух фрагментов цикла [SbO₂] и [C₃O₂] равен 163,09°. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360°. Однако экваториальный угол C(11)SbC(31) (103,4(2)°) значительно превышает теоретическое значение для правильного октаэдра (90°), при этом угол O(1)Sb(1)O(2) ожидаемо меньше и составляет 74,2(2)°. Углы O(1)Sb(1)C(11) и O(2)Sb(1)C(31) равны 91,0(2)° и 91,4(2)° соответственно. Диагональные углы C(31)Sb(1)O(1) и C(11)Sb(1)O(2) составляют 165,2(2)° и 165,6(2)°. Угол C(1)Sb(1)C(21) (151,6(3)°) принимает значение меньше теоретического 180°. Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2,140(6)–2,163(7) Å. При этом экваториальные связи являются и самой короткой и самой длинной (Sb(1)–C(31) и Sb(1)–C(11) соответственно).

Лиганд координируется на атом сурьмы анизобидентатно, поскольку расстояния Sb(1)–O(1) и Sb(1)–O(2) равны 2,468(5) и 2,510(5) Å. Значительное удлинение этих связей является основным отличием молекулы **1** от молекул ранее изученных нефторированных β -дикетонатов тетраа-

рилсурьмы(V) (расстояния Sb–O 2,185–2,340 Å) [13–22] и комплексов с β-дикетонами, содержащими одну фторалкильную группу (2,289(3)–2,376(3) Å) [9]. Стоит отметить, что более длинная связь Sb(1)–O(2) ближе к менее электроотрицательному заместителю (CF₃).

Связи O(1)–C(44) и O(2)–C(42) в цикле (1,218(10) и 1,241(11) Å) немного больше, чем среднее значение длины связи C=O в молекулах кетонов 1,210 Å, но меньше, чем значение длины связи C–O в молекулах спиртов 1,432 Å [23]. Связи C(42)–C(43) и C(44)–C(43) равны 1,394(14) и 1,411(15) Å.

Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах показаны на рис. 2. В кристалле **1** наблюдаются взаимодействия F⋯F I и II типов: $d(\text{F}\cdots\text{F})$ 2.87(2), 2.89(2) Å, $|\theta_1 - \theta_2| = 122(1)^\circ - 113(1)^\circ = 9(1)^\circ$, $138(1)^\circ - 97(1)^\circ = 42(1)^\circ$. Критерии определения типов таких взаимодействий сформулированы в статье [24].

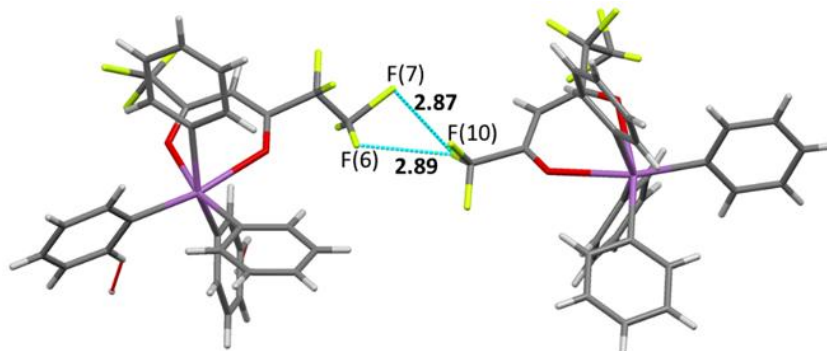


Рис. 2. Взаимодействия F⋯F в кристалле **1**

Данные ИК-спектроскопии подтверждают данные РСА. Так, в ИК-спектре **1** наблюдаются полосы при 453 см⁻¹, обусловленная колебаниями связи Sb–C_{Ar}, и полосы при 579 см⁻¹, характерные для колебаний Sb–O. Кроме того, спектры содержат характеристические полосы при 1144, 1306 см⁻¹ (C–F). Колебания связей C=C хелатного цикла проявляются в виде двух полос после полосы, отвечающей колебаниям группы C=O при 1518, 1576 см⁻¹, что соответствует литературным данным [25,26]. Полоса поглощения, вызванная колебаниями группы C=O, в спектре **1** (1641 см⁻¹) смещается в более низкочастотную область, по сравнению с полосой в спектре исходного β-дикетона (1650 см⁻¹) [27].

Выводы

Нагревание эквимольных количеств пентафенилсурьмы и 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-диона в растворе бензола приводит к образованию β-дикетоната тетрафенилсурьмы Ph₄Sb[CF₃CF₂C(O)CHC(O)CF₃] с выходом 87 %, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атомы Sb в **1** имеют искаженную октаэдрическую координацию с атомами O хелатного цикла и атомами C фенильных радикалов в экваториальной плоскости. Наличие электроотрицательных групп в α-положениях кетона влияет на прочность связывания лиганда с атомом металла, что выражается в удлинении расстояний Sb–O по сравнению с известными нефторированными β-дикетонатами тетраарилсурьмы.

Список источников

1. Aromí G., Gamez P., Reedijk J. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252 P. 964. DOI: 10.1016/J.CCR.2007.07.008
2. Wang D., Luo Z., Liu Z., et al. // *Dyes Pigm.* 2016. V. 132 P. 398. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2016.05.026
3. Ilmi R., Haque A., Al-Busaidi I. J. et al. // *Dyes Pigm.* 2019. V. 162 P. 59. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2018.10.011
4. Bouyahyi M., Roisnel T., Carpentier J.F. // *Organometallics.* 2010. V. 29. P. 491. DOI: 10.1021/om9009312
5. Matsumura Y., Okawara R. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1968. V. 4. P. 521. DOI: 10.1016/0020-1650(68)80024-8

6. Singhal K., Aggarwal A.K., Raj P. // Indian J. Chem. 1992. V. 31. P. 797. DOI: nopr.niscair.res.in/handle/123456789/46215
7. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 259. DOI: 10.1134/s1070328408040040
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 1. P. 5. EDN: TFLVXP
9. Sharutina O.K., Sharutin V.V., Artem'eva E.V. et al. // J. Fluor. Chem. 2019. V. 228. P. 109393. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109393
10. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
11. 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.
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
13. Cambridge Crystallographic Data Center, 2023.
14. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 8. EDN: OOFNJT
17. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 1. С. 34. ROI: jbc-01/3-1-1-34
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.118. EDN: TAMHFV
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.132. EDN: TAMHNI
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Муковоз П.П. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.122. EDN: TAMHGF
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С.136. EDN: TAMHNT
22. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
23. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1987. No. 12. P. 1. DOI: 10.1039/P298700000S1
24. Tothadi S., Joseph S., Desiraju G.R. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13, No. 7. P. 3242. DOI: 10.1021/cg400405t
25. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. // М.: ИЛ. 1963. 593 с.
26. Yoshimura T., Miyake C., Imoto S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46, No. 7. P. 2096. DOI: 10.1246/bcsj.46.2096
27. Online Spectral Database: <https://spectrabase.com/>.

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

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

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

*Статья поступила в редакцию 6 марта 2026 г.
The article was submitted 6 March 2026.*

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl

В.В. Шарутин^{1✉}, П.А. Слепухин^{2,3}, Д.П. Шевченко¹, О.К. Шарутина¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония, -стибония и цианометиллида трифенилфосфония с дигалогенодициануратами калия в воде или ацетонитриле получены комплексы золота [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**1**), [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃] (**2**), [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂] (**3**), Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl (**4**). По данным РСА, атомы пниктогена в катионах ионных комплексов **1–3** имеют тетраэдрическую координацию; в квадратных анионах атомы брома и цианогруппы окружают центральные атомы золота. В комплексе **4** атомы фосфора и золота тетраэдрически и квадратно координированы; илидный атом углерода располагается у атома золота в *транс*-положении относительно атома хлора. По данным РСА **1** (CCDC 2524652), C₂₂H₁₉AuBr₃N₂P, *M* = 779,06; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*; параметры ячейки: *a* = 9,0688(4) Å, *b* = 16,2023(7) Å, *c* = 17,0480(8) Å; α = 90,00°, β = 99,530(4)°, γ = 90,00°, *V* = 2470,38(19) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 2,095 г/см³; μ = 10,883 мм⁻¹; *F*(000) = 1456,0; обл. сбора по 2θ: 4,8–57°; всего отражений 10414; независимых отражений 6159 (*R*_{int} = 0,0337); *GOOF* = 0,974; *R*-фактор 0,0455; **2** (CCDC 2524655), C₄₃H₄₀Au₂Br₅N₃P₂, *M* = 1454,20; триклинная сингония, пр. гр. *P*-1; параметры ячейки: *a* = 10,6211(4) Å, *b* = 11,5872(6) Å, *c* = 11,8077(5) Å; α = 115,695(4)°, β = 91,956(3)°, γ = 115,224(4)°, *V* = 1141,09(9) Å³, *Z* = 1; ρ_{выч} = 2,116 г/см³; μ = 10,902 мм⁻¹; *F*(000) = 682,0; обл. сбора по 2θ: 4,4–57°; всего отражений 8285; независимых отражений 5615 (*R*_{int} = 0,0251); *GOOF* = 1,023; *R*-фактор 0,0506; **3** (CCDC 2524660), C₃₀H₂₈AuBr₂N₂Sb, *M* = 895,08; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*; параметры ячейки: *a* = 13,1198(6) Å, *b* = 14,8740(5) Å, *c* = 16,4548(7) Å; α = 90,00°, β = 103,964(4)°, γ = 90,00°, *V* = 3116,2(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,908 г/см³; μ = 8,154 мм⁻¹; *F*(000) = 1680,0; обл. сбора по 2θ: 4,22–57°; всего отражений 12717; независимых отражений 7810 (*R*_{int} = 0,0453); *GOOF* = 1,007; *R*-фактор 0,0652; **4** (CCDC 2524646), C₂₂H₁₆AuClN₃P, *M* = 895,08; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*c*; параметры ячейки: *a* = 8,3955(2) Å, *b* = 15,0045(3) Å, *c* = 17,1970(3) Å; α = 90,00°, β = 92,778(2)°, γ = 90,00°, *V* = 2163,77(8) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,798 г/см³; μ = 7,008 мм⁻¹; *F*(000) = 1120,0; обл. сбора по 2θ: 4,74–57°; всего отражений 9297; независимых отражений 5419 (*R*_{int} = 0,0239); *GOOF* = 1,022; *R*-фактор 0,0291.

Ключевые слова: синтез, строение, бромсодержащий циано-комплекс, золото, тетраорганилфосфоний, тетра-*n*-толилстибоний, илид, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и особенности строения комплексов золота [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl / В.В. Шарутин, П.А. Слепухин, Д.П. Шевченко, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 44–53. DOI: 10.14529/chem260203

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF GOLD COMPLEXES [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl

V.V. Sharutin¹✉, P.A. Slepukhin^{2,3}, D.P. Shevchenko¹, O.K. Sharutina¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Postovsky Institute of Organic Synthesis, Yekaterinburg, Russia

³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of tetraorganylphosphonium,-stibonium halides and triphenylphosphonium cyanomethylide with potassium dihalodicyanoaurates in water or acetonitrile gave gold complexes [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**1**), [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃] (**2**), [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂] (**3**), Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl (**4**). According to X-ray diffraction data, the pnictogen atoms in the cations of ionic complexes **1–3** have tetrahedral coordination; in square anions, the bromine atoms and cyano-groups surround the central gold atoms. In complex **4**, the phosphorus and gold atoms are tetrahedrally and square-ly coordinated; the ylide carbon atom is located at the gold atom in the *trans*-position relative to the chlorine atom. According to X-ray diffraction data **1** (CCDC 2524652), C₂₂H₁₉AuBr₃N₂P, *M* = 779.06; monoclinic syngony, space group P2₁/*n*; cell parameters: *a* = 9,0688(4) Å, *b* = 16,2023(7) Å, *c* = 17,0480(8) Å; α = 90,00°, β = 99,530(4)°, γ = 90,00°, *V* = 2470,38(19) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 2,095 g/cm³; μ = 10,883 mm⁻¹; *F*(000) = 1456,0; reg. collection by 2θ: 4,8–57°; total reflections 10414; independent reflections 6159 (*R*_{int} = 0,0337); *GOOF* = 0,974; *R*-factor 0,0455; **2** (CCDC 2524655), C₄₃H₄₀Au₂Br₅N₃P₂, *M* = 1454,20; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 10,6211(4) Å, *b* = 11,5872(6) Å, *c* = 11,8077(5) Å; α = 115,695(4)°, β = 91,956(3)°, γ = 115,224(4)°, *V* = 1141,09(9) Å³, *Z* = 1; ρ_{ввч} = 2,116 g/cm³; μ = 10,902 mm⁻¹; *F*(000) = 682,0; collection area by 2θ: 4,4–57°; total reflections 8285; independent reflections 5615 (*R*_{int} = 0,0251); *GOOF* = 1,023; *R*-factor 0,0506; **3** (CCDC 2524660), C₃₀H₂₈AuBr₂N₂Sb, *M* = 895,08; monoclinic syngony, space group P2₁/*n*; cell parameters: *a* = 13,1198(6) Å, *b* = 14,8740(5) Å, *c* = 16,4548(7) Å; α = 90,00°, β = 103,964(4)°, γ = 90,00°, *V* = 3116,2(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 1,908 g/cm³; μ = 8,154 mm⁻¹; *F*(000) = 1680,0; collection area by 2θ: 4,22–57°; total reflections 12717; independent reflections 7810 (*R*_{int} = 0,0453). *GOOF* = 1,007; *R*-factor 0,0652; **4** (CCDC 2524646), C₂₂H₁₆AuClN₃P, *M* = 895,08; monoclinic syngony, space group P2₁/*c*; cell parameters: *a* = 8,3955(2) Å, *b* = 15,0045(3) Å, *c* = 17,1970(3) Å; α = 90,00°, β = 92,778(2)°, γ = 90,00°, *V* = 2163,77(8) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 1,798 g/cm³; μ = 7,008 mm⁻¹; *F*(000) = 1120,0; collection area by 2θ: 4,74–57°; total reflections 9297; independent reflections 5419 (*R*_{int} = 0,0239); *GOOF* = 1,022; *R*-factor 0,0291.

Keywords: synthesis, structure, bromine-containing cyano-complex, gold, tetraorganylphosphonium, tetra(*p*-tolyl)stibonium, ylide, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A., Shevchenko D.P., Sharutina O.K. Synthesis and structural features of gold complexes [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):44–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260203

Введение

При разработке новых потенциально полезных соединений значительное внимание уделяется возможности участия молекул и других структурных единиц в нековалентных взаимодействиях, которые играют важную роль в определении физико-химических свойств, а также биологической активности данных соединений [1–6]. Кроме того, в настоящее время немалый интерес у исследователей вызывают металлоорганические координационные полимеры (МОКП) [7–12]. Среди обилия строительных блоков для МОКП важное место занимают цианидные комплексы, в частности соединения одновалентного и трехвалентного золота, обладающие такими свойствами, как люминесценция [13–16], двойное лучепреломление [17–19], вапохромизм [20–22], отрицательный коэффициент термического расширения [23, 24] и магнетизм [13, 25–27]. Стратегический выбор вспомогательных лигандов и противоионов позволяет модифицировать указанные

свойства. С целью расширения ряда потенциальных прекурсоров МОКП и в продолжение работы, посвященной изучению строения и свойств дигалогенодицианоауратных комплексов [28–33], мы осуществили синтез комплексов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$, $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ и определили их кристаллическое строение.

Экспериментальная часть

Синтез проводили в воздушной среде. Коммерчески доступные галогениды органилтрифенилфосфония (97 %, Alfa Aesar), дигалогенодицианоаураты калия, а также ацетонитрил (о. с. ч., Криохром) использовали без дополнительной очистки. Цианометилид трифенилфосфония получали по известной методике [34].

Синтез дибромодицианоаурата бромэтилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 99 мг (0,22 ммоль) бромида (2-бромэтил)трифенилфосфония в 10 мл воды. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали 5 мл воды, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Получили 145 мг (85 %) желтых кристаллов с т. пл. 110 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3063, 2955, 2170, 1587, 1485, 1437, 1412, 1341, 1315, 1287, 1271, 1204, 1186, 1119, 1107, 1026, 997, 916, 779, 745, 721, 687, 640, 517, 505, 486, 450, 419.

Синтез дибромодицианоаурата этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$ (2). К раствору 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 125 мг (0,22 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 10 мл воды. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали 5 мл воды, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 147 мг (92 %) желтых кристаллов с т. пл. 142 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3057, 3026, 2988, 2938, 2907, 2878, 2162, 1587, 1485, 1479, 1452, 1439, 1406, 1387, 1339, 1315, 1265, 1238, 1190, 1163, 1113, 1103, 1074, 1036, 1028, 1015, 997, 978, 932, 766, 750, 741, 733, 721, 689, 664, 530, 501, 488, 449, 436, 419.

Синтез дибромодицианоаурата тетра-*n*-толилстибония $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (3). Смесь 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия, 115 мг (0,22 ммоль) хлорида тетра-*n*-толилстибония и 10 мл ацетонитрила перемешивали 1 ч. Образующийся осадок фильтровали и промывали 2 мл ацетонитрила. Медленным испарением растворителя из фильтрата получили 162 мг (86 %) желтых кристаллов с т. разл. 144 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 3022, 2961, 2922, 2866, 2170, 2081, 1904, 1589, 1493, 1441, 1395, 1314, 1211, 1188, 1119, 1069, 1042, 1013, 966, 837, 795, 696, 633, 584, 478, 447, 428.

Синтез трифенил(цианометил)фосфонийдицианозолотохлорид $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (4). Смесь 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия, 84 мг (0,28 ммоль) цианометилид трифенилфосфония и 10 мл ацетонитрила перемешивали 1 ч, фильтровали от хлорида калия, выпавшего в осадок. Медленным испарением растворителя из фильтрата получили 0,134 г (74 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 112 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 3024, 2930, 2866, 2257, 2156, 2143, 1587, 1483, 1439, 1395, 1339, 1317, 1250, 1186, 1113, 997, 843, 756, 743, 723, 689, 547, 500, 428.

ИК-спектры соединений 1–4 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов 1–4 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 $T = 295(2)$ К). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода С-Н связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Все расчеты проведены в программной оболочке *Olex2* [35] с использованием программного пакета SHELX [36].

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 (№ 2524652 (1), № 2524655 (2), № 2524660 (3), № 2524646 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1 и 2 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 ₂₂ H ₁₉ AuBr ₃ N ₂ P	C ₄₃ H ₄₀ Au ₂ Br ₅ N ₃ P ₂	C ₃₀ H ₂₈ AuBr ₂ N ₂ Sb	C ₂₂ H ₁₆ AuClN ₃ P
<i>M</i>	779,06	1454,16	895,08	585,76
Сингония	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	\bar{P} 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,0688(4)	10,6211(4)	13,1198(6)	8,3955(2)
<i>b</i> , Å	16,2023(7)	11,5872(6)	14,8740(5)	15,045(3)
<i>c</i> , Å	17,0480(8)	11,8077(5)	16,4548(7)	17,1970(3)
α , град.	90,00	115,695(4)	90,00	90,00
β , град.	99,530(4)	91,956(3)	103,964(4)	92,778(2)
γ , град.	90,00	115,224(4)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	2470,38(19)	1141,09(9)	3116,2(2)	2163,77(8)
<i>Z</i>	4	1	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,095	2,116	1,908	1,798
μ , мм ⁻¹	10,883	10,902	8,154	7,008
<i>F</i> (000)	1456,0	682,0	1688,0	1120,0
Размер кристалла, мм	0,37 × 0,30 × 0,12	0,27 × 0,22 × 0,13	0,40 × 0,35 × 0,21	0,33 × 0,20 × 0,14
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	4,8–57	4,4–57	4,22–57	4,74–57
Диапазон индексов	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измеренных рефлексов	10414	8285	12717	9297
Число независимых рефлексов	6159	5615	7810	5419
<i>R</i> _{int}	0,0337	0,0251	0,0453	0,0239
<i>GOOF</i>	0,974	1,023	1,007	1,022
Число параметров	265	255	330	253
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0455, <i>wR</i> ₂ = 0,0866	<i>R</i> ₁ = 0,0506, <i>wR</i> ₂ = 0,1345	<i>R</i> ₁ = 0,0652, <i>wR</i> ₂ = 0,1581	<i>R</i> ₁ = 0,0291, <i>wR</i> ₂ = 0,0575
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,1147, <i>wR</i> ₂ = 0,1137	<i>R</i> ₁ = 0,0759, <i>wR</i> ₂ = 0,1530	<i>R</i> ₁ = 0,1509, <i>wR</i> ₂ = 0,2108	<i>R</i> ₁ = 0,0394, <i>wR</i> ₂ = 0,0620
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,51/–0,1137	1,60/–2,56	0,78/–1,25	0,45/–1,19

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

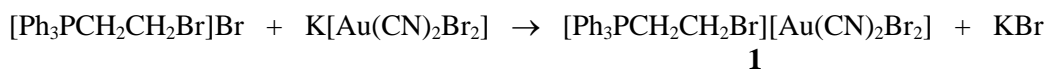
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Au(2)–Br(3)	2,4100(9)	Br(3)Au(2)Br(3 ¹)	179,998(7)
Au(2)–Br(3 ¹)	2,4100(9)	C(10 ¹)Au(2)C(10)	179,998(1)
Au(2)–C(10)	2,000(9)	C(9)Au(1)C(9 ¹)	179,999(2)
Au(2)–C(10 ¹)	2,000(9)	C(1)P(1)C(21)	110,0(3)
Au(1)–Br(2 ²)	2,4157(10)	C(1)P(1)C(7)	111,1(3)
Au(1)–Br(2)	2,4157(10)	C(21)P(1)C(7)	108,3(3)
Au(1)–C(9)	2,000(9)	C(11)P(1)C(1)	109,5(3)
Au(1)–C(9 ²)	2,000(9)	C(11)P(1)C(21)	109,3(3)
P(1)–C(1)	1,776(7)	C(11)P(1)C(7)	108,6(3)
P(1)–C(21)	1,777(7)	Br(2 ²)Au(1)Br(2)	180,0
P(1)–C(11)	1,775(7)	C(9)Au(1)Br(2)	90,1(2)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
P(1)–C(7)	1,792(7)	C(9)Au(1)Br(2 ²)	89,9(2)
N(1)–C(9)	1,097(9)	C(10 ¹)Au(2)Br(3)	90,5(2)
N(2)–C(10)	1,101(9)	C(10)Au(2)Br(3)	89,5(2)
Br(1)–C(8)	1,926(7)	C(10)Au(2)Br(3 ¹)	90,5(2)
Преобразования симметрии: ¹ 2–X, 2–Y, 1–Z; ² 2–X, 1–Y, 1–Z			
2			
Au(1)–Br(1 ¹)	2,4064(10)	Br(1)Au(1)Br(1 ¹)	179,999(1)
Au(1)–Br(1)	2,4064(10)	C(9 ¹)Au(1)C(9)	180,0(5)
Au(1)–C(9 ¹)	2,033(11)	Br(2)Au(2)Br(2 ²)	180,0
Au(1)–C(9)	2,033(11)	Br(3)Au(2)Br(3 ²)	180,0
Au(2)–Br(2)	2,4133(17)	C(10)Au(2)Br(3 ²)	172,7(14)
Au(2)–Br(2 ²)	2,4133(17)	C(10 ²)Au(2)C(10)	179,999(3)
Au(2)–Br(3)	2,418(4)	N(2)Br(3)Au(2)	177(2)
Au(2)–Br(3 ²)	2,418(4)	C(10)Br(3)N(2)	158(5)
Au(2)–C(10)	1,91(4)	N(1)C(9)Au(1)	176,4(10)
Au(2)–C(10 ²)	1,91(4)	Br(3)C(10)Au(2)	148(6)
P(1)–C(1)	1,789(8)	N(2)C(10)Au(2)	161(4)
P(1)–C(11)	1,802(8)	C(21)P(1)C(1)	108,6(4)
P(1)–C(21)	1,789(9)	C(21)P(1)C(11)	107,9(4)
P(1)–C(7)	1,788(10)	C(7)P(1)C(1)	108,5(4)
C(9)–N(1)	1,044(13)	C(7)P(1)C(11)	109,5(4)
C(10)–N(2)	1,40(5)	C(7)P(1)C(21)	111,8(4)
Преобразования симметрии: ¹ 2–X, 2–Y, 2–Z; ² 2–X, 1–Y, –Z			
3			
Au(1)–Br(1)	2,4124(18)	Br(2)Au(1)Br(1)	176,91(9)
Au(1)–Br(2)	2,3862(19)	C(8)Au(1)C(9)	175,4(7)
Au(1)–C(8)	2,101(13)	C(8)Au(1)Br(2)	88,6(4)
Au(1)–C(9)	2,142(15)	C(9)Au(1)Br(1)	91,8(6)
Sb(1)–C(11)	2,090(12)	C(11)Sb(1)C(21)	110,8(5)
Sb(1)–C(21)	2,103(12)	C(11)Sb(1)C(31)	109,7(5)
Sb(1)–C(31)	2,107(12)	C(11)Sb(1)C(1)	109,6(5)
Sb(1)–C(1)	2,102(13)	C(21)Sb(1)C(31)	114,0(6)
C(8)–N(1)	0,839(16)	C(21)Sb(1)C(1)	104,0(5)
C(9)–N(2)	0,728(17)	C(1)Sb(1)C(31)	108,5(5)
4			
Au(1)–Cl(1)	2,3215(11)	C(10)Au(1)Cl(1)	89,62(11)
Au(1)–C(10)	1,996(4)	C(10)Au(1)C(7)	88,50(14)
Au(1)–C(7)	2,101(4)	C(10)Au(1)C(9)	176,28(17)
Au(1)–C(9)	2,003(5)	C(7)Au(1)Cl(1)	177,73(9)
P(1)–C(21)	1,779(4)	C(9)Au(1)Cl(1)	88,13(12)
P(1)–C(1)	1,785(4)	C(9)Au(1)C(7)	93,82(14)
P(1)–C(7)	1,837(4)	C(21)P(1)C(1)	110,21(18)
P(1)–C(11)	1,792(4)	C(21)P(1)C(7)	113,23(16)
C(10)–N(3)	1,137(5)	C(21)P(1)C(11)	111,06(18)
C(9)–N(2)	1,138(5)	C(1)P(1)C(7)	105,86(18)
C(8)–N(1)	1,139(5)	C(1)P(1)C(11)	110,83(18)

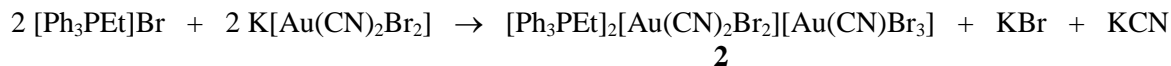
Обсуждение результатов

В литературе описаны строение многих комплексов золота, например [37–48]. В продолжение изучения структур указанных производных, в настоящей работе были синтезированы четыре комплекса золота: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$ (**2**), $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**3**), $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (**4**). Комплексы **1** и **2** синтезировали по обычной схеме – из дибромодицианурата калия и галогенидов тетраорганилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила. Соединение **3** получали смешиванием диб-

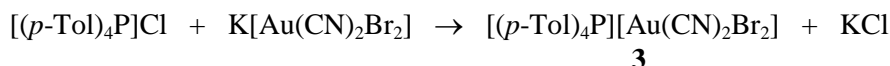
ромодицианоаурата калия и хлорида тетра-*n*-толилстибония в ацетонитриле. Комплекс **4** также синтезирован в ацетонитриле из дихлородицианоаурата калия и стабилизированного фосфорного илида $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CN})$.



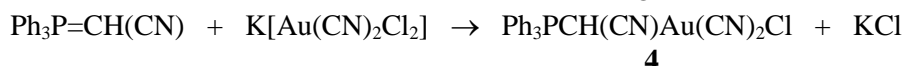
1



2



3



4

В ИК-спектрах соединений **1–4** полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ наблюдаются при 2170 (**1**), 2162 (**2**), 2170 (**3**), 2257, 2156, 2143 (**4**) cm^{-1} и имеют низкую интенсивность. Колебаниям связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ соответствуют полосы поглощения в области 1450–1435 и 1005–995 cm^{-1} (1437, 997 (**1**), 1439, 997 (**2**), 1439, 997 (**3**), 1439, 997 (**4**) cm^{-1}).

О кристаллическом строении соединений **1** и **4** ранее сообщалось в [43] и [46] соответственно, но в настоящей работе их строение было определено с большей точностью.

По данным РСА, кристаллы комплексов **1** и **2** состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых centrosymmetric квадратных дибромодицианоауратных анионов (рис. 1 и 2 соответственно).

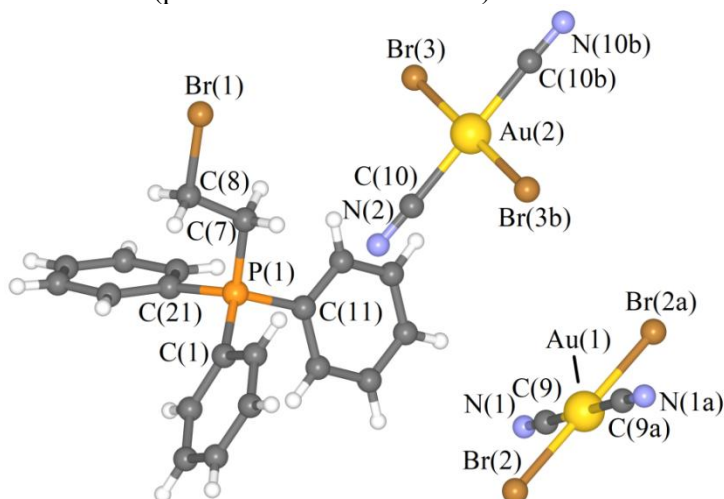


Рис. 1. Строение комплекса 1

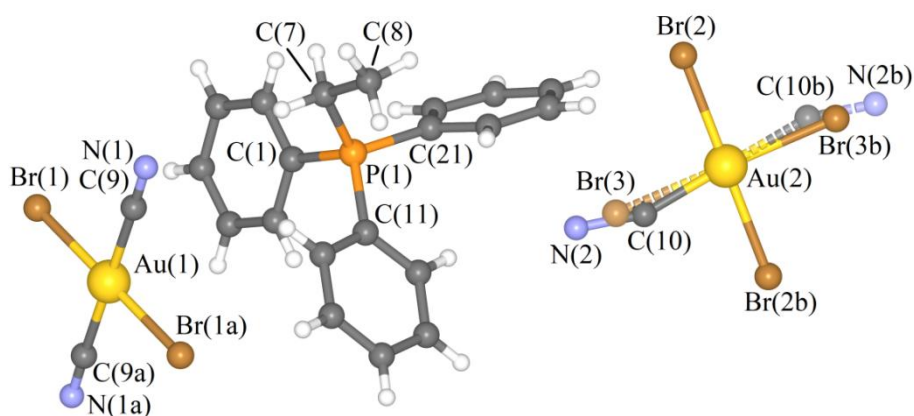


Рис. 2. Строение комплекса 2

Координация атомов фосфора незначительно искажена: углы СРС изменяются в интервалах $108,3(3)^\circ$ – $111,1(3)^\circ$ (**1**) и $107,9(4)^\circ$ – $111,8(4)^\circ$ (**2**). Атомы золота в анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ имеют практически неискаженную квадратную геометрию с *транс*-углами SAuC и *цис*-углами SAuCl , близкими к 180° и 90° . Связь $\text{P}-\text{C}_{\text{Алк}}$ ($1,792(7)$ Å) в (**1**) длиннее связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ ($1,775(7)$ – $1,777(7)$ Å), однако в **2** связи $\text{P}-\text{C}$ более выравнены ($1,788(10)$ – $1,802(8)$ Å). Расстояния $\text{Au}-\text{C}$ $2,000(9)$ Å (**1**) и $2,033(11)$ Å (**2**) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и *sp*-гибридизованного углерода ($2,05$ Å [49]). Длины связей $\text{Au}-\text{Br}$ [$2,4100(9)$, $2,4157(10)$ Å (**1**), $2,4064(10)$ – $2,418(4)$ Å (**2**)] также меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и брома ($2,56$ Å [49]).

Дибромодицианоурат тетра-*n*-толилстибония (**3**) имеет ионное строение и состоит из тетра-*n*-толилстибониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической геометрией атома сурьмы (углы CSbC изменяются в интервале $104,0(6)$ – $114,0(6)^\circ$; расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ составляют $2,090(12)$ – $2,107(12)$ Å) и практически неискаженных плоско-квадратных дибромодицианоуратных анионов (*транс*- и *цис*-углы близки к 180° и 90° соответственно; расстояния $\text{Au}-\text{Br}$ и $\text{Au}-\text{C}$ равны $2,4124(18)$, $2,3862(19)$ Å и $2,101(13)$, $2,142(15)$ Å соответственно) (рис. 3).

Кристаллическая организация в кристалле **3** обусловлена межмолекулярными водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,62$, $2,75$ Å) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}-\text{Au}$ ($2,89$, $3,00$ Å).

Известно, что продуктом реакции дихлородицианоурата калия с хлоридом цианометилтрифенилфосфония является ионный комплекс – дихлородицианоурат цианометилтрифенилфосфония, наряду с которым из реакционной среды был выделен цианометилтрифенилфосфоний)хлородицианозолота с выходом 6 % [46]. Вероятно, в реакционной смеси в условиях синтеза происходит образование цианометилида трифенилфосфония $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{CN}$, атакующего анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ с образованием комплекса **4**. Нами был осуществлен встречный синтез **4** взаимодействием дихлородицианоурата калия с цианометилидом трифенилфосфония, полученного нами по методике [50]. В данном случае основным продуктом реакции был комплекс **4**, выделенный с выходом 74 %.

В комплексе **4** атомы фосфора и золота имеют тетраэдрическую и квадратную координацию соответственно, при этом *транс*-положение относительно атома хлора у золота занято илидным атомом углерода (рис. 4).

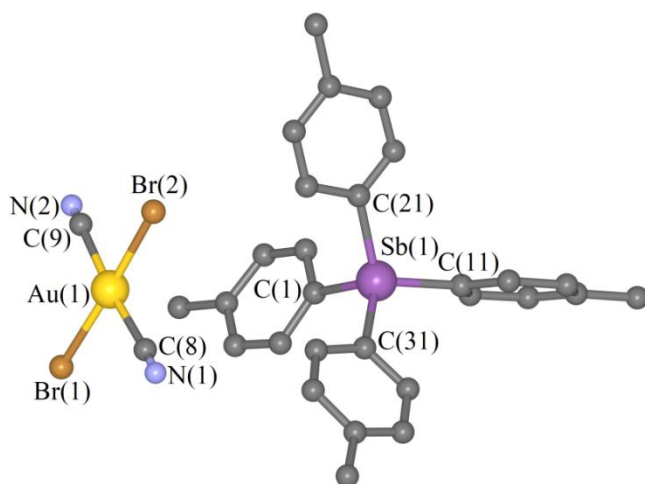


Рис. 3. Строение комплекса **3**
(атомы водорода не показаны)

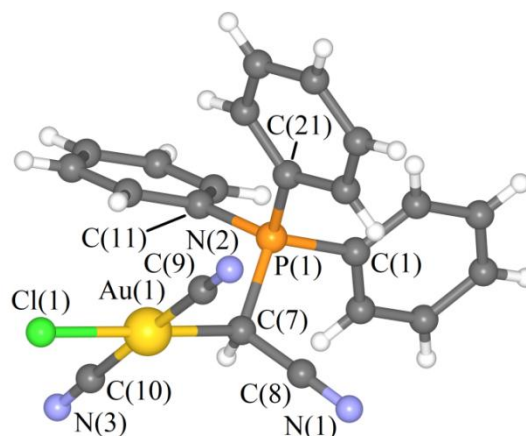


Рис. 4. Строение комплекса **4**

Углы CPC ($105,86(18)^\circ$ – $113,23(16)^\circ$) незначительно отличаются от таковых для **1–3**; углы $\text{P}(1)\text{C}(7)\text{Au}(1)$, $\text{C}(8)\text{C}(7)\text{Au}(1)$ и $\text{C}(8)\text{C}(7)\text{P}(1)$ равны $115,17(19)^\circ$, $111,21(18)^\circ$ и $112,48(18)^\circ$ соответственно. Связи $\text{P}(1)-\text{C}_{\text{Ph}}$ ($1,779(4)$ – $1,792(4)$ Å) короче, чем $\text{P}(1)-\text{C}(7)$ ($1,837(4)$ Å). Значения *транс*-углов SAuC $176,28(17)^\circ$ и $177,73(9)^\circ$ свидетельствует о незначительном искажении квадратной координации атома золота; *цис*-углы SAuC и SAuCl равны $93,82(14)^\circ$, $88,13(12)^\circ$ и $88,50(14)^\circ$, $89,62(11)^\circ$ соответственно. Расстояния $\text{Au}(1)-\text{C}(\text{CN})$ ($1,996(4)$, $2,003(5)$ Å) практически не отличаются от таковых в ионных комплексах; расстояние $\text{Au}(1)-\text{C}(7)$ составляет $2,101(4)$ Å и совпадает

ет с суммой ковалентных радиусов атома золота и sp^3 -гибридизованного атома углерода (2,12 Å [48]). Следует отметить, что в структурно охарактеризованном комплексе $Ph_3PC(H)(CN)AuCl_3$ сходного строения аналогичные длины связей атома золота с атомами углерода и хлора имеют меньшие значения (Au–C 2,083(4), Au–Cl 2,3095(13) Å) [51].

Выводы

Взаимодействием бромидов алкилтрифенилфосфония, хлорида тетра-*n*-толилстибония и цианометилида трифенилфосфония с дибромдицианоауратом калия получены ионные комплексы золота: $[Ph_3PCH_2CH_2Br][Au(CN)_2Br_2]$ (1), $[Ph_3PEt]_2[Au(CN)_2Br_2][Au(CN)Br_3]$ (2) и $[(p-Tol)_4Sb][Au(CN)_2Br_2]$ (3). Подобная реакция дихлородицианоаурата калия с цианометилилидом трифенилфосфония приводила к образованию (цианометилтрифенилфосфоний)хлородицианозолота $Ph_3PC(H)(CN)Au(CN)_2Cl$ (4). Строение комплексов доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Janiak C. // Dalton Trans. 2003. № 14. P. 2781. DOI: 10.1039/B305705B
2. Desiraju G.R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46, No. 44. P. 8342. DOI: 10.1002/anie.200700534
3. Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38, No. 9. P. 2622. DOI: 10.1039/B822963P
4. Sculfort S., Braunstein P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40, No. 5. P. 2741. DOI: 10.1039/C0CS00102C
5. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. // Crystals. 2020. V. 10, No. 3. P. 180. DOI: 10.3390/cryst10030180
6. Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 123. DOI: 10.1134/S0022476621010157
7. Batten S.R., Champness N.R. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2017. V. 375, No. 2084. ID 20160025. DOI: 10.1098/rsta.2016.0032
8. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. 2013. V. 341, No. 6149. ID 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444
9. Liu J., Chen L., Cui H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43, No. 16. P. 6011. DOI: 10.1039/C4CS00094C
10. Liu J.-Q., Luo Z.-D., Pan Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 406. P. 213145. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213145
11. Baranov A.Yu., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G. et al. // Inorganica Chim Acta. 2019. V. 494. P. 78. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.015
12. Petrovskii S.K., Paderina A.V., Sizova A.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49, No. 38. P. 13430. DOI: 10.1039/D0DT02583F
13. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634
14. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019, No. 7. P. 956. DOI: 10.1002/ejic.201801407
15. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642
16. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075
17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y
18. Katz M.J., Leznoff D.B. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c
19. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. // Polyhedron. 2016. V. 108. P. 93. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026
20. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. // Sensors. 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669

21. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Commun. 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H
22. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w
23. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153
24. Ovens J.S., Leznoff D.B. // CrystEngComm. 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI: 10.1039/C7CE02167D
25. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. // Polyhedron. 2007. V. 26, No. 9–11. P. 2189. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045
26. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, No. 1. P. 55. DOI: 10.1021/ic801094m
27. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/C0DT01546F
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 2. P. 169. DOI: 10.1134/S0036023620020151
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46, No. 9. P. 631. DOI: 10.1134/S1070328420090031
30. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69, No. 10. P. 1892. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4
32. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Изв. вузов. Сер. хим. технол. 2020. Т. 63, № 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097
33. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem210106
34. Schiemenz G.P., Engelhard H. // Chem. Ber. 1961. V. 94, No. 3. P. 578. DOI: 10.1002/cber.19610940304
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
36. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930
37. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 5. С. 373. EDN: IJUXPJ
38. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1499. EDN: MVNWFV
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
40. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 10. С. 1709. EDN: YFSSDV
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 6. С. 607. DOI: 10.1134/S0044457X1906014X
42. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 23. DOI: 10.14529/chem200103
43. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 22. DOI: 10.14529/chem210303
44. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 82. DOI: 10.14529/chem210406
45. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
46. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
47. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77–82. DOI: 10.14529/chem240105

48. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
49. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPIJG
50. Johnson A. Doctoral Thesis. Zaragoza: Zaragoza University, 2018. 401 p.
51. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. № 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600

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; младший научный сотрудник, Научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

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

Статья поступила в редакцию 15 января 2026 г.

The article was submitted 15 January 2026.

СТРОЕНИЕ БРОМИДОВ БРОМПРОПИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И 2-ГИДРОКСИ,5-БРОМБЕНЗИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин^{1✉}, П.А. Слепухин^{2,3}

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Структурно охарактеризованы ионные комплексы фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{VC}_6\text{H}_3(\text{OH}-2)(\text{Br}-5)]\text{Br}$ (**2**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. По данным РСА **1** $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{P}$, M 464,17; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,1690(4)$, $b = 10,1561(2)$, $c = 17,5963(6)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,957(3)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 1928,38(13)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,599$ г/см³, $\mu = 4,286$ мм⁻¹, $F(000) = 928,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: 4,68–57, размер кристалла 0,51×0,23×0,14 мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 9$, $-7 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 23$; всего отражений 7693; независимых отражений 4783; $R_{\text{int}} 0,0154$; $GOOF$ 1,011; $R_1 = 0,0441$, $wR_2 = 0,1006$; остаточная электронная плотность 1,75/–1,14 е/Å³; **2** $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{OP}$, M 528,21; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 9,1189(3)$, $b = 10,0544(3)$, $c = 24,2296(7)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 95,732(3)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2210,39(12)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,587$ г/см³, $\mu = 3,754$ мм⁻¹, $F(000) = 1056,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: 4,64–57, размер кристалла 0,35×0,26×0,18 мм; интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 5$, $-13 \leq k \leq 6$, $-32 \leq l \leq 32$; всего отражений 8157; независимых отражений 5416; $R_{\text{int}} 0,0214$; $GOOF$ 1,061; $R_1 = 0,0810$, $wR_2 = 0,2433$; остаточная электронная плотность 1,57/–2,28 е/Å³. В катионах органилтрифенилфосфония **1** и **2** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС в которых изменялись в интервалах 106,95(14)–111,08(15)° и 107,3(3)–112,6(3)° соответственно, расстояния Р–С составляли 1,791(3)–1,797(3) Å и 1,791(6)–1,844(6) 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 2522435 (**1**), No 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид, бромпропилтрифенилфосфоний, 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Слепухин П.А. Строение бромидов бромпропилтрифенилфосфония и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 54–59. DOI: 10.14529/chem260204

STRUCTURE OF BROMOPROPYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM AND 2-HYDROXY,5-BROMOBENZYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDES

V.V. Sharutin^{1✉}, P.A. Slepukhin^{2,3}¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia² Postovsky Institute of Organic Synthesis, Yekaterinburg, Russia³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

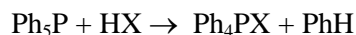
Abstract. The ionic phosphorus complexes [Ph₃P(CH₂)₃Br]Br (**1**) and [Ph₃PCH₂C₆H₃(OH-2)(Br-5)]Br (**2**) in whose the phosphorus atoms have distorted tetragonal coordination are structurally characterized. According to the X-ray diffraction data **1** C₂₁H₂₁Br₂P, *M* 464,17; monoclinic syngony, symmetry group P2₁/c; cell parameters: *a* = 11,1690(4), *b* = 10,1561(2), *c* = 17,5963(6) Å; α = 90,00°, β = 104,957(3)°, γ = 90,00°; *V* = 1928,38(13) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1,599 g/cm³, μ = 4,286 mm⁻¹, *F*(000) = 928,0, 2θ data acquisition range, deg: 4,68–57, crystal size 0,51×0,23×0,14 mm; reflection index ranges -14 ≤ *h* ≤ 9, -7 ≤ *k* ≤ 13, -14 ≤ *l* ≤ 23; total reflections 7693; independent reflections 4783; *R*_{int} = 0,0154; *GOOF* 1,011; *R*₁ = 0,0441, *wR*₂ = 0,1006; residual electron density 1,75/-1,14 e/Å³; **2** C₂₅H₂₁Br₂OP, *M* 528,21; monoclinic syngony, symmetry group P2₁/n; cell parameters: *a* = 9,1189(3), *b* = 10,0544(3), *c* = 24,2296(7) Å; α = 90,00, β = 95,732(3)°, γ = 90,00°; *V* = 2210,39(12) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1,587 g/cm³, μ = 3,754 mm⁻¹, *F*(000) = 1056,0, 2θ data acquisition range, deg: 4,64–57, crystal size 0,35×0,26×0,18 mm; reflection index ranges -11 ≤ *h* ≤ 5, -13 ≤ *k* ≤ 6, -32 ≤ *l* ≤ 32; total reflections 8157; independent reflections 5416; *R*_{int} = 0,0214; *GOOF* 1,061; *R*₁ = 0,0810, *wR*₂ = 0,2433; residual electron density 1,57/-2,28 e/Å³. In organyltriphenylphosphonium cations **1** and **2**, the phosphorus atoms have tetragonal coordination, the CPC angles in which varied in the ranges of 106,95(14)–111,08(15)° and 107,3(3)–112,6(3)°, respectively, the P–C distances were 1,791(3)–1,797(3) Å and 1,791(6)–1,844(6) Å, which is slightly lower than the sum of the covalent radii of the partner atoms (1,83 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2522435 (**1**), No. 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: bromide, bromopropyltriphenylphosphonium, 2-hydroxy,5-bromobenzyltriphenylphosphonium, structure, X-ray structural analysis

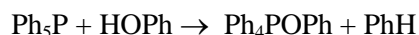
For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A. Structure of bromopropyltriphenylphosphonium and 2-hydroxy,5-bromobenzyltriphenylphosphonium bromides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):54–59. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260204

Введение

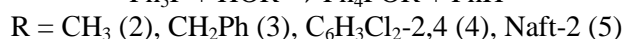
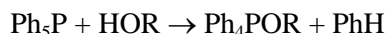
Способы синтеза производных фосфора общей формулы Ph₄PX (X – электроотрицательный лиганд) хорошо известны [1, 2]. Так, пентафенилфосфор, который Г. Виттиг получил в 1953 году, является базовым реагентом для синтеза новых производных фосфора общей формулы Ph₄PX по реакции деарилрования Ph₅P кислотами HX [3].



Показано, что пентафенилфосфор охотно отщепляет в мягких условиях один фенильный лиганд при действии фенола, при этом с высоким выходом образуется феноксид тетрафенилфосфора [4].

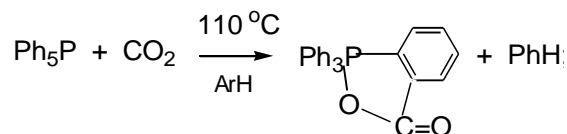


Найдено, что взаимодействие спиртов и других фенолов с пентафенилфосфором приводило к образованию алкоксидов и ароксидов тетрафенилфосфора с выходом до 99 % [5].



Позднее аналогичные реакции были приведены в публикации А.П.Зыковой [6].

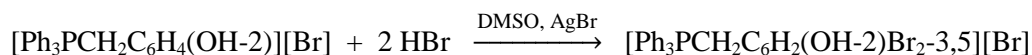
Весьма интересна реакция пентафенилфосфора с углекислым газом, когда из реакционной смеси было выделено гетероциклическое соединение – 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз[с]1,2-оксафосфан [7–9].



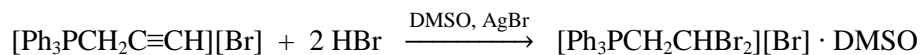
Бензолсульфонат тетрафенилфосфония был также получен внедрением оксида серы(VI) по связи P–C в пентафенилфосфоре [10]. После пропускания оксида серы SO₃ через раствор Ph₅P в бензоле с последующим удалением растворителя и перекристаллизации остатка из воды с высоким выходом был получен гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония.

Известно, что пентафенилфосфор при действии карбоновых или аренсульфоновых кислот превращается в карбоксилаты или аренсульфонаты тетрафенилфосфора, которые представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране, диоксане [10–12]. По данным рентгеноструктурного анализа, все перечисленные выше соединения тетрафенилфосфония являются ионными комплексами, как и галогениды тетрафенилфосфония и алкилтрифенилфосфония, которые можно синтезировать по реакции кватернизации из органилгалогенида и триорганилфосфина [1, 2, 13–16].

Иодиды тетраорганилфосфония, которые синтезируют из соответствующих хлоридов или бромидов и иодистого калия в воде, также имеют ионное строение [17–19] и могут быть использованы для синтеза трииодидов тетраорганилфосфония [20, 21]. В свою очередь, бромиды тетраорганилфосфония используются в синтезе полифункциональных бромидов тетраорганилфосфония [22]. Так, из реакционной смеси, содержащей эквимолярные количества бромида серебра, бромида 2-оксибензилтрифенилфосфония и бромистоводородной кислоты в растворе диметилсульфоксида были выделены кристаллы бромида (2-окси)(3,5-дибром)бензилтрифенилфосфония, т.е. имело место бромирование фенильного фрагмента 2-оксибензилтрифенилфосфония, т.е. при действии бромистоводородной кислоты в условиях реакции имело место электрофильное замещение атомов водорода в бензольном кольце бензильного фрагмента исходного фосфорсодержащего соединения:



В растворе диметилсульфоксида при комнатной температуре реакция бромида пропинилтрифенилфосфония с бромистоводородной кислотой в присутствии бромистого серебра имеет место образование сольвата бромида дибромметилтрифенилфосфония с диметилсульфоксидом:



Преобразование пропинилового заместителя в дибромметильный при действии бромистоводородной кислоты на исходный бромид пропинилтрифенилфосфония протекает против правила Марковникова, а бромистое серебро, как и в предыдущей реакции, не было задействовано в образовании конечного продукта.

В настоящей публикации опубликованы кристаллические структуры бромидов бромпропилтрифенилфосфония (1) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (2).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединения 1 и 2 производства фирмы Alfa Aesar.

ИК-спектр соединения 1 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr 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 ди-

фрактometре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при T = 295(2) К). 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 [23] с использованием программного пакета SHELX [24].

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1** и **2** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2522435 (**1**), No 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

Параметр	1	2
Формула	C ₂₁ H ₂₁ Br ₂ P	C ₂₅ H ₂₁ Br ₂ OP
<i>M</i>	464,17	528,21
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	11,1690(4)	9,1189(3)
<i>b</i> , Å	10,1561(2)	10,0544(3)
<i>c</i> , Å	17,5963(6)	24,2296(7)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	104,957(3)	95,732(3)
γ , град.	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1928,38(10)	2210,39(12)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,599	1,587
μ , мм ⁻¹	4,286	3,754
<i>F</i> (000)	928,0	1056,0
Размер кристалла, мм	0,51×0,23×0,14	0,35×0,26×0,18
Область сбора данных по 2 θ , град.	4,68–57	4,64–57
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Измерено отражений	7693	8157
Независимых отражений	4783	5416
Переменных уточнения	217	273
<i>GOOF</i>	1,011	1,061
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0441, <i>wR</i> ₂ = 0,1006	<i>R</i> ₁ = 0,0810, <i>wR</i> ₂ = 0,2433
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0638, <i>wR</i> ₂ = 0,1114	<i>R</i> ₁ = 0,1215, <i>wR</i> ₂ = 0,2807
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,75/-1,14	1,57/-2,28

Обсуждение результатов

Показано, что структуры бромидов бромпропилтрифенилфосфония (**1**) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (**2**) состоят из катионов алкилтрифенилфосфония и бром-анионов (рис. 1, 2). В катионах **1** и **2** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС в которых изменялись в интервале 106,95(14)–111,08(15)° и 107,3(3)–112,6(3)°, длины связей Р–С составляли 1,791(3)–1,797(3) Å и 1,791(6)–1,806(6) Å соответственно, что несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров [25].

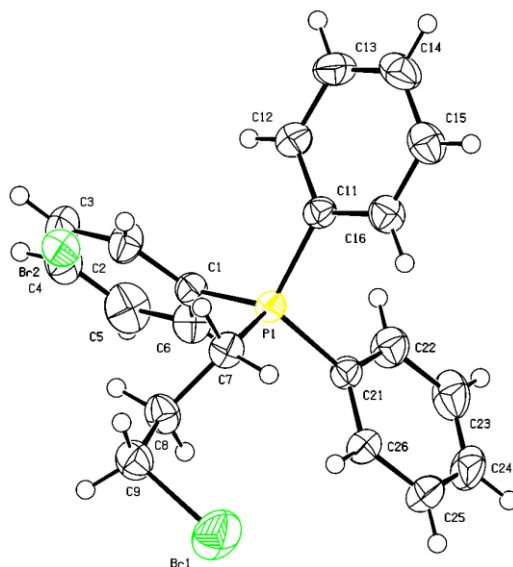


Рис. 1. Строение комплекса 1

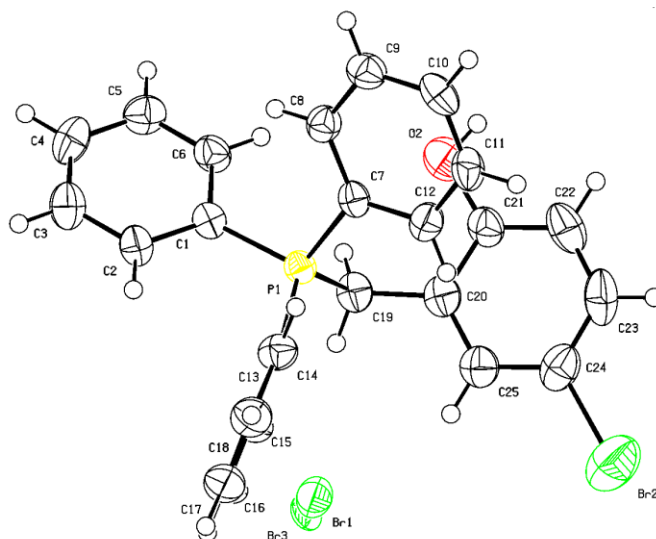


Рис. 2. Строение комплекса 2

Расстояния С–Вг в **1** и **2** составляли 1,934(4) и 1,874(8) Å соответственно, другие геометрические параметры комплексов близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [26].

Заключение

Таким образом, бромиды бромпропилтрифенилфосфония (**1**) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (**2**) имеют ионную структуру с тетрагональной координацией атомов фосфора в катионах тетраорганилфосфония. Структурные характеристики комплексов **1** и **2** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора.

Список источников

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 276 с.
2. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. Т. 5. Соединения фосфора и серы. М.: Химия, 1983. 720 с.
3. Wittig G., Geissler G. // Ann. 1953. Bd. 580. S. 44.
4. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Григорьева И.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 10. С. 2234.

5. Razuvayev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99, No. 1. P. 93.
6. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5.
7. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Э.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 1. С. 91.
8. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325.
9. Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58, № 10. С. 2305.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // J. Gen. Chem. 2009. V. 79, No. 1. P. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
12. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
13. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 40. DOI: 10.14529/chem190305
14. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
15. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
16. Шарутин В.В., Слепухин П.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 185. DOI: 10.14529/chem260116
17. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem180105
18. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Кункурдонова Б.Б. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 10. С. 73. EDN: NCYUMOT
19. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Кункурдонова Б.Б. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 1. С. 63. EDN: OOWPAJ
20. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
21. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 5. С. 81. EDN: PCFIRR
22. 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
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI:10.1107/S0108767307043930
25. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPIJG
26. Cambridge Crystallographic Data Center. 2023 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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; младший научный сотрудник, научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Статья поступила в редакцию 26 января 2026 г.

The article was submitted 26 January 2026.

ТРИС(3-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)СУРЬМА. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

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

Аннотация. Взаимодействием *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с хлоридом меди(II) в ацетоне получен с выходом 91 % дихлорид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**1**). Продуктами окисления *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы бромом или иодом в бензоле являются соответствующие дибромид (**2**) и диодид (**3**) полученные с выходами 94 и 81 % соответственно. Окисление *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы пероксидом бензоила в бензоле и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире сопровождается образованием дибензоата (**4**) и *бис*(3,4-дифторбензоата) (**5**) *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с выходами 87 и 67 %. Соединения **1–5** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [C₂₁H₁₂F₉Cl₂Sb, *M* 627,96; пространственная группа *P*-1, *a* = 9,029(4), *b* = 11,036(6), *c* = 12,530(8) Å, $\alpha = 105,52(3)^\circ$, $\beta = 91,21(3)^\circ$, $\gamma = 100,432(16)^\circ$, *V* = 1179,9(11) Å³, размеры кристалла 0,65×0,33×0,13 мм, интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 21$, всего отражений 78415, независимых отражений 12030, *R*_{int} 0,0385, *GOOF* 1,062, *R*₁ = 0,0533, *wR*₂ = 0,1515, остаточная электронная плотность 1,50/−0,99 е/Å³], **2** [C₂₁H₁₂F₉Br₂Sb, *M* 716,88; пространственная группа *P*-1, *a* = 9,080(11), *b* = 11,080(11), *c* = 12,538(12) Å, $\alpha = 104,51(3)^\circ$, $\beta = 91,81(5)^\circ$, $\gamma = 100,28(6)^\circ$, *V* = 1198(2) Å³, размеры кристалла 0,65×0,65×0,47 мм, интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 19$, всего отражений 44442, независимых отражений 10014, *R*_{int} 0,0908, *GOOF* 1,052, *R*₁ = 0,0933, *wR*₂ = 0,2223, остаточная электронная плотность 1,28/−4,96 е/Å³], **3** [C₂₁H₁₂F₉I₂Sb, *M* 810,86; пространственная группа *P*2₁/*n*, *a* = 16,933(6), *b* = 7,588(3), *c* = 19,587(7) Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 98,256(13)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, *V* = 2490,7(17) Å³, размеры кристалла 0,65×0,53×0,3 мм, интервалы индексов отражений $-30 \leq h \leq 30$, $-13 \leq k \leq 13$, $-35 \leq l \leq 34$, всего отражений 89517, независимых отражений 14969, *R*_{int} 0,0580, *GOOF* 1,075, *R*₁ = 0,0725, *wR*₂ = 0,1448, остаточная электронная плотность 1,89/−1,86 е/Å³], **4** [C₃₅H₂₂O₄F₉Sb, *M* 799,28; пространственная группа *P*-1, *a* = 10,853(7), *b* = 11,440(6), *c* = 15,627(7) Å, $\alpha = 106,315(18)^\circ$, $\beta = 102,12(2)^\circ$, $\gamma = 103,02(3)^\circ$, *V* = 1735(17) Å³, размеры кристалла 0,32×0,24×0,15 мм, интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$, всего отражений 117471, независимых отражений 10572, *R*_{int} 0,0367, *GOOF* 1,065, *R*₁ = 0,0392, *wR*₂ = 0,1057, остаточная электронная плотность 1,25/−1,10 е/Å³] и **5** [C₇₀H₃₆O₈F₂₆Sb₂, *M* 1742,54; пространственная группа *P*2₁/*c*, *a* = 20,148(5), *b* = 9,182(2), *c* = 37,500(11) Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 101,116(13)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, *V* = 6807(3) Å³, размеры кристалла 0,46×0,3×0,17 мм, интервалы индексов отражений $-24 \leq h \leq 25$, $-11 \leq k \leq 11$, $-48 \leq l \leq 48$, всего отражений 171846, независимых отражений 15043, *R*_{int} 0,0356, *GOOF* 1,145, *R*₁ = 0,0447, *wR*₂ = 0,0998, остаточная электронная плотность 1,46/−1,03 е/Å³] атомы сурьмы в **1–5** имеют координацию тригональной бипирамиды с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–Hal равны 2,4576(15), 2,4741(14) Å в **1**, 2,605(2), 2,634(2) Å в **2** и 2,8477(10), 2,8709(10) Å в **3**. В кристаллах **4** и **5** атомы сурьмы координированы атомами кислорода бидентатных карбоксилатных лигандов (расстояния Sb–O и Sb⋯O=C составляют 2,139(2), 2,145(2) и 2,607(7), 2,666(8) Å в **4** и 2,118(2)–2,136(2), 2,607(7)–2,838(9) Å в **5**).

Ключевые слова: *трис*(3-трифторметилфенил)сурьма, галогены, пероксид бензоила, 3,4-дифторбензойная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Крошнина В.В. *Трис*(3-трифторметилфенил)сурьма. Реакции окислительного присоединения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 60–69. DOI: 10.14529/chem260205

TRIS(3-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)ANTIMONY. OXIDATIVE ADDITION REACTIONS

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

Abstract. The reaction of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony with copper(II) chloride in acetone afforded *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony dichloride (**1**) in 91% yield. The oxidation products of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony with bromine or iodine in benzene are dibromide (**2**) and diiodide (**3**) obtained in 94% and 81% yields, respectively. Oxidation of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony with benzoyl peroxide in benzene and tert-butyl hydroperoxide in the presence of 3,4-difluorobenzoic acid (molar ratio 1:1:2) in ether is accompanied by the formation of *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony dibenzoate (**4**) and *bis*(3,4-difluorobenzoate) (**5**) in 87% and 67% yields. Compounds **1–5** were identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray analysis data of obtained on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K, of crystals **1** [C₂₁H₁₂F₉Cl₂Sb, *M* 627.96; space group *P*-1, *a* = 9.029(4), *b* = 11.036(6), *c* = 12.530(8) Å, $\alpha = 105.52(3)$ degrees, $\beta = 91.21(3)$ degrees, $\gamma = 100.432(16)$ degrees, *V* = 1179.9(11) Å³, crystal dimensions 0.65×0.33×0.13 mm, reflection index intervals $-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 21$, total reflections 78415, independent reflections 12030, *R*_{int} 0.0385, GOOF 1.062, *R*₁ = 0.0533, *wR*₂ = 0.1515, residual electron density 1.50/−0.99 e/Å³], **2** [C₂₁H₁₂F₉Br₂Sb, *M* 716.88; space group *P*-1, *a* = 9.080(11), *b* = 11.080(11), *c* = 12.538(12) Å, $\alpha = 104.51(3)$ degrees, $\beta = 91.81(5)$ degrees, $\gamma = 100.28(6)$ degrees, *V* = 1198(2) Å³, crystal dimensions 0.65×0.65×0.47 mm, reflection index intervals $-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 19$, total reflections 44442, independent reflections 10014, *R*_{int} 0.0908, GOOF 1.052, *R*₁ = 0.0933, *wR*₂ = 0.2223, residual electron density 1.28/−4.96 e/Å³], **3** [C₂₁H₁₂F₉I₂Sb, *M* 810.86; space group *P*2₁/*n*, *a* = 16.933(6), *b* = 7.588(3), *c* = 19.587(7) Å, $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 98.256(13)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees, *V* = 2490.7(17) Å³, crystal dimensions 0.65×0.53×0.3 mm, reflection index intervals $-30 \leq h \leq 30$, $-13 \leq k \leq 13$, $-35 \leq l \leq 34$, total reflections 89517, independent reflections 14969, *R*_{int} 0.0580, GOOF 1.075, *R*₁ = 0.0725, *wR*₂ = 0.1448, residual electron density 1.89/−1.86 e/Å³], **4** [C₃₅H₂₂O₄F₉Sb, *M* 799.28; space group *P*-1, *a* = 10.853(7), *b* = 11.440(6), *c* = 15.627(7) Å, $\alpha = 106.315(18)$ degrees, $\beta = 102.12(2)$ degrees, $\gamma = 103.02(3)$ degrees, *V* = 1735(17) Å³, crystal dimensions 0.32×0.24×0.15 mm, reflection index intervals $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$, total reflections 117471, independent reflections 10572, *R*_{int} 0.0367, GOOF 1.065, *R*₁ = 0.0392, *wR*₂ = 0.1057, residual electron density 1.25/−1.10 e/Å³] and **5** [C₇₀H₃₆O₈F₂₆Sb₂, *M* 1742.54; space group *P*2₁/*c*, *a* = 20.148(5), *b* = 9.182(2), *c* = 37.500(11) Å, $\alpha = 90.00^\circ$ degrees, $\beta = 101.116(13)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees, *V* = 6807(3) Å³, crystal dimensions 0.46×0.3×0.17 mm, reflection index intervals $-24 \leq h \leq 25$, $-11 \leq k \leq 11$, $-48 \leq l \leq 48$, total reflections 171846, independent reflections 15043, *R*_{int} 0.0356, GOOF 1.145, *R*₁ = 0.0447, *wR*₂ = 0.0998, residual electron density 1.46/−1.03 e/Å³] antimony atoms in **1–5** have a trigonal bipyramidal coordination with electronegative ligands in axial positions. The Sb–Hal bond lengths are 2.4576(15), 2.4741(14) Å in **1**, 2.605(2), 2.634(2) Å in **2** and 2.8477(10), 2.8709(10) Å in **3**. In crystals **4** and **5**, the antimony atoms are coordinated by the oxygen atoms of the bidentate carboxylate ligands (the Sb–O and Sb⋯O=C distances are 2.139(2), 2.145(2) and 2.607(7), 2.666(8) Å in **4** and 2.118(2)–2.136(2), 2.607(7)–2.838(9) Å in **5**).

Keywords: *tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony, halogens, benzoyl peroxide, 3,4-difluorobenzoic acid, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Senchurin V.S., Sharutin V.V., Kroshnina V.V. *Tris*(3-trifluoromethylphenyl)antimony. Oxidative addition reactions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):60–69. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260205

Введение

В литературе достаточно хорошо описаны синтез и особенности строения производных триарилсурьмы с алкильными заместителями в арильных лигандах [1, 2]. Соединения сурьмы(III), содержащие в арильных лигандах один или два трифторметильных заместителя известны в меньшей степени. Так, *трис*-(3,5-*бис*-трифторметилфенил)сурьма получена взаимодействием

3,5-бис(трифторметилфенил)магнийбромид [3–5] или 3,5-бис(трифторметилфенил)лития [6, 7] с треххлористой сурьмой. Реакция ее последующего деариллирования хлороводородной кислотой сопровождается замещением одной арильной группы хлором [8]. Смешаннолигандная триарилсурьма ($Ar_2Ar'Sb$) выделена при обработке треххлористой сурьмы смесью 2,4-бис(трифторметилфенил)лития и 2,6-бис(трифторметилфенил)лития (2:1 мольн.). Структура продукта реакции подтверждена РСА [9].

Среди соединений сурьмы с одной трифторметильной группой в арильном лиганде наиболее изучена *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьма [10, 11] и ее производные; дикарбоксилаты и дигалогениды. Так, диацетат *трис*(4-трифторметилфенил)сурьмы получен окислением *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы (диацетоксиидо)бензолом [12], дибензоат – окислением пероксидом бензоила [13], а *бис*(2,5-дифторбензоат) окислением *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-дифторбензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) [14]. Применение диацетата *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы в реакциях *кросс*-сочетания по Сузуки с бороновыми реагентами позволило получить различные диарилы общей формулы $4-CF_3-C_6H_4-Ar$ [12]. *Трис*-(4-трифторметилфенил)сурьма окисляется сульфурилхлоридом [15], бромом [11], дибромидом или дихлоридом меди [14] до соответствующих дигалогенидов выделенных с высокими выходами (85–92 %). В результате обработки дибромидом *трис*-(4-трифторметилфенил)сурьмы избытком (4-трифторметилфенил)лития получена *пентакис*(4-трифторметилфенил)сурьма с выходом 72% [11].

Для аналогичных *мета*-производных известна *трис*(3-трифторметилфенил)сурьма, полученная с выходом 60 % в виде неокрашенной жидкости с температурой кипения 174–175°C/1 мм рт. ст. еще в 1943 году в результате взаимодействия (3-трифторметилфенил)магнийбромидом с треххлористой сурьмой [16]. Целью данной работы был синтез органических соединений сурьмы, содержащих водорастворимые функциональные группы, для улучшения растворимости металлоорганических соединений сурьмы в воде и последующего потенциального применения в биологии. Однако в дальнейшем реакционная способность *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы практически не изучалась. Единственным примером может служить реакция *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1), когда вместо ожидаемого продукта – *бис*-2,4-диметилбензолсульфоната *трис*(3-трифторметилфенил) сурьмы был получен с выходом 34 % 2,4-диметилбензолсульфонат *тетракис*(3-трифторметилфенил) сурьмы [17].

В настоящей работе описаны синтез и строение нескольких производных пятиявалентной сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 , содержащих трифторметильный заместитель в *мета*-положении арильного кольца: (3- $CF_3C_6H_4$)₃SbCl₂ (**1**), (3- $CF_3C_6H_4$)₃SbBr₂ (**2**), (3- $CF_3C_6H_4$)₃SbI₂ (**3**), (3- $CF_3C_6H_4$)₃Sb[OC(O)Ph]₂ (**4**) и (3- $CF_3C_6H_4$)₃Sb[OC(O)C₆H₃F₂-3,4]₂ (**5**).

Экспериментальная часть

Трис(3-трифторметилфенил)сурьму синтезировали по методике, описанной в [1, 16].

Дихлорид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (1). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы в 15 мл ацетона приливали, при перемешивании раствор 0,24 г (1,80 ммоль) хлорида меди(II) в 100 мл ацетона. Наблюдали выпадение мелкодисперсного осадка хлорида меди(I). Через 1 час раствор декантировали и осадок промывали ацетоном. После медленного испарения растворителя получили 0,51 г (91 %) светло-желтых кристаллов соединения 1 с т. пл. 117 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3073, 1600, 1479, 1425, 1329, 1317, 1277, 1171, 1126, 1099, 1084, 1063, 995, 935, 901, 797, 692, 646, 500, 428.

Дибромид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (2). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы в 15 мл бензола приливали, при перемешивании, раствор 0,14 г (0,90 ммоль) брома в 50 мл бензола. После медленного испарения растворителя получили 0,61 г (94 %) светло-коричневых кристаллов соединения 2 с т. пл. 154 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3073, 1599, 1425, 1331, 1319, 1310, 1277, 1184, 1171, 1163, 1142, 1134, 1119, 1098, 1082, 1061, 993, 932, 893, 795, 691, 644, 500, 426.

По аналогичной методике получен с выходом 81 %, **диодид *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (3)**, темно-коричневые кристаллы, с т. пл. 120 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 3042, 1601, 1424, 1323, 1312, 1277, 1186, 1173, 1132, 1096, 1082, 1059, 994, 922, 889, 793, 689, 644, 500, 424.

Дибензоат трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (4). К раствору 0,5 г (0,90 ммоль) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы в 20 мл бензола добавляли 0,22 г (0,90 ммоль) пероксида бензоила. После медленного испарения растворителя получили 0,63 г (87 %) светло-желтых кристаллов соединения **4** с т. пл. 149 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3077, 3032, 2924, 2858, 1759, 1624, 1616, 1578, 1491, 1452, 1416, 1339, 1325, 1279, 1227, 1172, 1128, 1101, 1090, 1063, 1026, 997, 935, 852, 801, 714, 698, 689, 646, 615, 553, 503, 449, 432.

Бис(3,4-дифторбензоат) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (5). Смесь 0,18 г (0,32 ммоль) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы, 0,10 г (0,64 ммоль) 3,4-дифторбензойной кислоты и 0,05 г (0,32 ммоль) 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида в 20 мл диэтилового эфира выдерживали при температуре 20 °С 24 часа. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан (5:1 объемн.). Получили 0,19 г (67 %) неокрашенных кристаллов соединения **5** с т. пл. 204 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3086, 2909, 2801, 1637, 1602, 1589, 1520, 1479, 1425, 1359, 1325, 1314, 1281, 1237, 1205, 1188, 1170, 1124, 1101, 1061, 997, 945, 898, 820, 773, 692, 644, 613, 588, 557, 501, 432.

ИК-спектры соединений 1–5 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблечках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РСА кристаллов **1–5** 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 [18]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–5** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2225983 (**1**), № 2224722 (**2**), № 2224948 (**3**), 2224602 (**4**), 2331687 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
Стехиометрическая формула	C ₂₁ H ₁₂ F ₉ Cl ₂ Sb	C ₂₁ H ₁₂ F ₉ Br ₂ Sb	C ₂₁ H ₁₂ F ₉ I ₂ Sb	C ₃₅ H ₂₂ O ₄ F ₉ Sb	C ₇₀ H ₃₆ O ₈ F ₂₆ Sb ₂
<i>M</i>	627,96	716,88	810,86	799,28	1742,54
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,029(4)	9,080(11)	16,933(6)	10,853(7)	20,148(5)
<i>b</i> , Å	11,036(6)	11,080(11)	7,588(3)	11,440(6)	9,182(2)
<i>c</i> , Å	12,530(8)	12,538(12)	19,587(7)	15,627(7)	37,500(11)
α , град.	105,52(3)	104,51(3)	90,00	106,315(18)	90,00
β , град.	91,21(3)	91,81(5)	98,256(13)	102,12(2)	101,116(13)
γ , град.	100,432(16)	100,28(6)	90,00	103,02(3)	90,00
<i>V</i> , Å ³	1179,9(11)	1198(2)	2490,7(17)	1735(17)	6807(3)
<i>Z</i>	2	2	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,768	1,988	2,162	1,530	1,7002
μ , мм ⁻¹	1,473	4,564	3,660	0,879	0,921
<i>F</i> (000)	608,0	680,0	1504,0	792,0	3422,0
Размер кристалла, мм	0,65×0,33×0,13	0,65×0,65×0,47	0,65×0,53×0,3	0,32×0,24×0,15	0,46×0,3×0,17
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,84–74,28	5,76–68,92	5,76–79,18	5,68–61,1	5,68–54,3
Диапазон индексов	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -48 ≤ <i>l</i> ≤ 48

Параметр	1	2	3	4	5
Число измеренных рефлексов	78415	44442	89517	117471	171846
Чисто независимых рефлексов	12030	10014	14969	10572	15043
R_{int}	0,0385	0,0908	0,0580	0,0367	0,0356
GOOF	1,062	1,052	1,075	1,065	1,145
Число параметров	298	298	298	442	1068
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0533$, $wR_2 = 0,1515$	$R_1 = 0,0933$, $wR_2 = 0,2223$	$R_1 = 0,0725$, $wR_2 = 0,1448$	$R_1 = 0,0392$, $wR_2 = 0,1057$	$R_1 = 0,0447$, $wR_2 = 0,0998$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0787$, $wR_2 = 0,1701$	$R_1 = 0,1626$, $wR_2 = 0,2662$	$R_1 = 0,1368$, $wR_2 = 0,1737$	$R_1 = 0,0495$, $wR_2 = 0,1130$	$R_1 = 0,0578$, $wR_2 = 0,1092$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,50/−0,99	1,28/−4,96	1,89/−1,86	1,25/−1,10	1,46/−1,03

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–5

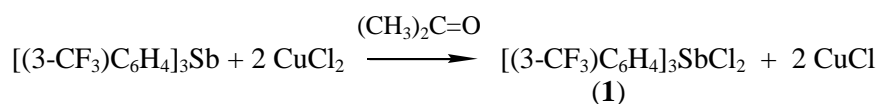
Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–Cl(1)	2,4576(15)	Cl(1)Sb(1)Cl(2)	179,23(3)
Sb(1)–Cl(2)	2,4741(14)	C(1)Sb(1)C(11)	122,23(11)
Sb(1)–C(1)	2,108(3)	C(1)Sb(1)C(21)	113,81(12)
Sb(1)–C(11)	2,111(3)	C(11)Sb(1)C(21)	123,95(11)
Sb(1)–C(21)	2,116(3)	C(11)Sb(1)Cl(2)	89,58(8)
		C(21)Sb(1)Cl(1)	91,07(9)
2			
Sb(1)–Br(2)	2,634(2)	Br(1)Sb(1)Br(2)	178,54(3)
Sb(1)–Br(1)	2,605(2)	Cl(1)Sb(1)C(1)	124,6(3)
Sb(1)–C(1)	2,124(6)	C(21)Sb(1)C(1)	123,4(3)
Sb(1)–C(11)	2,117(7)	C(21)Sb(1)C(11)	111,9(3)
Sb(1)–C(21)	2,111(7)	C(21)Sb(1)Br(2)	89,20(19)
		C(21)Sb(1)Br(1)	91,46(19)
3			
Sb(1)–I(2)	2,8477(10)	I(2)Sb(1)I(1)	178,917(17)
Sb(1)–I(1)	2,8709(10)	C(11)Sb(1)C(1)	117,77(18)
Sb(1)–C(11)	2,110(5)	C(11)Sb(1)C(21)	122,80(19)
Sb(1)–C(1)	2,115(5)	C(21)Sb(1)C(1)	119,37(19)
Sb(1)–C(21)	2,111(5)	C(1)Sb(1)I(1)	89,09(13)
		C(21)Sb(1)I(2)	91,73(14)
4			
Sb(1)–O(1)	2,145(2)	O(3)Sb(1)O(1)	176,11(6)
Sb(1)–O(3)	2,139(2)	C(1)Sb(1)C(21)	102,28(10)
Sb(1)–C(21)	2,129(3)	C(11)Sb(1)C(21)	106,11(10)
Sb(1)–C(1)	2,128(3)	C(11)Sb(1)C(1)	151,51(10)
Sb(1)–C(11)	2,125(3)	C(21)Sb(1)O(3)	87,77(9)
Sb(1)⋯O(2)	2,607(7)	C(1)Sb(1)O(3)	92,31(9)
Sb(1)⋯O(4)	2,666(8)		
5			
Sb(1)–O(1)	2,136(2)	O(3)Sb(1)O(1)	175,38(9)
Sb(1)–O(3)	2,118(2)	C(1)Sb(1)C(21)	107,25(14)
Sb(1)–C(21)	2,120(4)	C(11)Sb(1)C(1)	103,75(15)
Sb(1)–C(1)	2,117(3)	C(11)Sb(1)C(21)	148,93(15)
Sb(1)–C(11)	2,114(4)	C(1)Sb(1)O(3)	87,66(12)
Sb(1)⋯O(2)	2,762(9)	C(21)Sb(1)O(3)	91,62(12)

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb(1)⋯O(4)	2,706(9)	O(5)Sb(2)O(7)	175,38(9)
Sb(2)–O(5)	2,135(2)	C(51)Sb(2)C(61)	109,12(15)
Sb(2)–O(7)	2,131(2)	C(61)Sb(2)C(71)	105,42(14)
Sb(2)–C(51)	2,123(4)	C(51)Sb(2)C(71)	145,23(14)
Sb(2)–C(61)	2,126(3)	C(61)Sb(2)O(5)	87,40(12)
Sb(2)–C(71)	2,113(4)	C(71)Sb(2)O(7)	93,36(11)
Sb(2)⋯O(6)	2,838(9)		
Sb(2)⋯O(8)	2,735(9)		

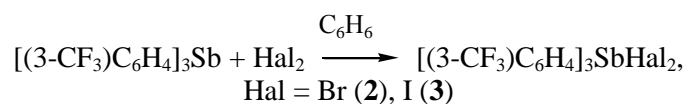
Обсуждение результатов

Триарильные соединения сурьмы, как правило, получают взаимодействием реактива Гриньяра или ариллития с треххлористой сурьмой [1]. По аналогичной методике, исходя из (3-трифторметилфенил)магнийбромида, нами получена трис(3-трифторметилфенил)сурьма и изучены реакции ее окисления хлоридом меди(II), галогенами, пероксидом бензоила, а также реакция окислительного присоединения с участием 3,4-дифторбензойной кислоты и трет-бутилгидропероксида.

В результате обработки раствора исходной триарилсурьмы раствором дихлорида меди в ацетоне был получен дихлорид трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (1) с выходом 91 %:

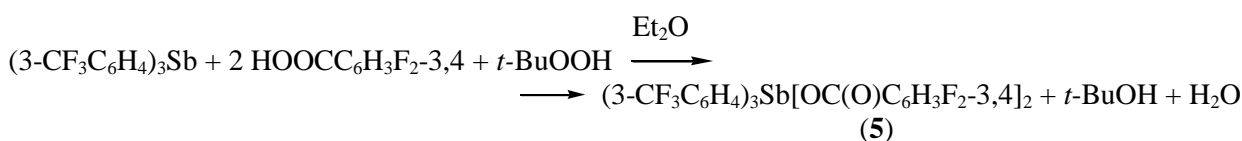
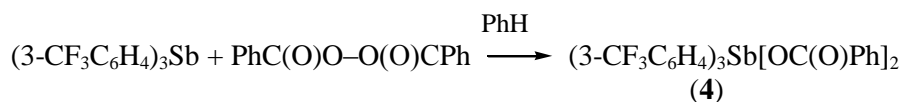


Окисление трис(3-трифторметилфенил)сурьмы эквимольным количеством брома и иода в бензоле, сопровождалось образованием дибромида (2) и диодида (3) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы соответственно:



Последующее медленное испарение растворителя приводит к образованию целевых продуктов в виде кристаллических окрашенных веществ с высокими выходами (94 % для дибромида и 81 % для диодида).

Важнейшим способом синтеза соединений общей формулы Ar_3SbX_2 , где X – остаток ОН-кислоты, являются реакции окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы, ОН-кислоты и различных окислителей. Этот перспективный метод был предложен в 1977 году Тепе [21]. В настоящей работе описан синтез двух дикарбоксилатов трис(3-трифторметилфенил)сурьмы: дибензоата (4) – полученного в результате окисления трис(3-трифторметилфенил)сурьмы перекисью бензоила и бис(3,4-дифторбензоата) (5) полученного по реакции окислительного присоединения:



По данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами галогенов (рис. 1–3). Аксиальные углы HalSbHal равны $179,23(3)^\circ$ (**1**), $178,54(3)^\circ$ (**2**), $178,917(17)^\circ$ (**3**). Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости во всех трех соединениях равна 360° . Длины аксиальных связей Sb–Hal равны 2,458(15), 2,474(14) Å (**1**), 2,634(2), 2,605(2) Å (**2**) и 2,848(10), 2,871(10) Å (**3**) при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и хлора 2,41 Å, сурьмы и брома 2,59 Å, сурьмы и иода 2,78 Å [22]. Длины связей Sb–C находятся в узких интервалах – 2,108(3)–2,116(3) Å (**1**), (2,111(7)–2,124(6) Å) (**2**) и (2,110(5)–2,115(5) Å) для (**3**) и близки к сумме ковалентных радиусов (2,12 Å) атомов-партнеров. Атомы сурьмы в соединениях **4** и **5** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с арильными заместителями в экваториальной плоскости и аксиально расположенными карбоксилатными лигандами (рис. 4, 5). Аксиальные углы OSbO равны $176,1(6)^\circ$ и $175,4(17)^\circ$ соответственно. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости составляют $359,5^\circ$ и $360,0^\circ$ соответственно. Длины связей Sb–C 2,125(3)–2,129(3) Å в **4** и 2,10(12)–2,14(8) Å в **5**, близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и sp^2 -гибридного углерода 2,12 Å. В то же время длины аксиальных связей Sb–O 2,15(2) и 2,14(2) Å в **4**, 2,12(5) и 2,13(6) Å в **5** близки и превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,05 Å.

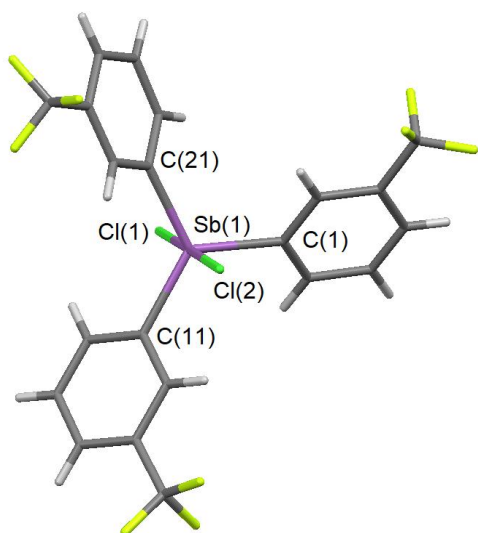


Рис. 1. Общий вид молекулы дихлорида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**1**)

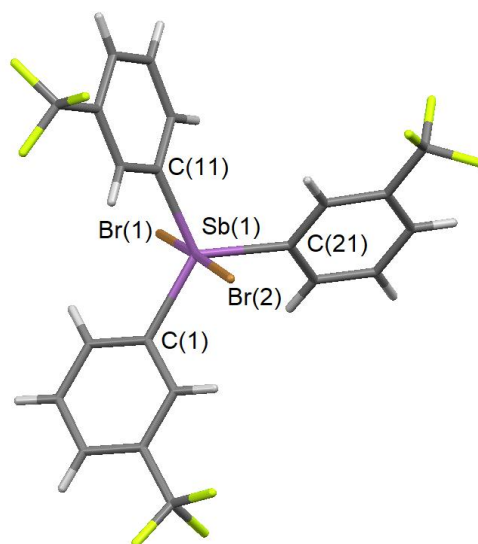


Рис. 2. Общий вид молекулы дибромидида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**2**)

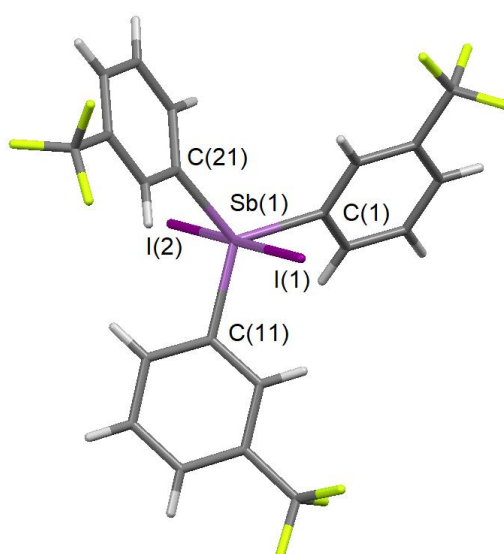


Рис. 3. Общий вид молекулы диiodидида *трис*(3-трифторметилфенил)сурьмы (**3**)

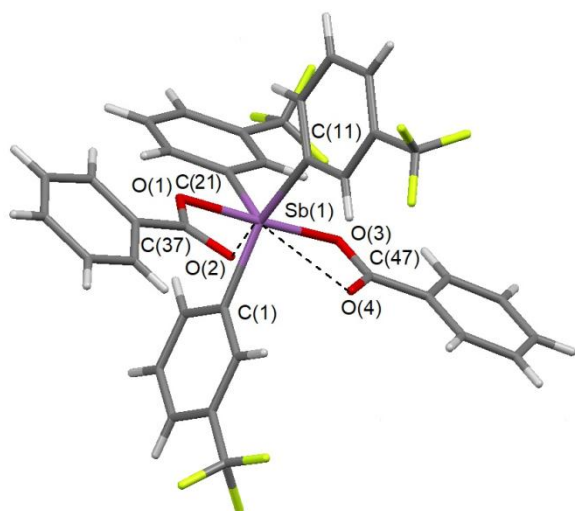


Рис. 4. Общий вид молекулы дибензоата трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (4)

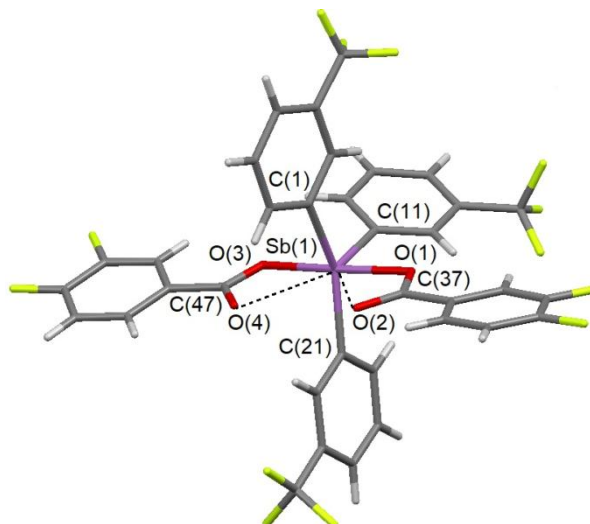


Рис. 5. Общий вид одной из двух кристаллографически независимых молекул бис(3,4-дифторбензоата) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы (5)

Внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ 2,607, 2,666 Å в **4** и 2,800, 2,985 Å в **5** больше суммы ковалентных радиусов, но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,58 Å) [23]. Такие внутримолекулярные контакты приводят к увеличению КЧ сурьмы до 7 (5+2).

Структурная организация в кристаллах **1**, **2** обусловлена слабыми водородными связями типа $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 2,51–2,67 Å (**1**) и 2,43–2,66 Å (**2**), значения которых близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и водорода (2,57 Å). Напротив, в кристаллах **3–5** эти расстояния – 2,59 Å (**3**), 2,60–2,64 Å (**4**) и 2,63–2,67 Å (**5**) превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Наиболее прочные межмолекулярные контакты $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ (2,39 и 2,45 Å) наблюдаются в кристалле соединения **5** между карбонильными атомами кислорода 3,4-дифторбензоатных лигандов одной молекулы и *мета*-атомами водорода арильных лигандов другой (рис. 6), при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода 2,62 Å.

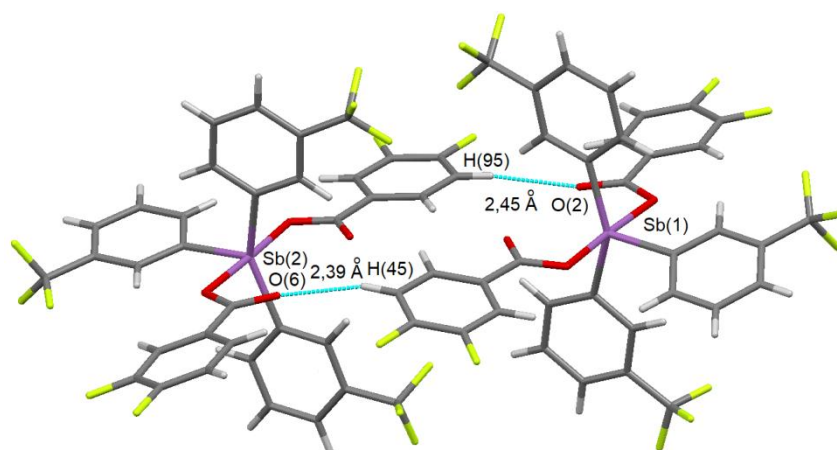


Рис. 6. Межмолекулярные контакты в кристалле ди(3,4-дифторбензоата) трис(3-трифторметилфенил)сурьмы

В ИК-спектрах соединений **1–5** присутствуют полосы слабой и средней интенсивности 3086–3032 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{H}-\text{C}(\text{Ar})$. Очень сильные полосы поглощения в областях 1325–1317 cm^{-1} и 1173–1170 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям фрагмента CF_3-Ar , а полосы в интервале 500–503 cm^{-1} связям $\text{Sb}-\text{C}$ [24, 25]. Полосы поглощения карбонильных групп в **4** и **5** (1624 и 1637 cm^{-1} соответственно) смещены в низкочастотную область по срав-

нению с полосами поглощения карбонильных групп исходных кислот: 1686 см^{-1} для бензойной и 1690 см^{-1} для 3,4-дифторбензойной кислот.

Заключение

Таким образом, установлено, что реакции окисления *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы хлоридом меди(II), бромом или иодом приводят к образованию соответствующих дигалогенидов. Продуктами окисления *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы пероксидом бензоила или *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 3,4-дифторбензойной кислоты являются дибензоат и *бис*(3,4-дифторбензоат) *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы соответственно. Структура всех полученных соединений подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами галогенов или карбоксилатными лигандами. В дикарбоксилатах *трис*-(3-трифторметилфенил)сурьмы КЧ атома сурьмы за счет внутримолекулярных контактов $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Sb}$ увеличивается до 7 (5+2).

Список источников

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
3. Yang M., Tofan D., Chen C.-H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 13868. DOI: 10.1002/anie.201808551
4. Renno G., Zhang Q.-X., Frontera A. et al. // Helv. Chim. Acta. 2024. V. 107. P. e202400015. DOI: 10.1002/hlca.202400015
5. Kuhn H., Docker A., Beer P.D. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. P. e202201838. DOI: 10.1002/chem.202201838
6. Yasuike S., Nakata K., Qin W. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 788. P. 9. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.04.017
7. Coughlin O., Krämer T., Benjamin S.L. // Organometallics 2023. V. 42. P. 339. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00426
8. Kriefft J., Koch H., Neumann B. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 16280. DOI: 10.1039/D4DT02268H
9. Cornet S.M., Dillon K.B., Goeta A.E. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358(3). P. 844. DOI: 10.1016/j.ica.2004.09.041.
10. Brill T.B., Long G.G. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 225. DOI: 10.1021/ic50108a002
11. Schröder G., Okinaka T., Mimura Y. et al. // Chem. – A Europ. J. 2007. V. 13. P. 2517. DOI: 10.1002/chem.200601439
12. Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693(1). P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030
13. Доценко В.В., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 35. DOI: 10.14529/chem230202
14. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Троценко Д.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem230304
15. Rahman M., Murafuji T., Ishibashi M. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690(19). P. 4280. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.06.040.
16. O'Donnell G.J. // Iowa State College Journal of Science. 1943. V. 20. P. 34.
17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Рацупкина А.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 109. DOI: 10.14529/chem250208
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
19. 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.
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. *Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N.* // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. No. 3. P. 134.
22. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
DOI: 10.1039/B801115J
23. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. No. 19.
P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
24. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных / пер. с англ. Б.Н. Тарасевич. М.: Бинوم: Мир, 2006. 439 с.
25. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

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

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

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

*Статья поступила в редакцию 24 января 2026 г.
The article was submitted 24 January 2026.*

Научная статья

УДК 546.865+547.53.024+547.56+548.312.5+548.73

DOI: 10.14529/chem260206

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ АТОМА МЕТАЛЛА В МОЛЕКУЛАХ ДИАРОКСИДОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ И μ_2 -ОКСО-БИС[(АРОКСО)ТРИАРИЛСУРЬМЫ]

А.Н. Ефремов[✉], В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] efremov_an94@mail.ru

Аннотация. На основании данных рентгеноструктурного анализа монокристаллов двадцати одного диароксида триарилсурьмы и одиннадцати μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] впервые была проведена количественная оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в модели телесных углов лигандов для выявления взаимосвязи степени заполнения координационного пространства (G-параметр) с наличием внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к искажению геометрических характеристик молекул. G-параметр (%) для молекул диароксидов триарилсурьмы варьирует в пределах 83,96–89,97 %, что свидетельствует о том, что координационная сфера центрального атома является стерически насыщенной. Максимальные значения параметра G (88 и 90 %) наблюдаются в молекулах, в которых имеют место внутримолекулярные $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия ароматических колец арильного и ароксидных лигандов. Большое значение G-параметра (89,54 %) в структуре бис(2,4,6-трибромфеноксида) трис(пара-толил)сурьмы обусловлено, очевидно, большим стерическим объемом ароксидных лигандов. В соединениях общей формулы $(Ar_3SbOAr)_2O$ параметр G варьирует в пределах 87,93–96,14 % что на 2–4 % больше, чем в диароксидах триарилсурьмы. Наибольшие значения G-параметра соответствуют соединениям, в которых наблюдаются внутримолекулярные контакты $Sb \cdots OMe$ (94,03–96,14 %) или присутствуют объемные ароксидные лиганды (90,68–92,09 %).

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2179019 (1), 1476218 (2), 2217062 (3), 1474591 (4), 1483785 (5), 2082753 (6), 1982326 (7), 1470829 (8), 1060629 (9), 1060381 (10), 1474589 (11), 1470476 (12), 1472954 (13), 1971836 (14), 1047500 (15), 1048172 (16), 1048212 (17), 1062337 (18), 1473422 (19), 1473384 (20), 2205070 (21), 1890704 (22), 1976209 (23), 1465099 (24), 1890706 (25), 1060994 (26), 2178725 (27), 1465132 (28), 2064392 (29), 1986167 (30), 1471841 (31), 1064064 (32); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

Для цитирования: Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в молекулах диароксидов триарилсурьмы и μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 70–82. DOI: 10.14529/chem260206

ASSESSMENT OF THE METAL ATOM COORDINATION SPHERE OCCUPATION DEGREE IN THE MOLECULES OF TRIARYLANTIMONY DIAROXYDES AND μ_2 -OXO-BIS[(AROXO)TRIARYLANTIMONY]

A.N. Efremov[✉], V.V. Sharutin, O.K. Sharutina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] efremov_an94@mail.ru

Abstract. Based on the X-ray diffraction analysis data of single crystal twenty-one triarylantimony di-oxides and eleven μ_2 -oxo-bis[(aroxo)triarylantimony], a quantitative assessment of the metal atom coordination sphere occupation degree in the model of ligand solid angles was carried out for the first time to identify the relationship between the coordination space (G-factor) occupation degree and the intramolecular interactions presence leading to distortion of the molecular geometric characteristics. The G-factor (%) for triarylantimony di-oxide molecules varies within 83.96–89.97 %, which indicates that the coordination sphere of the central atom is sterically saturated. The maximum values of the G-factor (88 and 90 %) are observed in molecules in which intramolecular $\pi \cdots \pi$ -interactions of the aromatic rings of the aryl and aroxide ligands take place. The large value of the G-factor (89.54 %) in the structure of *tris*(para-tolyl)antimony bis(2,4,6-tribromophenoxide) is obviously due to the large steric volume of the aroxide ligands. In compounds of the general formula $(Ar_3SbOAr)_2O$, the G-factor varies within 87.93–96.14 %, which is 2–4 % greater than in triarylantimony di-oxides. The highest values of the G-factor correspond to compounds in which intramolecular contacts $Sb \cdots OMe$ are observed (94.03–96.14 %) or bulky aroxide ligands are present (90.68–92.09 %).

Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles are deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre (№2179019 (1), 1476218 (2), 2217062 (3), 1474591 (4), 1483785 (5), 2082753 (6), 1982326 (7), 1470829 (8), 1060629 (9), 1060381 (10), 1474589 (11), 1470476 (12), 1472954 (13), 1971836 (14), 1047500 (15), 1048172 (16), 1048212 (17), 1062337 (18), 1473422 (19), 1473384 (20), 2205070 (21), 1890704 (22), 1976209 (23), 1465099 (24), 1890706 (25), 1060994 (26), 2178725 (27), 1465132 (28), 2064392 (29), 1986167 (30), 1471841 (31), 1064064 (32); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

For citation: Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Assessment of the metal atom coordination sphere occupation degree in the molecules of triarylantimony di-oxides and μ_2 -oxo-bis[(aroxo)triarylantimony]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):70–82. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260206

Введение

С фундаментальной точки зрения органические соединения сурьмы(V) представляют большой интерес, поскольку для них характерны разнообразные структуры, в которых проявляются внутри- и межмолекулярные взаимодействия [1–31]. Выявление таких взаимодействий, безусловно, является важной задачей, поскольку развивает представления об их различных типах. Установлено, что в образовании дополнительных внутримолекулярных связей может участвовать атом сурьмы, имеющий незаполненные *d*-орбитали, при условии, если в окружающих его лигандах имеются пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами [10–31]. Возникающие контакты $Sb \cdots E$ увеличивают координационное число атома металла и насыщают его координационную сферу. Одним из методов оценки заполнения координационного пространства центрального атома лигандами в металлоорганических комплексах является расчет G-параметра, который характеризует стерические размеры лигандов и может быть использован как для уже синтезированных комплексов, так и для предсказания возможности получения неизвестных соединений [32]. Ранее нами был проведен расчет G-параметра для дикарбоксилатов триарилсурьмы [33] и выявлено, что на значения G-параметра (80,19–94,90 %) для молекул дикарбоксилатов триарилсурьмы основное влияние имеют сильные взаимодействия $Sb \cdots O=C$, а не объе-

мы органических групп карбоновых кислот, как ожидалось. В молекулах диоксиматов триарилсурьмы степень заполнения координационного пространства (G -параметр 80,19–85,70 %) также определяется наличием коротких контактов $Sb \cdots N$ [34].

В молекулах диароксидов триарилсурьмы взаимодействия типа $Sb \cdots E$ с лигандами отсутствуют, поэтому представляет интерес осуществить расчет G -параметра для этого класса сурьмаорганических соединений и выявить, какие факторы влияют на степень заполнения координационной сферы центрального атома.

Надо отметить, что для выявления каких-либо закономерностей необходимо иметь достаточно многочисленный ряд структурно охарактеризованных соединений. Однако до последнего времени диароксиды триарилсурьмы в литературе были представлены относительно небольшим числом соединений [35–39], как и биядерные соединения с мостиковым атомом кислорода $(Ar_3SbOAr')_2O$ [40–42]. Нами были синтезированы 32 ароксиды три(*para*-толил)-, *трис*(4-фторфенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы, для монокристаллов которых проведены рентгеноструктурные исследования и количественная оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в их молекулах.

Экспериментальная часть

Для расчета конических (θ , град.) и телесных (Ω , ср) углов лигандов, степени заполнения координационной сферы атома металла лигандами (G -параметр, %), степени заполнения координационного пространства лигандом на расстоянии в 2,28 Å от атома металла (параметр $G_{2,28}$, %), а также перекрытия телесных углов лигандов (G_v , %) использовали программу *Solid-G* [32]. Представленные в работе параметры определены с погрешностью $\pm 0,02$ %.

Для осуществления необходимых расчетов в программе *Solid-G* требуется файл с расширением .хуз, который должен содержать в себе только тип атома, его номер и координаты. Файл формировали с помощью программ *OLEX2* [43] и *SHELXL/PC* [44].

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

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

Синтез соединений и рентгеновские эксперименты их кристаллов осуществлены ранее и описаны в работах [45–50].

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

PCA кристаллов осуществлен на дифрактометре Bruker D8 QUEST (автоматический, четырехкружный, $Mo K_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073$ Å). Учет поглощения, сбор, редактирование данных эксперимента, уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием программ *SMART* и *SAINT-Plus* [51]. Структуры определены прямым методом и уточнены (МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов) с помощью программного обеспечения *OLEX2* [43] и *SHELXL/PC* [44]. Протоны помещены в рассчитанные геометрическим способом положения и включены в уточнение структуры в модели «наездника». В некоторых структурах отдельные фрагменты молекул, сольватные молекулы были разупорядочены при условиях ограничений на их геометрию и параметры колебаний эллипсоидов смещений. Заселенности разупорядоченных атомов были вычислены автоматически. В кристалле соединения **29** присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул **a** и **b**. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2179019 (**1**), 1476218 (**2**), 2217062 (**3**), 1474591 (**4**), 1483785 (**5**), 2082753 (**6**), 1982326 (**7**), 1470829 (**8**), 1060629 (**9**), 1060381 (**10**), 1474589 (**11**), 1470476 (**12**), 1472954 (**13**), 1971836 (**14**), 1047500 (**15**), 1048172 (**16**), 1048212 (**17**), 1062337 (**18**), 1473422 (**19**), 1473384 (**20**), 2205070 (**21**), 1890704 (**22**), 1976209 (**23**), 1465099 (**24**), 1890706 (**25**), 1060994 (**26**), 2178725 (**27**), 1465132 (**28**), 2064392 (**29**), 1986167 (**30**), 1471841 (**31**), 1064064 (**32**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Основные геометрические параметры молекул диароксидов триарилсурьмы $Ar_3Sb(OAr')_2$

№	Ar, Ar'	$\varphi(OSbO)$, град.	Интервал изменения $\varphi(CSbC)$, град.	Ср. знач. $d(Sb-C)$, Å	Ср. знач. $d(Sb-O)$, Å
1	Ph, C ₆ F ₅	179,4(1)	114,6(2)–123,5(1)	2,091(3)	2,083(2), 2,092(2)
2	Ph, C ₆ Cl ₅	174,0(2)	103,3(2)–142,3(13)	2,111(6)	2,100(4), 2,100(4)
3	Ph, C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	175,4(1)	118,7(2)–122,5(1)	2,102(2)	2,063(2), 2,063(2)
4	<i>p</i> -Tol, C ₆ F ₅	179,4(1)	114,7(1)–127,7(1)	2,093(3)	2,084(2), 2,095(2)
5	<i>p</i> -Tol, C ₆ Cl ₅	174,8(11)	102,1(2)–138,4(2)	2,114(4)	2,108(3), 2,120(3)
6	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	179,3(2)	114,8(6)–127,0(6)	2,105(2)	2,051(5), 2,054(5)
7	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	179,8(2)	118,8(2)–120,7(2)	2,105(4)	2,058(3), 2,065(3)
8	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₄ Br-4	179,2(2)	114,8(3)–122,7(3)	2,094(7)	2,044(4), 2,064(4)
9	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	179,6(3)	115,2(4)–126,0(4)	2,105(1)	2,068(7), 2,088(7)
10	<i>p</i> -Tol C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	178,5(2)	117,5(3)–123,8(3)	2,094(7)	2,102(4), 2,103(4)
11	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₄ NO ₂ -4	177,8(1)	111,5(1)–126,4(2)	2,106(4)	2,077(2), 2,079(2)
12	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅	177,8(1)	118,1(1)–121,1(1)	2,094(3)	2,073(2), 2,093(2)
13	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅	174,3(2)	113,1(2)–123,5(2)	2,112(6)	2,133(5), 2,137(5)
14	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	174,7(2)	118,2(2)–123,5(3)	2,104(5)	2,073(4), 2,073(4)
15	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Cl-4	177,2(8)	115,7(1)–126,4(1)	2,112(2)	2,049(2), 2,050(2)
16	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-4	177,3(1)	115,4(2)–126,4(2)	2,118(4)	2,045(3), 2,056(3)
17	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	179,5(2)	112,3(2)–124,4(2)	2,104(5)	2,058(3), 2,066(3)
18	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	179,2(1)	114,4(1)–122,8(1)	2,106(3)	2,062(2), 2,077(2)
19	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅	174,8(1)	100,8(1)–136,1(1)	2,116(3)	2,098(2), 2,106(2)
20	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	176,2(2)	116,1(3)–122,1(3)	2,109(7)	2,053(4), 2,057(4)
21	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	178,1(2)	116,8(3)–123,1(3)	2,118(7)	2,060(5), 2,065(5)

Таблица 2
Основные геометрические параметры молекул μ_2 -оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] $(Ar_3SbOAr')_2O$

№	Ar, Ar'	$\varphi(O_{терм}SbO_{мост})$, град.	Интервал изменения $\varphi(CSbC)$, град.	$\varphi(SbO_{мост}Sb)$, град.	Ср. знач. $d(Sb-C)$, Å	$d(Sb-O_{терм})$, Å	$d(Sb-O_{мост})$, Å
1	2	3	4	5	6	7	8
22	Ph, C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,5	175,3(1), 176,8(1)	112,9(1)–131,4(1)	139,7(1)	2,103(3)	2,113(5), 2,117(6)	1,985(5), 1,976(6)
23	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ F ₂ -2,5	175,7(2), 176,4(2)	114,7(4)–129,2(4)	142,4(3)	2,110(9)	2,113(5), 2,117(6)	1,985(5), 1,976(6)
24	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	178,8(1), 176,5(1)	116,8(2)–124,4(2)	177,7(2)	2,110(4)	2,207(3), 2,189(3)	1,948(3), 1,957(3)
25	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,5	177,5(1), 178,2(1)	113,9(1)–126,0(1)	142,3(1)	2,110(3)	2,191(2), 2,191(3)	1,976(2), 1,976(2)
26	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	176,7(5), 176,7(5)	109,8(7)–130,9(7)	153,6(7)	2,091(2)	2,125(1), 2,146(1)	1,964(1), 1,969(1)
27	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	179,3(2), 176,9(3)	115,5(4)–127,5(4)	142,5(3)	2,099(9)	2,198(6), 2,179(6)	1,974(6), 1,967(6)
28	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	177,6(2), 177,8(2)	116,5(4)–124,1(3)	147,7(3)	2,096(8)	2,134(5), 2,135(6)	1,976(5), 1,974(5)
29a	2-MeO-5-BrC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	173,3(4), 176,9(4)	114,7(6)–126,2(6)	163,9(6)	2,135(16)	2,122(12), 2,208(11)	1,993(11), 1,946(11)
29б	2-MeO-5-BrC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	173,4(4), 176,9(4)	113,4(6)–128,3(6)	164,1(6)	2,154(15)	2,084(12), 2,184(11)	1,962(11), 1,937(11)
30	Ph, C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	176,3(1), 179,0(1)	115,6(1)–123,4(1)	140,9(1)	2,111(3)	2,118(3), 2,141(2)	1,984(2), 1,994(2)

1	2	3	4	5	6	7	8
31	<i>p</i> -Tol, C ₆ Cl ₅	178,2(1), 178,2(1)	115,4(1)–123,5(1)	154,8(2)	2,103(3)	2,195(2), 2,195(2)	1,973(1), 1,973(1)
32	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	176,2(1), 176,2(1)	118,0(2)–120,8(1)	152,6(2)	2,104(4)	2,206(2), 2,206(2)	1,964(9), 1,964(9)

Обсуждение результатов

Атом сурьмы в молекулах диароксидов триарилсурьмы **1–21** имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксидных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1) [45–50]. Молекулы соединений **3** и **14** симметричны и содержат поворотную ось второго порядка, проходящую через атом сурьмы и атом углерода арильного лиганда C(7) и C(21) соответственно.

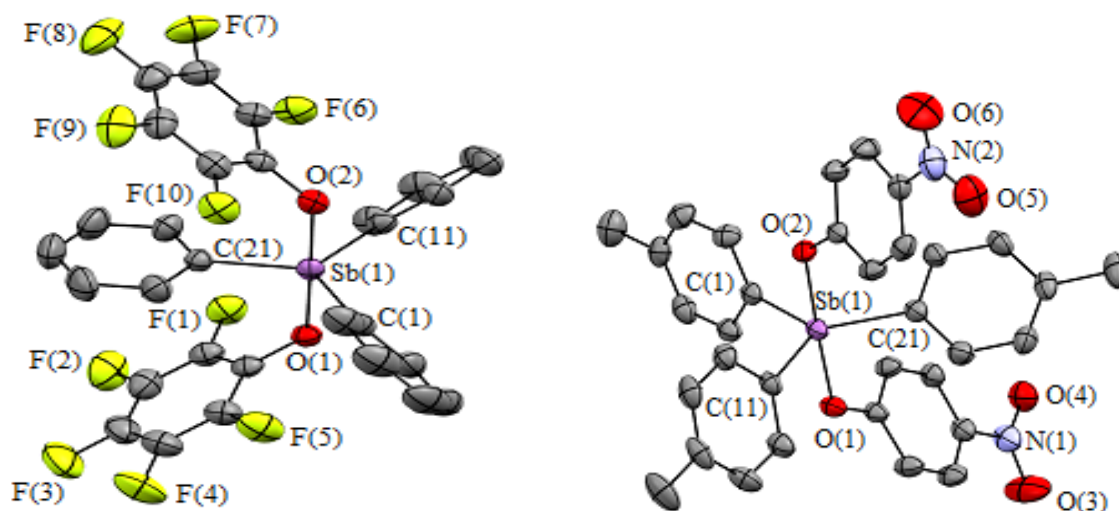


Рис. 1. Молекулярное строение диароксидов триарилсурьмы на примере соединений **1** (слева) и **11** (справа) (атомы водорода не приведены)

Как следует из табл. 1, значения аксиальных углов OSbO в **1–21** близки к идеальному (180°). Наибольшее отклонение от теоретического значения, которое не превышает 6°, наблюдается в *бис*(пентахлорфеноксидах) триарилсурьмы **2**, **5**, **13**, **19** и *бис*(2,4-дифторфеноксидах) *трис*(4-фторфенилсурьмы) **14**.

Суммы экваториальных углов в **1–21** равны 360° в пределах погрешности эксперимента. Значения индивидуальных углов отличаются от теоретического на 2°–8°. Исключение составляют молекулы *бис*(пентахлорфеноксидов) триарилсурьмы **2**, **5** и **19**, где один из углов значительно меньше 120° (103,3(2)°, 102,1(2)°, 100,8(1)° соответственно). Очевидно, что наблюдаемое искажение углов обусловлено расположением арильных колец в экваториальной плоскости.

Как правило, в пентакоординированных соединениях сурьмы арильные кольца в экваториальной плоскости имеют пропеллерную конформацию, которая считается наиболее энергетически выгодной. В молекулах **2**, **5** и **19** одно из колец практически компланарно экваториальной плоскости, тогда как два других составляют с ней углы близкие к 90°. Так, в молекуле **2** плоскость кольца [C(21)–C(26)] составляет с экваториальной плоскостью [C₃] угол 14,11°, при этом два других двугранных угла равны 79,20° (для [C(11)–C(16)]) и 55,88° (для [C(1)–C(6)]); в **5** соответствующие двугранные углы равны 13,30° (для [C(21)–C(26)]), 86,28° (для [C(1)–C(6)]), 87,57° (для [C(11)–C(16)]); в **19** – 5,69° (для [C(21)–C(26)]), 89,59° (для [C(1)–C(6)]), 87,06° (для [C(11)–C(16)]). Наименьшим экваториальным углом является угол C(1)Sb(1)C(11) (рис. 2).

Наблюдаемая конформация арильных заместителей при атоме сурьмы обеспечивает возможность взаимодействия ароматических систем ароксидных лигандов с π-системой одного из арильных колец ([C(21)–C(26)] в **2**, **5**, **19**) в экваториальной плоскости (π···π-стекинг). Отметим,

что в **13** имеет место пропеллерное расположение экваториальных заместителей и взаимодействие π -систем не наблюдается.

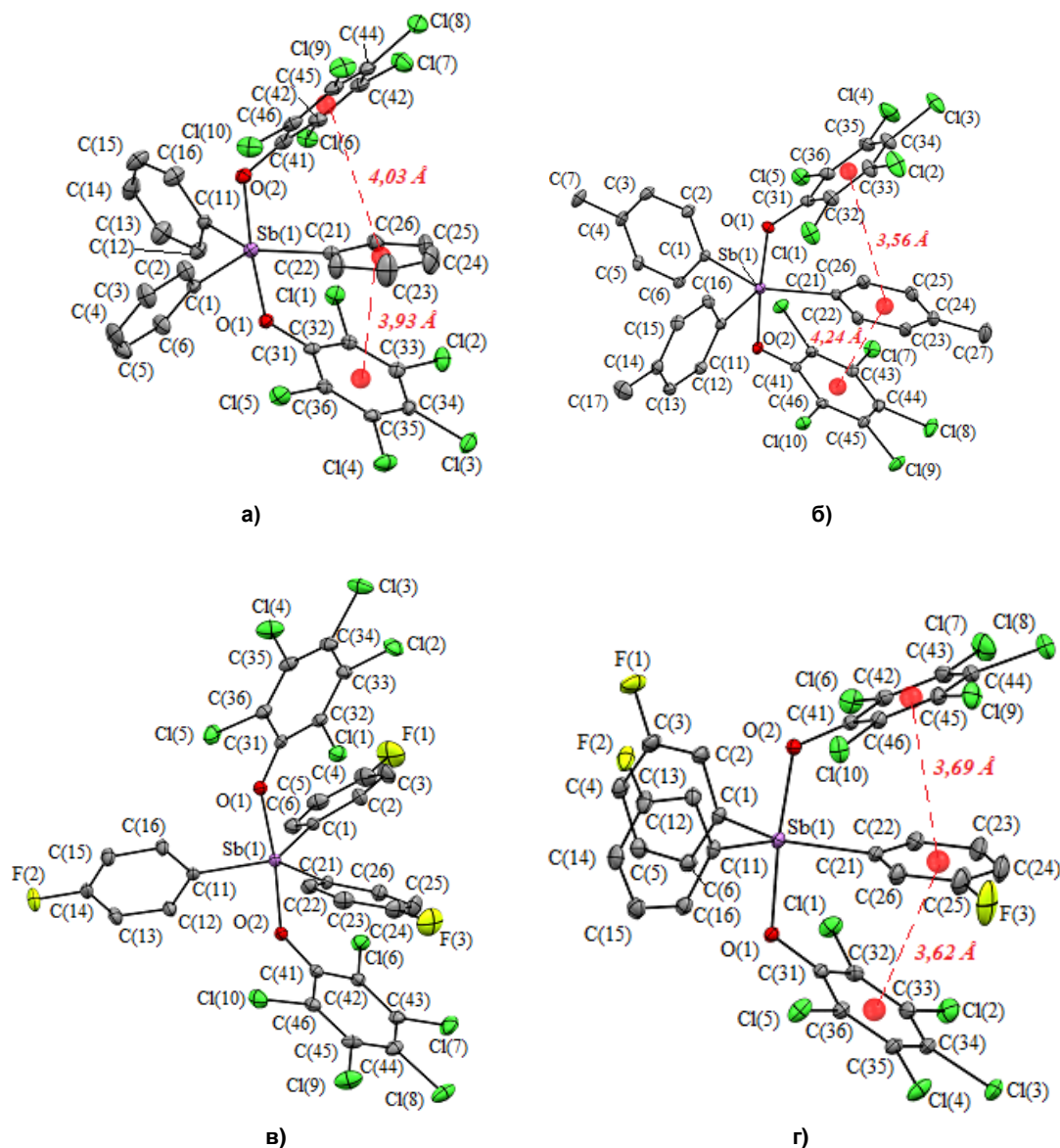


Рис. 2. Молекулярные структуры **2** (а), **5** (б), **13** (в) и **19** (г)
(атомы водорода не приведены)

Согласно литературным данным, расстояние между центроидами ароматических π -систем при наличии $\pi \cdots \pi$ -стекинга варьирует в пределах 3,3–3,8 Å [52, 53], однако допускаются значения до 4 Å и более. В структурах **2**, **5** и **19** расстояние между центрами π -систем арильного и ароксидного лигандов, а также угол между плоскостями ароматических колец этих лигандов, составляют: для [C(21)–C(26)] и [C(31)–C(36)] – 3,93 Å, угол – 36,37°, для [C(21)–C(26)] и [C(41)–C(46)] – 4,03 Å, угол 42,65° (**2**); для [C(21)–C(26)] и [C(31)–C(36)] – 3,56 Å, угол – 21,19°, для [C(21)–C(26)] и [C(41)–C(46)] – 4,24 Å, угол – 51,76° (**5**); для [C(21)–C(26)] и [C(31)–C(36)] – 3,62 Å, угол – 27,83°, для [C(21)–C(26)] и [C(41)–C(46)] – 3,69 Å, угол – 31,24° (**19**) (см. рис. 2). Наименьшие расстояния $C_{Ar} \cdots C_{ArO}$ равны 3,04 Å для C(21) \cdots C(31) и 3,06 Å C(21) \cdots C(41) в **2**, 2,96 Å для C(21) \cdots C(41) и 3,07 Å для C(21) \cdots C(31) в **5**, 2,93 Å для C(21) \cdots C(31) и 2,93 Å для C(21) \cdots C(41) в **19**. При этом наименьший угол SbOC наблюдается в соединении **19** (123,6(1)°, 123,3(1)°), в **2** аналогичные углы равны 126,8(3)°, 125,9(4)°; в **5** – 126,5(3)°, 124,3(2)°.

Анализируя конформацию арильных лигандов, расстояния между центроидами ароматических π -систем ароксидных и арильного лигандов, наименьшие расстояния $S_{Ar} \cdots C_{ArO}$, можно полагать, что более сильное $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие проявляется в том случае, когда плоскости одного арильного кольца и экваториальной практически совпадают, а углы между плоскостями двух других арильных колец и этой же плоскостью близки к 90° .

Частичное взаимодействие π -систем ароматических колец арильного и ароксидных лигандов прослеживается и в производных пентафторфенола **1**, **4** и **12** (рис. 3), однако заметного искажения экваториальных углов при этом не наблюдается (см. табл. 1), поскольку, несмотря на то, что одно и арильных колец практически компланарно экваториальной плоскости, конформация двух других – пропеллерная. Углы между плоскостями арильных лигандов и экваториальной плоскостью составляют $5,73^\circ$ (для [C(21)–C(26)]), $48,15^\circ$ (для [C(1)–C(6)]), $45,71^\circ$ (для [C(11)–C(16)]) в **1**; $12,30^\circ$ (для [C(11)–C(16)]), $36,22^\circ$ (для [C(1)–C(6)]), $58,48^\circ$ (для [C(21)–C(26)]) в **4**; $6,03^\circ$ (для [C(1)–C(6)]), $44,28^\circ$ (для [C(21)–C(26)]), $58,92^\circ$ (для [C(11)–C(16)]) в **12**.

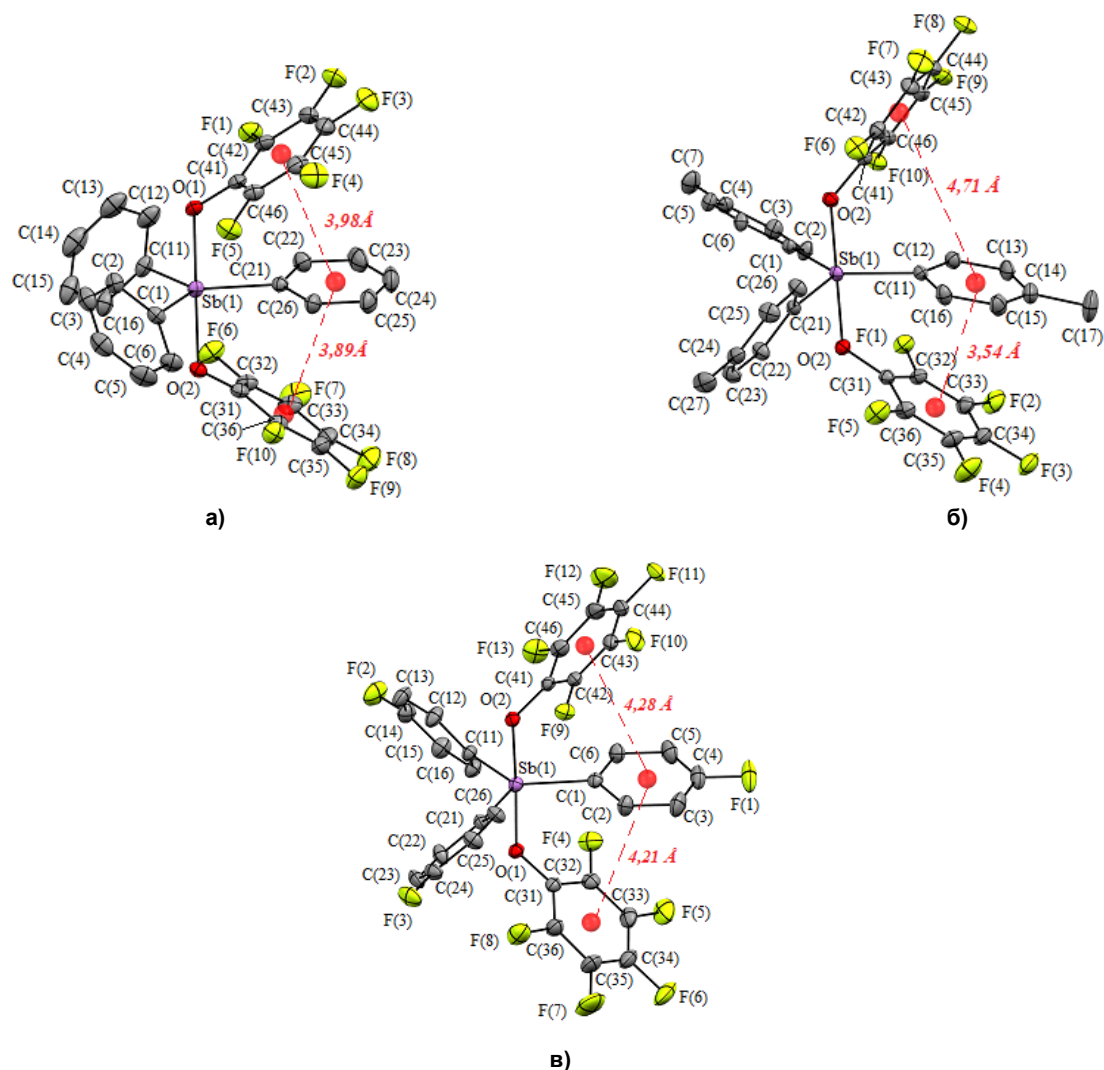


Рис. 3. Молекулярные структуры **1** (а), **4** (б) и **12** (в) (атомы водорода не приведены)

$\pi \cdots \pi$ -Стекинг наиболее выражен в структуре **1**, где расстояния между центроидами ароматических колец арильного и ароксидных лигандов составляют $3,89 \text{ \AA}$ для [C(21)–C(26)] и [C(31)–C(36)] и $3,98 \text{ \AA}$ для [C(21)–C(26)] и [C(41)–C(46)], при этом самые короткие расстояния $S_{Ar} \cdots C_{ArO}$ имеют значения $3,03 \text{ \AA}$ для $C(21) \cdots C(31)$ и $3,06 \text{ \AA}$ $C(21) \cdots C(41)$, а углы SbOC являются наименьшими в этой группе соединений ($123,5(2)^\circ$, $124,4(2)^\circ$ в **1**; $125,6(2)^\circ$, $128,5(2)^\circ$ в **4** и $127,5(2)^\circ$, $128,2(2)^\circ$ в **12**).

π -Системы ароксидных лигандов в **4** контактируют с π -системой арильного лиганда различного. Стекинг-эффект между ароматическими кольцами арильного [C(11)–C(16)] и ароксидного [C(41)–C(46)] лигандов практически отсутствует, так как расстояние между центрами данных колец составляет 4,71 Å, но при этом расстояние C(11)_{Ar}...C(41)_{ArO} равно 3,28 Å. π ... π -Взаимодействие наблюдается между ароматическими кольцами [C(41)–C(46)] и [C(31)–C(36)]. Расстояние между центроидами плоскостей этих колец составляет 3,54 Å и является самым коротким в структурах, где обнаруживается стекинг-эффект (**1, 2, 4, 5, 12 и 19**).

В структуре **12** наблюдается только частичное взаимодействие π -систем. Расстояния между центрами ароматических колец [C(1)–C(6)] и [C(31)–C(36)], [C(1)–C(6)] и [C(41)–C(46)] превышают 4 Å и составляют 4,21 и 4,28 Å соответственно, однако наименьшие расстояния C_{Ar}...C_{ArO} при этом равны 3,17 Å для C(21)...C(31) и C(21)...C(41).

В молекулах **1–21** фрагменты SbC₃ практически плоские, атом металла отклоняется от плоскости [C₃] максимально в соединении **20** на 0,040 Å, в молекулах **3** и **14** – лежит в этой плоскости.

В достаточно узком интервале изменяются средние значения Sb–C_{экр} (2,091(3)–2,118(7) Å). Варьирование средних значений аксиальных связей Sb–O составляет 2,050(2)–2,078(2) Å для соединений, содержащих один или два электроотрицательных заместителя в ароксидном лиганде, 2,083(2)–2,114(3) Å – для соединений с большим числом электроотрицательных групп. Максимальное расстояние Sb–O (2,135(5) Å ср.) наблюдается в **13**. Среднее значение длин связей Sb–C в структурах **2, 3, 6–9, 11, 14–21** превышает расстояния Sb–O, например, в **6** $d_{cp}(Sb–C)$ 2,105(2) Å, $d_{cp}(Sb–O)$ 2,052(5) Å. В молекуле **13**, наоборот $d_{cp}(Sb–C)$ 2,112(2) Å меньше, чем $d_{cp}(Sb–O)$ 2,135(5) Å. Связи Sb–O и Sb–C практически равны в молекулах **1, 4, 5, 10 и 12**, например, в **4** $d_{cp}(Sb–C)$ 2,093(3) Å, $d_{cp}(Sb–O)$ 2,089(2) Å.

По данным таблицы 1, различия в параметрах координационного полиэдра центрального атома в молекулах соединений, содержащих разные арильные группы при атоме сурьмы, но одинаковые ароксидные лиганды, незначительны. Средняя длина связей Sb–C в таких соединениях равна в пределах погрешности эксперимента. Закономерного изменения длин связей Sb–O в ряду производных с пентафторфеноксидными лигандами и паре соединений **8, 16** не наблюдается: связи практически равны. Однако можно отметить, что для большинства соединений при замене в арильных лигандах при атоме сурьмы метильной группы на атом фтора обнаруживается небольшое укорочение связей Sb–O, например, это наблюдается в производных с пентахлор-, 2,4-дибром- и 4-нитрофеноксидными лигандами. Среди соединений **2, 5, 13 и 19** выпадает из этой закономерности производное *трис*(4-фторфенил)сурьмы **13**. Отметим, что в молекуле **13** расстояния Sb–O имеют наибольшие значения и составляют 2,133(5), 2,137(5) Å. В соединениях **3, 6 и 14** более длинные связи Sb–O обнаруживаются в производном *трис*(4-фторфенил)сурьмы **14**, по сравнению с аналогичными расстояниями в производном **6** с 4-метилфенильными лигандами и **3** – с фенильными.

Таким образом, можно утверждать, что к введению различных заместителей в арильные лиганды при атоме сурьмы более чувствительна связь Sb–O, при этом значения экваториальных связей практически не меняются. На величину экваториальных углов при атоме сурьмы влияет конформация арильных колец в экваториальной плоскости.

На основании полученных рентгеноструктурных данных впервые для диароксидов триарилсурьмы была проведена количественная оценка степени заполнения координационной сферы атома металла в модели телесных углов лигандов. Целью такого исследования было выявление взаимосвязи степени заполнения координационного пространства центрального атома с наличием внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к искажению геометрических характеристик молекул.

Параметр G (%) характеризует процент заполнения координационной сферы атома металла всеми лигандами с учетом областей перекрытия (G_{γ} , %) телесных углов двух и более лигандов ($G = (\Sigma\Omega_i/4\pi) \cdot 100\%$). Параметр $G_{2,28}$ оценивает степень заполнения координационного пространства лигандом (%) на расстоянии в 2,28 Å от атома металла, что позволяет сравнить между собой вклад разных лигандов в заполняемость координационной сферы центрального атома.

Анализ степени заполнения координационного пространства около атома металла в диароксидах триарилсурьмы показал, что интервал изменения G-параметра составляет 83,96–89,97 % (табл. 3), что свидетельствует о том, что координационная сфера центрального атома является стерически насыщенной. Максимальные значения параметра G наблюдаются в молекулах **2, 5, 19** (более 89 %) (рис. 4) и **1, 4** (более 88 %), в которых имеют место внутримолекулярные π ... π -взаимодействия.

Значения параметров G и G_{2,28} для молекул диароксидов триарилсурьмы Ar₃Sb(OAr')₂

№	Ar, Ar'	G, %	G _{2,28} (Ar), %	G _{2,28} (OAr'), %
1	Ph, C ₆ F ₅	88,29	15,42, 15,38, 15,44	16,98, 16,88
2	Ph, C ₆ Cl ₅	89,97	15,42, 15,35, 15,36	18,47, 18,35
3	Ph, C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	85,69	15,37, 15,39, 15,38	15,67, 15,67
4	<i>p</i> -Tol, C ₆ F ₅	88,77	15,35, 15,37, 15,38	16,82, 16,47
5	<i>p</i> -Tol, C ₆ Cl ₅	89,11	15,39, 15,32, 15,37	18,36, 19,14
6	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	83,96	15,37, 15,38, 15,43	14,53, 13,66
7	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	85,44	15,32, 15,33, 15,34	14,69, 14,72
8	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₄ Br-4	85,62	15,35, 15,35, 15,27	14,72, 14,24
9	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	84,57	15,23, 15,39, 15,35	14,93, 15,21
10	<i>p</i> -Tol C ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6	89,54	15,51, 15,18, 15,30	19,22, 19,29
11	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₄ NO ₂ -4	85,10	15,33, 15,38, 15,39	15,02, 14,94
12	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅	86,51	15,37, 15,40, 15,34	16,10, 16,16
13	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅	87,16	15,39, 15,42, 15,35	18,36, 18,37
14	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ F ₂ -2,4	85,82	15,31, 15,39, 15,40	16,02, 16,02
15	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Cl-4	84,61	15,38, 15,34, 15,35	15,06, 14,23
16	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ Br-4	84,38	15,37, 15,40, 15,39	14,24, 15,04
17	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	85,30	15,36, 15,38, 15,37	14,87, 14,77
18	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	85,40	15,39, 15,35, 15,35	15,00, 14,99
19	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ Cl ₅	89,29	15,46, 15,52, 15,46	19,14, 19,16
20	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ Br ₂ -2,4	84,74	15,35, 15,47, 15,30	14,24, 14,73
21	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ NO ₂ -4	83,70	15,40, 15,40, 15,42	14,60, 14,61

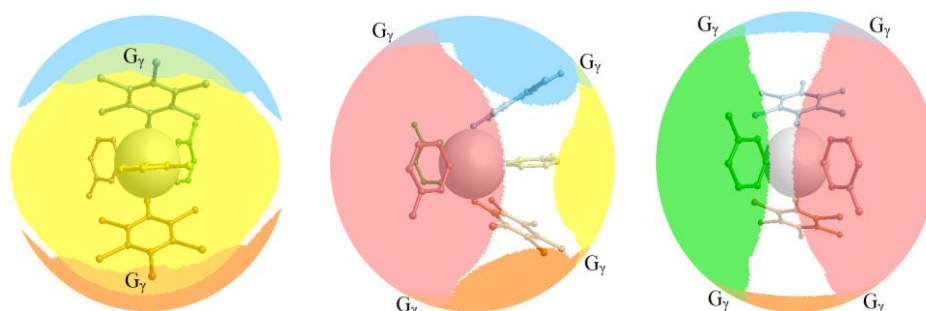


Рис. 4. Проекция лигандов соединения 19 на сферу с радиусом 8 Å с разных ракурсов. Для удобства визуализации атом сурьмы представлен в виде большой светло-серой сферы произвольного радиуса, ароксидные лиганды и их проекции обозначены оранжевым и голубым цветами, арильные лиганды и их проекции – зеленым, желтым и красным. Области перекрытия телесных углов лигандов (наложение двух цветов) обозначены как G_γ

Большое значение G-параметра (89,54 %) в структуре **10** связано, очевидно, с большими стерическими размерами ароксидных лигандов. Отметим, что процент заполнения координационной сферы металла арильными группами, связанными с атомом сурьмы, примерно одинаков (15,18–15,52 %) и не зависит от наличия заместителей, их природы и положения в кольце.

Методом РСА также охарактеризовано строение ароксидов триарилсурьмы **22–32** с мостиковым атомом кислорода (рис. 5) [54–56].

В молекулах **22–29**, **30–32** тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы сохраняется, в аксиальных позициях расположены атомы кислорода ароксидного лиганда и мостиковый атом кислорода [54–56]. Молекулы соединений **31** и **32** являются симметричными и содержат поворотную ось C₂, которая проходит через мостиковый атом кислорода, молекулы соединения **31** – центр инверсии, совпадающий с координатами мостикового атома кислорода. В кристалле соединения **29** присутствуют кристаллографически независимые молекулы двух типов (а и б).

Атомы сурьмы выходят из экваториальной плоскости $[C_3]$ в сторону мостикового атома кислорода. Расстояние от атома металла до плоскости $[C_3]$ изменяется в интервале 0,001–0,216 Å, при этом наибольшие и наименьшие отклонения наблюдаются в молекулах **29a** (0,001 и 0,208 Å) и **29б** (0,022 и 0,216 Å).

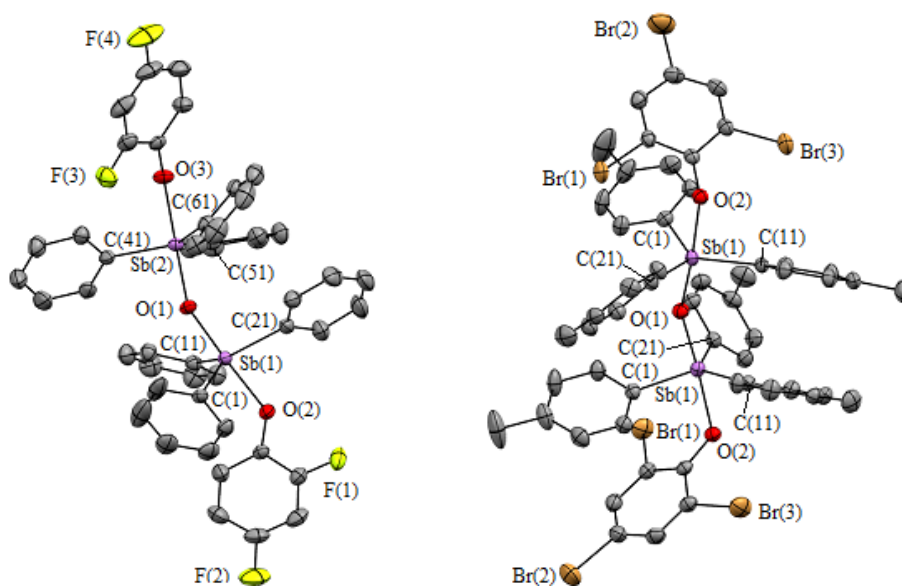


Рис. 5. Молекулярное строение μ_2 -оксо-бис[арлксотриарилсурьмы] на примере соединений **32** (слева) и **34** (справа) (атомы водорода не приведены)

Средние значения длин связей Sb–C сопоставимы с аналогичными в диароксидах триарилсурьмы, кроме **29a** и **29б**, где $d_{cp}(Sb-C)$ составляют 2,135(16) и 2,154(15) Å соответственно, что длиннее, чем в диароксидах триарилсурьмы. Концевые связи Sb–O больше средних значений расстояний Sb–C (исключения **29a** и **29б**, в которых только для одной из связей это справедливо) и связей Sb–O_{мост.}

Увеличение расстояний Sb–O_{мост.} в ряду соединений **24**, **29a**, **29б**, **31**, **26**, **32**, **28**, **27**, **23**, **25**, **30**, **22** коррелирует с уменьшением угла SbOSb (177,7(2)° (**24**), 173,4(4)° (**29a**), 164,1(6)° (**29б**), 154,8(2)° (**31**), 153,6(7)° (**26**), 152,6(2)° (**32**), 147,7(3)° (**28**), 142,5(3)° (**27**), 142,4(3)° (**23**), 142,3(1)° (**25**), 140,9(1)° (**30**), 139,7(1)° (**22**)), что согласуется с предположением о возможном взаимодействии неподеленных электронных пар атома кислорода с вакантными *d*-орбиталями атомов сурьмы (*n, d*-взаимодействие), которое тем значимее, чем ближе к линейному угол при атоме кислорода, когда обеспечивается наиболее полное перекрытие орбиталей.

Искажение тригонально-бипирамидальной координации атомов сурьмы в молекулах μ_2 -оксо-бис[ароксо]триарилсурьмы проявляется в большей степени, чем в молекулах диароксидов триарилсурьмы, за счет выхода атома металла из экваториальной плоскости $[C_3]$. Искажение полиэдра наиболее выражено в молекуле соединения **29**, где оно обусловлено пространственными затруднениями из-за дополнительной координации атомов кислорода метоксигрупп арильных лигандов на атом сурьмы. В соединениях с разными арильными лигандами и одинаковыми ароксидными наблюдается закономерное изменение длин аксиальных связей атома сурьмы с терминальным и мостиковым атомом кислорода. В ряду соединений **32** (CH₃- в *para*-положении), **26** (F- в *para*-положении), **28** (F- в *meta*-положении) наблюдается укорочение расстояний Sb–O_{терм.} Увеличение угла SbOSb приводит к сокращению длин связей Sb–O_{мост.}

В соединениях ангидридного строения с ароксидными лигандами процент заполнения координационной сферы атома сурьмы выше, чем в диароксидах триарилсурьмы, и составляет 87,93–96,14 % (табл. 4). Однако, в диароксиде триарилсурьмы **5** G-параметр больше (89,11 %), чем в соединении **31** (87,93 и 87,93 %) с такими же ароксидными лигандами. Это связано с наличием π -стекинга в соединении **5**. Наибольшие значения G-параметра соответствуют соединениям **29**, в котором наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb \cdots O_{Me} (94,03–96,14 %), и **26** (91,06, 92,09 %), **28** (91,60, 91,96 %), **32** (90,68, 90,68 %) с объемными ароксидными лигандами.

Значения параметров G и G_{2,28} для молекул μ₂-оксо-бис[(ароксо)триарилсурьмы] (Ar₃SbOAr')₂O

№	Ar, Ar'	G(Sb1), G(Sb2), %	G _{2,28} (ArSb1), %	G _{2,28} (ArSb2), %	G _{2,28} (OAr ^{Sb1}), %	G _{2,28} (OAr ^{Sb2}), %
22	Ph, C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,5}	88,20, 91,16	15,38, 15,43, 15,40	15,34, 15,44, 15,50	15,26	16,67
23	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ F _{2-2,5}	89,60, 90,12	15,28, 15,48, 15,39	15,29, 15,29, 15,36	14,45	14,66
24	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,4}	88,43, 88,27	15,31, 15,31, 15,34	15,29, 15,34, 15,27	15,34	14,84
25	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,5}	89,26, 91,44	15,31, 15,35, 15,31	15,32, 15,32, 15,33	15,57	16,53
26	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₂ Br _{3-2,4,6}	91,06, 92,09	15,14, 15,20, 15,29	15,07, 15,33, 15,39	18,38	19,87
27	4-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,4}	90,48, 90,08	15,38, 15,24, 15,38	15,37, 15,32, 15,27	17,14	15,41
28	3-FC ₆ H ₄ , C ₆ H ₂ Br _{3-2,4,6}	91,60, 91,96	15,32, 15,39, 15,43	15,41, 15,43, 15,38	18,57	18,61
29a	2-MeO-5-BrC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	94,03, 96,14	17,56, 18,01, 17,93	17,59, 18,17, 17,62	16,42	15,54
29б	2-MeO-5-BrC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃ Cl-2-F-4	94,33, 95,95	17,70, 17,72, 18,07	17,96, 17,79, 17,75	16,42	15,56
30	Ph, C ₆ H ₃ F _{2-2,4}	88,03, 91,55	15,34, 15,28, 15,34	15,35, 15,35, 15,32	14,25	16,14
31	<i>p</i> -Tol, C ₆ Cl ₅	87,93, 87,93	15,32, 15,32, 15,37	15,37, 15,39, 15,39	17,21	17,21
32	<i>p</i> -Tol, C ₆ H ₂ Br _{3-2,4,6}	90,68, 90,68	15,35, 15,35, 15,35	15,35, 15,35, 15,35	20,50	20,50

Заключение

Впервые проведена количественная оценка заполнения координационной сферы атома сурьмы лигандами (стерический фактор) в молекулах ароксидов триарилсурьмы. G-параметр (%) для соединений общей формулы Ar₃Sb(OAr)₂ варьирует в пределах 83,96–89,97 %. Насыщение координационного пространства центрального атома (G ≥ 88 %) обусловлено, в основном, наличием внутримолекулярных невалентных взаимодействий π··π-типа. Стерическая перегруженность приводит к искажению геометрических характеристик молекул. Заполняемость координационной сферы металла в соединениях (Ar₃SbOAr)₂O с мостиковым атомом кислорода на 2–4 % больше, чем в производных Ar₃Sb(OAr)₂.

Список источников

1. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Shataeva A.I. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27, No. 19. P. 6484. DOI: 10.3390/molecules27196484.
2. Schulz J., Antala J., Rezazgui D. et al. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 14028. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02075.
3. Okhlopkova L.S., Poddelsky A.I., Smolyaninov I.V. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 897. P. 32. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2019.06.025.
4. Jiang C., Lee E., Schaefer J. et al. // *ACS Catal.* 2025. V. 15, No. 24. P. 17882. DOI: 10.1021/acscatal.5c03781.
5. Poddelsky 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.
6. Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46, No. 6. P. 386. DOI: 10.1134/S107032842005005X.

7. Okhlopkova L.S., Baranov E.V., Poddel'skii A.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46, No. 7. P. 466. DOI: 10.1134/S1070328420060081.
8. Fukin G.K., Baranov E.V., Cherkasov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68, No. 9. P. 1650. DOI: 10.1007/s11172-019-2607-z.
9. Arsen'ev M.V., Okhlopkova L.S., Poddel'skii A.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44, No. 2. P. 162. DOI: 10.1134/S1070328418020021.
10. Murphy B.L., L.T. Maltz, Gabbai D. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 23568. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03178.
11. Holzer N., Sharma J.K., Peterson S. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 5890. DOI: 10.1039/D2DT00675h.
12. Tarai A., Pain T., Kar S. et al. // Chem. Commun. 2025. V. 61, No. 75. P. 14580. DOI: 10.1039/d5cc03140k.
13. Kong F., Webber C.K., Kumawat J. et al. // Inorg. Chem. 2025. V. 64. P. 16721. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c02934.
14. Гуцин А.В., Лаханина Е.А., Андреев П.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 67. DOI: 10.14529/chem170411.
15. Poddel'sky A.I., Arsen'ev M.V., Okhlopkova L.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43, No. 12. P. 843. DOI: 10.1134/S1070328417120089.
16. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р. и др. // Вестник Нижегородского университета. 2013. Т. 1, № 1. С. 86. EDN: PWZKAR
17. Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43, No. 12. P. 858. DOI: 10.1134/S1070328417120028.
18. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61, No. 3. P. 391. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
19. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 66. DOI: 10.14529/chem190308.
20. Murgin A.L., Ovsetsina T.I., Maleeva A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65, No. 3. P. 449. DOI: 10.1134/S1063774520030220.
21. Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65, No. 1. P. DOI: 54.10.1007/s11172-016-1264-8.
22. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 357. DOI: 10.1007/s11224-015-0604-x.
23. Gushchin A.V., Lakhanina E.A., Andreev P.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87, No. 11. P. 2596. DOI: 10.1134/S1070363217110135.
24. Fukin G.K., Baranov E.V., Romyantsev R.V. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. P. 1841. DOI: 10.1007/s11224-020-01548-2.
25. Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61, No. 3. P. 391. DOI: 10.1134/S1063774516030135.
26. Zarrabi N., Sharma J.K., Andzelevich K. et al. // Inorg. Chem. 2025. V. 64. P. 8958. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00294.
27. Amankrah S.A., Salpadoru T., Cotton K. et al. // Molecules. 2024. V. 29. P. 5779. DOI: 10.3390/molecules29235779.
28. Tofan D., Gabbai F.P. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 6768. DOI: 10.1039/c6sc02558g.
29. Murphy B.L., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146, No. 11. P. 7146. DOI: 10.1021/jacs.4c00202.
30. 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.
31. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 219. P. 111385. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111385.
32. Guzei I.A., Wendt M. // Dalton Trans. 2006. V. 33. P. 3991. DOI: 10.1039/b605102b.
33. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 54. DOI: 10.14529/chem250202.
34. Ефремов А.Н., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 106. DOI: 10.14529/chem240409.
35. Cambridge Crystallographic Database. UK: University of Cambridge. 2023.

36. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2016. V. 8, No. 1. P. 57. DOI: 10.14529/chem160109.
37. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71, No. 6. P. 983. DOI: 10.1023/A:1012368510207.
38. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, No. 10. P. 1204. DOI: 10.1134/S0036023615100174.
39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 86. DOI: 10.14529/chem150413.
40. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem160408.
41. Шарутин В.В., Пакусуна А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA.
42. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. Т. 8, № 13. С. 10. EDN: OXQGDH
43. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, No. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
44. 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.
45. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42, No. 11. P. 737. DOI: 10.1134/S1070328416110087.
46. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 5. P. 1212. DOI: 10.1134/S107036321605042X.
47. Sharutin V.V., O.K. Sharutina, A.N. Efremov et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 10. P. 1320. DOI: 10.1134/S0036023617100163.
48. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chemistry. 2017. V. 43, No. 9. P. 565. DOI: 10.1134/S1070328417090081.
49. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63, No. 2. P. 174. DOI: 10.1134/S0036023618020195.
50. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Struct. Chem. 2022. V. 63, No. 3. P. 344. DOI: 10.1134/S0022476622030039.
51. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
52. Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. No. 21. P. 3885. DOI: 10.1039/b003010o.
53. Alvarez S. // Dalton Trans. 2013. V. 42, No. 24. P. 8617. DOI: 10.1039/c3dt50599e.
54. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63, No. 3. P. 343. DOI: 10.1134/S0036023618030208.
55. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46, No. 1. P. 42. DOI: 10.1134/S1070328419120066.
56. Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem200201.

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, 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

Статья поступила в редакцию 30 января 2026 г.

The article was submitted 30 January 2026.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, ХРОМА И ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Р.В. Абражеев[✉], Н.И. Куанчу Нжеуджи, Д.Л. Валькова, О.В. Нипрук, Е.В. Елипашева

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

[✉] abrazheev@chem.unn.ru

Аннотация. Предложили методику одновременного рентгенофлуоресцентного определения катионов железа, меди, никеля, хрома и цинка в водных растворах. Методика использует математическую модель, описывающую зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от состава образца. Модель включала пять уравнений с неизвестными концентрациями металлов – по одному на каждую характеристическую длину волны. В уравнениях учитывали интенсивность холостого опыта, интенсивности флуоресценции каждого металла, поглощение излучения сопутствующими компонентами. Коэффициенты модели оценили по результатам полного факторного эксперимента вида 2^k . Проверили значимость оценок коэффициентов и адекватность модели. Показали связь коэффициентов чувствительности в регрессионных уравнениях и молярной массы определяемых металлов. Установили значительное мешающее влияние отдельных элементов на результаты определения друг друга. Правильность анализа с использованием предложенной методики подтвердили исследованием смешанных модельных растворов и сравнением результатов анализа гальванических стоков с данными альтернативных методов.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, металлы, растворы, полный факторный эксперимент 2^k , гальванические стоки

Для цитирования: Рентгенофлуоресцентное определение ионов железа, меди, никеля, хрома и цинка в водных растворах при совместном присутствии / Р.В. Абражеев, Н.И. Куанчу Нжеуджи, Д.Л. Валькова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 83–90. DOI: 10.14529/chem260207

Original article
DOI: 10.14529/chem260207

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF IRON, COPPER, NICKEL, CHROMIUM AND ZINC IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN MUTUAL PRESENCE

R.V. Abrazheev[✉], N.I. Kouantchou Njeudji, D.L. Valkova, O.V. Nipruk, E.V. Elipasheva

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

[✉] abrazheev@chem.unn.ru

Abstract. A method for simultaneous X-ray fluorescence determination of iron, copper, nickel, chromium, and zinc cations in aqueous solutions is proposed. The method uses a mathematical model describing the dependence of the X-ray fluorescence intensity on the sample composition. The model included five equations with unknown concentrations of each metal – one for each characteristic wavelength. The intensity of the blank experiment, the fluorescence intensities of each metal, and the absorption of radiation by accompanying components were taken into account in the equations. The model coefficients were estimated based on the results of a type 2^k full factorial experiment. The significance of the coefficient estimates and

the adequacy of the model were checked. The relationship between the sensitivity coefficients in the regression equations and the molar masses of the determined metals was shown. A significant interfering influence of individual elements on the determination results of each other was established. The correctness of the analysis using the proposed method was confirmed by studying mixed model solutions and comparing the results of the galvanic effluents analysis with data from alternative methods.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, metals, solutions, full factorial experiment 2^k , galvanic effluents

For citation: Abrazheev R.V., Kouantchou Njeudji N.I., Valkova D.L., Nipruk O.V., Elipasheva E.V. X-ray fluorescence determination of iron, copper, nickel, chromium and zinc ions in aqueous solutions in mutual presence. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):83–90. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260207

Введение

Современное развитие промышленности и состояние объектов окружающей среды требуют активного контроля состава производственных отходов, сточных вод и выбросов. Важнейшими источниками загрязнителей являются металлургия, транспорт, добыча и переработка полезных ископаемых. Важную роль играют гальванические производства, являющиеся одними из наиболее неэкологичных. Сточные воды этих производств содержат соединения разнообразных металлов, кислоты или щелочи. Металлы, применяемые на гальванических производствах, токсичны и способствуют росту заболеваемости населения в загрязненных регионах. Контроль состава производственных отходов, стоков и выбросов и мониторинг объектов окружающей среды выполняется в аналитических лабораториях, имеющих различную оснащенность и возможности. Разработка методик определения тяжелых металлов, особенно методик многокомпонентного анализа, позволяет облегчить, ускорить и увеличить полноту контроля промышленных стоков.

Цель работы заключалась в разработке методики рентгенофлуоресцентного определения катионов железа, меди, никеля, хрома и цинка в водных растворах при совместном присутствии.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Предложить вид математической модели, описывающей зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции при выбранных длинах волн от концентрации металлов в смешанных растворах.
2. По итогам реализации полного факторного эксперимента вида 2^k рассчитать коэффициенты математической модели, оценить значимость коэффициентов и адекватность модели.
3. Проверить правильность предложенной модели путем анализа модельных смешанных растворов.
4. Применить предложенную модель для анализа реальных объектов и сравнить результаты с данными, полученными другими методами.

Современная аналитическая химия располагает широким спектром аналитических методов, применяемых для количественного определения металлов, как классических, так и инструментальных. Особое внимание в настоящее время уделяется методам, позволяющим проводить одновременное определение нескольких элементов в пробе.

Авторы [1] использовали гравиметрический метод для изучения скорости коррозии *Fe*, *Mo*, *Ni*, *Zr* в расплавленных *KCl* и *NaCl*, а в [2] увеличение массы никелевой подложки использовали для контроля процесса осаждения *Pr* на ее поверхности.

Однако, чувствительность классических методов ограничена, поэтому для определения низких содержаний металлов чаще применяют инструментальные, в частности, спектроскопические методы. Атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) использовали [3] для определения *Cr* в молоке и молочных продуктах в интервале содержаний 0,002-0,4 мкг/кг. Методом ААС с электротермической атомизацией авторы [4] показали накопление *Cu*, *Zn*, *Fe*, *Cd*, *Pb* в тканях почек крыс, подвергнутых интоксикации порошком колчеданной руды, добываемой и перерабатываемой на ряде предприятий Республики Башкортостан. В работе [5] метод ААС применен для изучения поглощения *Cr* корнеплодами репы сорта Петровская после ее некорневой обработки хромовыми квасцами. В статье [6] авторы, используя метод ААС с плазменной атомизацией, определили содержание *Zn*, *Cu*, *Pb*, *Cd*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Mn* в снежном покрове и показали, что пыление

хвостохранилища Урупского ГОКа не оказывает существенного влияния на загрязнение воздуха по конусу выноса.

ААС а также атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) была применена авторами [7] для одновременного определения *Fe, K, Ca, Na, Mg, Mn, Mo, Cu, Zn* в куриных и перепелиных яйцах, что позволило более полно и с меньшими затратами определять их показатели качества и безопасности. Методы АЭС и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) использованы в работе [8] для определения *Sn* в воде Азовского и Черного морей. Снижение определяемых концентраций до 10^{-2} мкг/дм³ и уменьшение матричных помех со стороны других металлов достигнуто предварительным восстановлением олова до его гидрида. В [9] метод ИСП-МС использован для детектирования примесей *Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Hg* в фармацевтических растворах интерферона. Этот же метод использован авторами [10] для определения 29 элементов-примесей (в том числе *Ni, Ti, Cr, Co, Cd, Mo, Wo, Bi, Pt, Re, U*) в высокочистом пентакарбониле железа с пределами обнаружения до 10^{-8} %. ИСП-МС был применен для определения *Zn* в инсулиновых препаратах с высокой специфичностью и точностью в диапазоне концентраций 0,4–1,6 мг/л [11]. С помощью этого же метода авторы [12] определяли ряд металлов в почвах и показали превышение содержания ионов *Cr* и *Pb* над нормативами ПДК. Широкий спектр тяжелых металлов в снежном покрове тундры определили авторы [13]. Не выявив превышения нормативов, они установили значимую связь между содержаниями *Fe* и *Cu, Cr* и *Ni, As* и *Mn*, а также *V, Co* и *As*, что свидетельствует о единых источниках поступления данных металлов в снег.

Актуальным для одновременного определения нескольких металлов в пробе является и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Этот метод использован для определения *Ca* и *Mg* в доломитах [14]. Определение следовых количеств *Fe* и *Cr* в сверхтонкой алюминиевой фольге выполнено автором [15]. Эксперименты выявили занижение результатов вследствие самопоглощения, которое предложено снизить, учитывая толщину фольги. Исследование методом РФА алюминиевых сплавов [16], применяемых для катодной защиты газотурбинных установок, позволило установить содержание в них *Fe, Ni, Cu, Mg, Cr, Co, Y*. Используемые градуировочные зависимости учитывали как наложение сигналов от сопутствующих металлов, так и межэлементные влияния в матрице. Определение *Fe, Co, Cu, Zn, Pb* в каучуках на уровне 10^{-4} % а также ряда других элементов выполнено в [17]. Для повышения чувствительности рентгенофлуоресцентного определения *Ni, Co* и *Cu* в морской воде авторами [18] предложено использовать экстракцию в форме диэтилдитиокарбаматных комплексов с последующей реэкстракцией, что позволило достичь предела обнаружения 0,2 мкг/л. В статье [19] предложено сочетать катодное выделение *Mo* из анализируемого раствора в присутствии металлов-соосадителей и его рентгенофлуоресцентное определение непосредственно на катоде. В работе [20] представлены результаты использования метода РФА для анализа металлоотходов, по итогам которых проанализированные образцы отнесены к конкретным маркам сплавов.

Определение широкого круга металлов (в том числе *Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb*) и ряда неметаллов методами РФА и АЭС-ИСП в каменном угле и каменноугольном коксе, а также расчет зольности образцов проведен в работе [21]. Показано, что метод РФА дает результаты, близкие к данным гравиметрического анализа исследованных образцов. В исследовании [22] представлены результаты определения металлов (в том числе *Fe, Mn, Cr, Ti, V, Ni, Cu, Pb, Zn* и др.) и ряда неметаллов в археологических находках охры и возможного сырья для изготовления пигмента, а также образцов вмещающих почв. В работе [23] представлены результаты анализа полимерных упаковок пищевых продуктов. Методом РФА установлено содержание *Al, Ca* и *Ti*, что свидетельствует о присутствии в них наполнителей, таких, как каолинит и кальцит, пигмента – оксида титана, а также *Sb*, применяемой в качестве катализатора.

Электрохимические методы также применяются при определении ионов металлов в водных средах. Так, в [24] исследованы условия и предложена методика определения ионов *Pb* методом инверсионной вольтамперометрии в широком интервале концентраций 10^{-7} – 10^{-1} моль/л. Авторы [25] разработали вольтамперометрическую методику одновременного определения ионов *Cu* и *Ni* в кислых неорганических жидких отходах и методику определения хрома. Для повышения селективности определения к фоновому электролиту предложено добавлять диметилсульфоксид.

Экспериментальная часть

В качестве аналитов выбрали важнейшие металлы, применяемые на гальванических производствах – железо, медь, никель, хром и цинк. Исходными растворами служили стандартные образцы с массовой концентрацией 1,00 г/дм³ железа (III) (ГСО 7835-2000 МСО 0294:2002), меди (ГСО 7836-2000 МСО 0295:2002), никеля (ГСО 7873-2000 МСО 0298:2002), хрома (VI) (ГСО 7834-2000 МСО 0293:2002) и цинка (ГСО 7837-2000 МСО 0296:2002). Анализируемые растворы готовили, смешивая рассчитанные объемы ГСО в мерных колбах и разбавляя 1 моль/л раствором азотной кислоты. Растворы с большими концентрациями готовили, растворяя соответствующие соли (дихромат калия и нитраты других металлов) в азотной кислоте и разбавляя дистиллированной водой, далее – стандартизировали титриметрически. Аликвоту приготовленных растворов объемом 5,0 мл помещали в цилиндрическую фторопластовую кювету, дно которой затянули полипропиленовой пленкой, проницаемой для рентгеновского излучения. Аналитический сигнал (скорость счета в тыс. импульсов в секунду на микроампер – cps/μA) измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-900. Время экспозиции – 100 с. Управление прибором, задание условий измерения, сбор и обработку результатов проводили с помощью установленного на персональном компьютере программного обеспечения. Полученные результаты фиксировали.

Обсуждение результатов

Использование рентгенофлуоресцентного метода анализа в настоящей работе связано с возможностью одновременного определения нескольких аналитов в одной пробе, малым влиянием химической формы определяемого элемента на интенсивность флуоресценции, простоте подготовки образца к анализу и его экспрессности. Особенностью РФА является значительный матричный эффект, который необходимо учитывать при анализе сложных по элементному составу объектов. С этой целью была предложена модель, связывающая интенсивность рентгеновской флуоресценции I^{λ_i} смешанного раствора (содержащего металл-аналит i и сопутствующие металлы j), измеренную при характеристической длине волны аналита λ_i , и концентрации металлов в смешанном анализируемом растворе:

$$I^{\lambda_i} = a_i^{\lambda_i} + b_i^{\lambda_i} C_i + \sum_j b_{j,i}^{\lambda_i} C_j - \sum_j z_{j,i}^{\lambda_i} C_i C_j.$$

Первое слагаемое в правой части уравнения определяет величину холостого опыта, второе – интенсивность флуоресцентного излучения аналита при выбранной длине волны. Первая сумма Σ характеризует интенсивность флуоресцентного излучения сопутствующих металлов при длине волны флуоресценции аналита. Вторая сумма определяется поглощением характеристического излучения аналита сопутствующими металлами. При анализе смешанного раствора, содержащего 5 металлов, уравнение в общем случае содержит 10 коэффициентов. Для определения каждого металла составляли аналогичное уравнение при его характеристической длине волны рентгеновского излучения, таким образом, модель содержала пять уравнений с пятью неизвестными – концентрациями металлов.

Для оценки коэффициентов в уравнениях спланировали и реализовали полный факторный эксперимент (ПФЭ) вида 2^k [26]. Данный подход пригоден для исследования сложных систем, поскольку позволяет формализовать процедуру приготовления образцов, уменьшить число экспериментов, необходимых для оценки коэффициентов модели и использовать для обработки результатов простые алгебраические формулы. Число k равно числу определяемых металлов, т. е. 5, общее число независимых экспериментов N равно 32.

Для выбора центра плана для каждого исследуемого металла приготовили серию растворов с уменьшающейся молярной концентрацией в интервале 10^{-4} – 10^{-1} моль/л. Интенсивность флуоресценции каждого раствора измеряли при длинах волн K_{α} соответствующих элементов (табл. 1).

Результаты показали, что трехкратное и больше превышение аналитического сигнала по сравнению со стандартным отклонением сигнала холостого опыта (т. е. полезный аналитический сигнал) наблюдается при концентрациях выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л по всем металлам. Исходя из этого, за центр плана выбрали молярную концентрацию каждого металла, равную 0,0100 моль/л и интервал варьирования, равный 0,0040 моль/л.

Таблица 1
Условия определения элементов методом РФА на EDX-900*

Элемент	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
<i>Cr</i>	5,42	5,22–5,62
<i>Fe</i>	6,40	6,20–6,60
<i>Ni</i>	7,48	7,28–7,68
<i>Cu</i>	8,04	7,84–8,24
<i>Zn</i>	8,64	8,44–8,84

* Элементы упорядочены по возрастанию энергии аналитической линии.

Записали ортогональную матрицу планирования для 5 факторов (концентрации исследуемых металлов) и реализовали 32 независимых эксперимента, задавая концентрации металлов в анализируемых растворах на «верхнем уровне» 0,0140 моль/л и на «нижнем уровне» – 0,0060 моль/л.

Эксперименты выполняли в порядке, задаваемом с помощью генератора случайных чисел, для снижения влияния посторонних систематических причин. Каждый независимый эксперимент повторяли трижды и за результат брали среднее арифметическое.

Коэффициенты в уравнениях регрессии для каждого металла рассчитывали по формулам:

$$a_i = \frac{\sum_i I^{\lambda_i}}{N},$$

$$b_i = \frac{\sum_i (C_i \cdot I^{\lambda_i})}{N},$$

$$b_{j,i} = \frac{\sum_i (C_j \cdot I^{\lambda_i})}{N},$$

$$z_{j,i} = \frac{\sum_i (C_i \cdot C_j \cdot I^{\lambda_i})}{N},$$

где C_i и C_j – концентрации аналита и сопутствующих металлов в кодированных единицах (+1 на верхнем уровне и –1 на нижнем), N – общее число независимых опытов, $N = 32$.

Провели оценку значимости найденных коэффициентов регрессионных уравнений. Для этого рассчитали доверительные интервалы коэффициентов и сравнили полученные значения с коэффициентами, взятыми по модулю. Если доверительный интервал превышал значение коэффициента, его полагали статистически незначимым и в дальнейшем не учитывали.

Адекватность полученных регрессионных уравнений подтвердили, сравнив отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости с критическим значением критерия Фишера. Для дополнительной экспериментальной проверки регрессионных уравнений измерили интенсивности рентгеновской флуоресценции смешанных растворов с концентрациями каждого металла $2,0 \cdot 10^{-3}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$ либо $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Расхождение полученных экспериментальных данных и рассчитанных по уравнениям регрессии значений не превысило 5 %, что подтверждает пригодность разработанной модели.

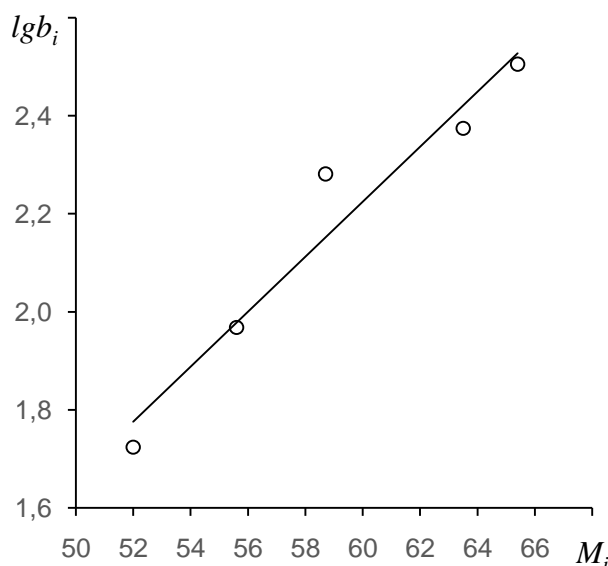
Раскодировали регрессионные уравнения, представив их как зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от молярной концентрации металлов в растворе.

Коэффициенты $a_i^{\lambda_i}$ по всем металлам оказались одного порядка и не превысили величины 0,05, что экспериментально подтверждается малыми величинами интенсивности холостого опыта. Раскодированные значения коэффициентов b_i представлены в табл. 2.

Таблица 2
Коэффициенты b_i регрессионных уравнений, связывающих интенсивность рентгеновской флуоресценции и молярные концентрации ионов металлов в смешанных растворах (ПФЗ 2^k с концентрацией в центре плана 0,0100 моль/л)

Металл i	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>
b_i	92,8	237	191	53,5	320

Эти коэффициенты иллюстрируют взаимосвязь между чувствительностью определения названных металлов и их молярной массой (см. рисунок), что согласуется с теоретическими предположениями рентгенофлуоресцентного анализа.



Зависимость десятичных логарифмов коэффициентов b_i модели от молярной массы определяемого металла в смешанных водных растворах (EDX-900, линии K_{α} , время экспозиции 100 с)

Коэффициенты $b_{j,i}^{\lambda_i}$ и $z_{j,i}^{\lambda_i}$ оказались статистически незначимыми, за исключением $z_{Cu,Ni}^{\lambda_{Ni}} = 3,7 \cdot 10^3$ и $z_{Cr,Cu}^{\lambda_{Cu}} = 3,3 \cdot 10^3$. Из этих значений следует, что при равных концентрациях присутствие меди занижает результаты определения никеля на 20 %, и присутствие хрома занижает результаты определения меди на 14 %. Предложенная в работе модель позволяет учесть этот матричный эффект.

С помощью предложенной методики и рассчитанной регрессионной модели выполнили анализ неочищенных стоков ООО «Гальванотех». Полученные результаты сравнили с данными лаборатории ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» (табл. 3).

Таблица 3

Результаты анализа неочищенных стоков ООО «Гальванотех» (n = 3, P = 0,95)

Определяемый металл	Определено по предлагаемой методике, мг/дм ³	Определено в лаборатории ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО», мг/дм ³
Медь	160 ± 3	158 ± 8
Хром (VI)	610 ± 10	588 ± 29

Доверительные интервалы содержаний меди и хрома перекрываются, что говорит об их правильности и пригодности разработанного подхода для одновременного определения нескольких металлов в гальванических стоках.

Выводы

1. Предложили математическую модель, связывающую интенсивность рентгеновской флуоресценции смешанных растворов железа, меди, никеля, хрома и цинка и концентрации металлов в образцах, учитывающую собственную флуоресценцию, флуоресценцию сопутствующих компонентов и поглощение собственной флуоресценции сопутствующими компонентами в смешанных растворах.

2. Для оценки коэффициентов модели спланировали и реализовали полный факторный эксперимент 2^k с водными растворами, содержащими одновременно катионы названных металлов.
3. Проверили статистическую значимость коэффициентов модели.
4. Подтвердили адекватность модели с помощью критерия Фишера.
5. Проверили правильность предложенной методики многокомпонентного рентгенофлуоресцентного анализа на смешанных модельных растворах и стоках гальванического производства.

Список источников

1. Малых М.А., Абрамов А.В., Половов И.Б. и др. // Междунар. науч.-исслед. журн. 2025. № 10(160)S. С. 1. DOI: 10.60797/IRJ.2025.160s.19.
2. Чернова О.В., Жуковин С.В. // Расплавы. 2021. № 6. С. 565. DOI: 10.31857/S0235010621060025.
3. Афонькина С.Р., Усманова Э.Н., Аллаярова Г.Р. и др. // Эпоха науки. 2024. № 40. С. 463. EDN: QKFWUS.
4. Ильясова Р.Р., Саптарова Л.М., Когина Э.Н. и др. // Вестник БашГУ. 2019. Т. 24, № 1. С.76. EDN: DCPREK.
5. Елисеева О.В., Елисеев А.Ф., Белоухов С.Л. // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 61, № 2. С. 46. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-2-46.
6. Мовсесова В.В., Блужина А.С., Иваненко К.И., Степанян А.А. // Наука. Инновации. Технологии. 2018. № 2. С. 139. EDN: YAJMYH.
7. Мотина Н.В., Савинкова И.П., Громов И.Ю. и др. // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Научно-техническое обеспечение эффективности и качества производства продукции АПК». 2019. С. 166. DOI: 10.30975/978-5-9909889-2-7-2019-1-1-166-175.
8. Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д. // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26, № 2. С.119. DOI:10.15826/analitika.2022.26.2.002.
9. Берилло Д.А., Жаңабай Ж. // Вестн. Казах. нац. мед. ун-та. 2022. № 2. С. 40. DOI: 10.53065/kaznmu.2022.56.62.003.
10. Стешин М.О., Потапов А.М., Буланов А.Д. и др. // Аналит. и контроль. 2019. Т. 23, № 1. С. 71. DOI:10.15826/analitika.2019.23.1.014.
11. Швецова Ю.Н., Ерина А.А., Хорольская Е.А. и др. // Ведомости науч. центра экспертизы средств мед. примен. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2023. Т. 13, № 3. С. 394-402. DOI: 10.30895/1991-2919-2023-13-3-394-402
12. Мамедова М., Зиёдуллаева У., Сманова З., Абдуллаева М. // Universum: химия и биология. 2025. № 9-2(135). С. 17. DOI: 10.32743/UniChem.2025.135.9.20760
13. Котова Е.И., Пучков А.В., Яковлев Е.Ю., Иванченко Н.Л., Бедрина Д.Д. // Экологический мониторинг и моделирование экосистем. Т. XXXII, № 3-4. С. 58. DOI: 10.21513/0207-2564-2021-3-4-58-70.
14. Аглиуллина Р.А., Ахметзянова З.В., Иванов Г.В. и др. // Нефтегазовое дело. 2024. Т. 22, № 5. С. 139. DOI: 10.17122/ngdelo-2024-5-139-148.
15. Способ рентгенофлуоресцентного определения содержания примесей металлов в тонких металлических фольгах: пат. RU 2781625 С2, Россия / Калинин Б.Д. // Изобретения. Полезные модели. 2022. № 29. EDN: GUBQNU.
16. Алексеев А.В., Орлов Г.В., Петров П.С. // Труды ВИАМ. 2022. № 2(108). С.133. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-133-141.
17. Махиянов Н., Сахабутдинов А.Г. // Каучук и резина. 2019. Т. 78, № 2. С. 88. EDN: WQXXGM.
18. Малков А.В., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. и др. // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 6. С. 521-529. DOI: 10.7868/S004445021706010X.
19. Абаева Е.А., Кузнецов В.В., Шакуров Р.И. // Науч. исследования XXI века. 2021. № 3 (11). С. 12. EDN: WPEJTH.
20. Агеева Е.В., Локтионова О.Г., Улитин Д.А. // Изв. ЮЗГУ. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 20. DOI: 10.21869/2223-1528-2023-13-4-20-31.
21. Алов Н.В., Шаранов П.Ю. // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 12. С. 1288. DOI: 10.7868/S0044450215120026.

22. Юдина Е.А., Тонкушина М.О., Кулеш Н.А. и др. // Изв. Иркут. гос. ун-та. Серия: Геоархеология. Этнология. Антропология. 2017. Т. 19. С. 103. EDN: YTPPSN.

23. Опперман У. // Аналитика. 2018. Т. 8, № 5 (42). С. 444. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.08.5.444.447.

24. Шелепенко В.В., Смирнова И.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2024. № 4. С. 23. EDN:IVEKNG

25. Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Трубачев А.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2021. Т. 23, №3. С. 366. DOI: 10.15350/17270529.2021.3.33.

26. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие. СПб.: Лань, 2022. 236 с.

Абражеев Ростислав Владиславович – кандидат химических наук, доцент по специальности «Аналитическая химия, доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: abrajheev@chem.unn.ru

Куанчу Нжеуджи Нати Ингрид – аспирант, кафедра аналитической и медицинской химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: Kouantchounathyngrid@gmail.com

Валькова Дарья Леонидовна – студент, кафедра аналитической и медицинской химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: valkova2000@gmail.com

Нипрук Оксана Валентиновна – доктор химических наук, профессор по специальности «Аналитическая химия», профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: nipruk@yandex.ru

Елипашева Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент по специальности «Аналитическая химия, доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: shlena@bk.ru

*Статья поступила в редакцию 3 февраля 2026 г.
The article was submitted 3 February 2026.*

Органическая химия

Organic chemistry

Обзорная статья
УДК 547.874.8
DOI: 10.14529/chem260208

СИНТЕЗ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНОНОВ(ТИОНОВ)

А.В. Головина[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] et2441gav27@susu.ru

Аннотация. Многие 1,3,5-триазины и их производные имеют высокую биологическую активность и применяются в качестве антибактериальных, противогрибковых и противовирусных, противотуберкулёзных, антибактериальных, противоопухолевых агентов, а также противораковых препаратов. Кроме того, среди производных 1,3,5-триазинов известны представители пестицидов и гербицидов. Наличие в одной молекуле двух фармакофорных фрагментов может приводить к повышению биологической активности, а схожесть конденсированных систем содержащих 1,3,5-триазин с пуриновыми системами существенно повышает интерес учёных к созданию новых представителей гетероконденсированных производных 1,3,5-триазина и исследованию их биологической активности. В связи с высоким интересом и возникшей потребности в систематизации и обобщении имеющихся литературных сведений о названных соединениях, в настоящей работе проведён анализ литературных данных, опубликованных преимущественно с 2003 по 2025 гг. При этом описаны способы синтеза и возможности практического применения конденсированных систем с 1,3,5-триазином и(или) 1,3,5-триазинтионом.

Ключевые слова: 1,3,5-триазин-оны, 1,3,5-триазин-тионы, пиразолотриазины, триазолотриазины, пиридоотриазины, конденсированные гетероциклы

Для цитирования: Головина А.В. Синтез и возможности практического применения конденсированных 1,3,5-триазинов(тионов) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 91–109. DOI: 10.14529/chem260208

Review article
DOI: 10.14529/chem260208

SYNTHESIS AND POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION OF CONDENSED 1,3,5-TRIAZINONES(THIONES)

A.V. Golovina[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] et2441gav27@susu.ru

Abstract. Many 1,3,5-triazines and their derivatives have high biological activity and are used as antibacterial, antifungal, antiviral, antituberculosis, antibacterial, antitumor, and anticancer agents. Furthermore, 1,3,5-triazine derivatives include pesticides and herbicides. The presence of two pharmacophore fragments in one molecule can lead to increased biological activity, and the similarity of condensed systems containing 1,3,5-triazine to purine systems significantly increases scientists' interest in the creation of new heterocondensed 1,3,5-triazine derivatives and the investigation of their biological activity. Due to the high interest and the emerging need to systematize and summarize the available literature data on the named compounds, this paper analyzes the literature data published primarily from 2003 to 2025. The methods of synthesis and the possibilities of practical application of condensed systems with 1,3,5-triazinone and/or 1,3,5-triazinethione are described.

© Головина А.В., 2026.

Keywords: 1,3,5-triazin-ones, 1,3,5-triazin-thiones, pyrazolotriazines, triazolotriazines, pyridotriazines, condensed heterocycles

For citation: Golovina A.V. Synthesis and possibilities of practical application of condensed 1,3,5-triazinones(thiones). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):91–109. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260208

Введение

Симметричные триазины (1,3,5-триазины или *симм*-триазины) известны уже более 200 лет и за это время нашли широкое применение в качестве гербицидов и пестицидов [1, 2], антибактериальных [3–5], противогрибковых [6] и противовирусных [7], противотуберкулёзных [8], антибактериальных и противоопухолевых [9], противовоспалительных [10], а также противораковых препаратов [11, 12]. Известно, что при сочетании двух фармакофорных фрагментов в одной молекуле могут быть созданы новые соединения с повышенной биологической активностью [13, 14]. Вследствие чего большое внимание уделяется гетероциклическим соединениям, содержащим в своей структуре несколько гетероциклов, например пиррол, различные пиразолы, триазолы и триазины, и в особенности их конденсированным системам.

Так, два биоизостера пурина, [1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин и [1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин, могут применяться в качестве антагонистов аденозиновых рецепторов [15], ингибиторов СК1δ [16], тимидин фосфорилазы [17] и ДНК-гиразы *E. coli* [18], противовоспалительных [19] и противомаларийных препаратов [20].

Стоит отметить, что 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-5,7-дион можно рассматривать как биоизостер ксантина, у которого атом углерода в положении С5 заменен атомом азота, поэтому он известен как 5-азаксантин. Было установлено, что 5-азаксантин и его тиоксо-аналог (рис. 1) ингибируют ксантиноксидазу [21].

В литературе известны примеры конденсированных систем триазина не только с пятичленными, но и с шестичленными циклами. Среди производных пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазина обнаружены биологически активные соединения с антибактериальным и фунгицидным действием (А). Гибридная молекула (В) является селективным антагонистом серотониновых рецепторов 5-НТ₂ и 5-НТ_{2А} с кардиопротекторным и антитромботическим действием (рис. 2) [22].

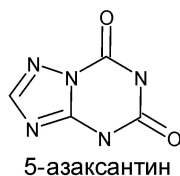


Рис. 1. 5-Азаксантин и его тиоксо-аналог

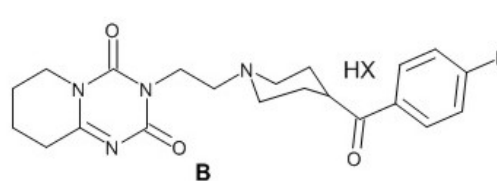
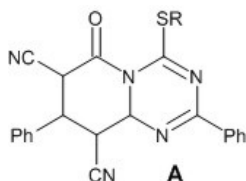
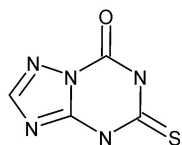


Рис. 2. Примеры биологически активных молекул А и В

Пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин (С) – хелатирующий ионофор для получения электрохимических сенсоров на ион Cu^{2+} . Для производных циклопентанкарбоновой кислоты (D) обнаружено ингибирующее действие в отношении матричных металлопротеиназ (рис. 3) [22].

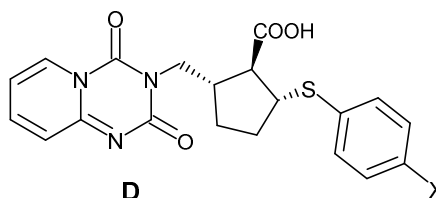
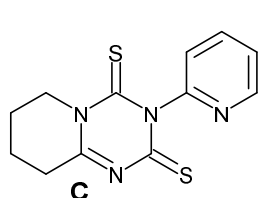


Рис. 3. Структуры соединений С и D

Помимо высокой биологической активности триазолотриазины также обладают большим количеством запасенной химической энергии, которая может быть высвобождена, что делает их потенциально полезными соединениями для разработки энергетических материалов [23, 24].

На данный момент нам удалось найти обзоры, посвящённые аналогам пурина на основе 1,3,5-триазина [25], 1,3,5-триазиновым системам как универсальным фармакофорам [26] или как перспективным структурам для разработки противораковых лекарств [27]. Также в литературе имеются обзоры, посвящённые синтезу и биологической активности различных пирролотриазинов [28] и 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазинов (5-азапуринов) [29], однако найти обзорные статьи по способам синтеза разных конденсированных систем на основе *симм*-триазинонов(тионов) 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 практически значимых свойствах конденсированных систем с 1,3,5-триазином(тионом) на наш взгляд являются актуальными.

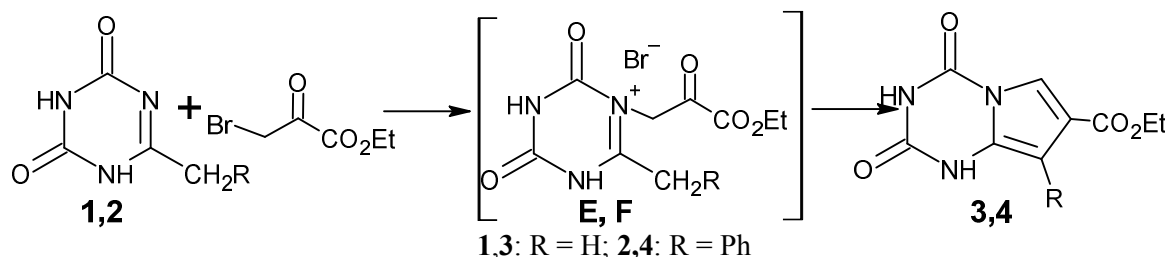
1. Синтез конденсированных 1,3,5-триазинонов(тионов)

Ранее нами [30] уже были изложены основные способы синтеза не конденсированных 1,3,5-триазинонов(тионов) и их производных, где существующие для них синтетические подходы были классифицированы в зависимости от используемых субстратов. В настоящем обзоре методы получения конденсированных 1,3,5-триазиновых систем также следует разделить исходя из применяемых исходных соединений и образующихся структур продуктов. При этом можно выделить три основные группы:

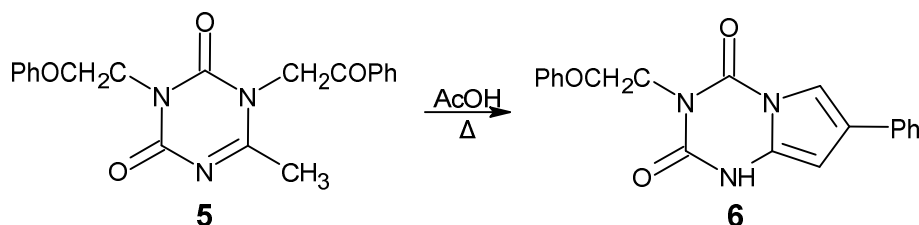
- синтез конденсированных бициклических систем на основе производных 1,3,5-триазина;
- синтез конденсированных бициклических систем на основе других гетероциклов (аннелирование 1,3,5-триазинового цикла);
- синтез поликонденсированных систем.

1.1. Синтез конденсированных бициклических систем на основе производных 1,3,5-триазина

Наиболее простым представителем бициклических конденсированных систем, содержащих 1,3,5-триазинон(тион) можно назвать систему пирролотриазина. Так, обработка 6-метил- (**1**) и 6-бензил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**2**) этилбромпируватом в кипящем этаноле или 1,2-диметоксиэтаноле соответственно привела к образованию этил-1,2,3,4-тетрагидро-2,4-диоксопирроло[1,2-*a*][1,3,5]триазин-7-карбоксилата (**3**) и его 8-фенильного производного (**4**) с умеренными выходами 47–48 %. Реакция протекала в одну стадию, и промежуточные четвертичные соли (**E,F**) не были выделены [31].

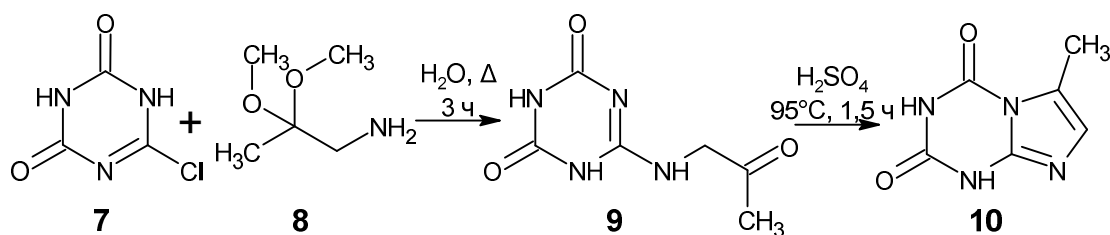


Другое соединение со схожей структурой – 3-фенацил-7-фенилпирроло[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион (**5**) – может быть получено при кипячении в уксусной кислоте 1,3-дифенацил-6-метил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**6**) [31].

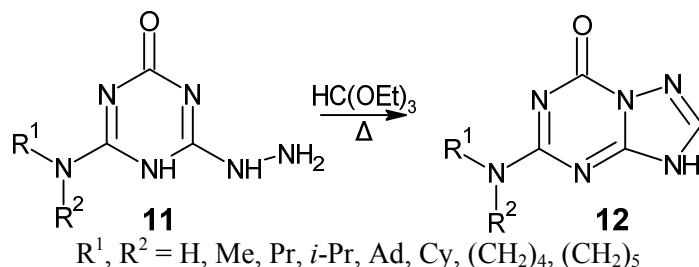


Триазиновый аналог ксантина (3,7-дигидропурин-2,6-диона) также может быть получен на основе производного 1,3,5-триазин-диона. На первой стадии из 6-хлор-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**7**) при его взаимодействии с кеталем (**8**) происходит образование 6-[(2-оксопропил)амино]-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**9**), который подвергается циклизации до 6-метилимидазо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (**10**) при кипячении в серной кислоте

с выходом 35 % [32]. Полученное соединение **10** было модифицировано алкилированием до 3-(5(R)-гидроксигексил)-имидазолотриазина. Исследование биологической активности последнего показало, что 3N-алкильное производное способно защищать β -клетки от повреждений, вызванных цитокинами, и поддерживать способность к секреции инсулина.



Для получения триазоло-1,3,5-триазиновой системы подходящим предшественником является 1,3,5-триазирилгидразин, способный вступать в реакции конденсации с различными реагентами. Например, реакция производных гидразина (**11**) с большим избытком этилортоформата при кипячении протекает через перегруппировку типа Димрота с образованием 5-(R¹,R²-амино)-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (**12**) [33].



ИК-, ЯМР- и рентгеноструктурные исследования показали, что единственным продуктом реакции является [1,5-*a*]-изомер в виде прототропных 3*H*- и 6*H*-таутомеров (рис. 4) [33].

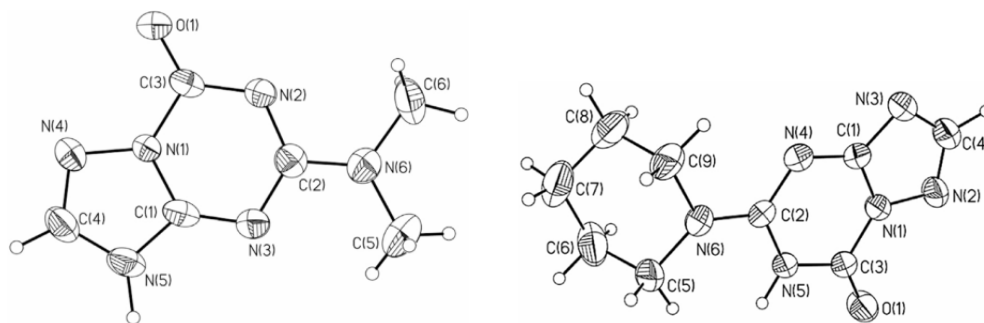
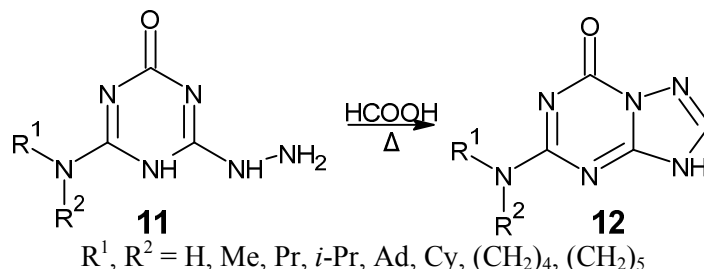
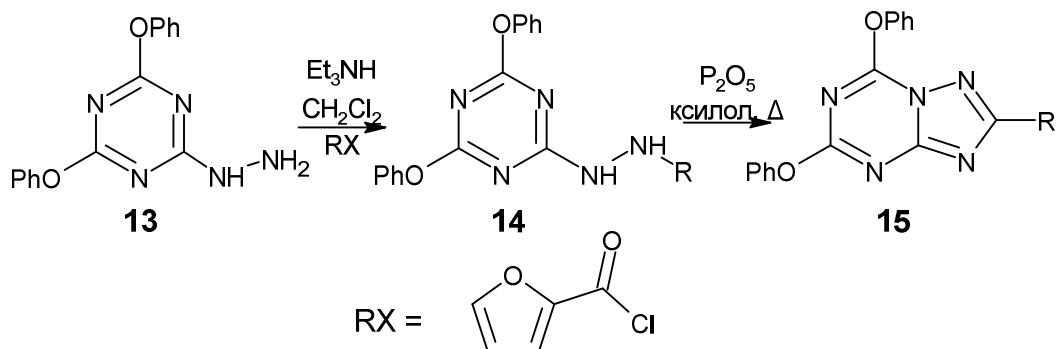


Рис. 4. Структуры соединений **12** по данным РСА

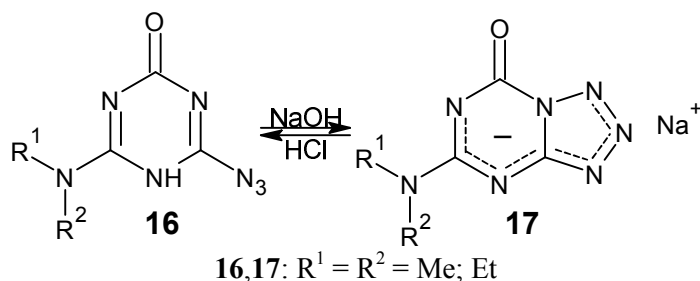
В другом случае реакцию проводили нагреванием гидразинов **11** при кипячении в избытке 100%-ной муравьиной кислоты. После удаления муравьиной кислоты и промывания водой были получены 5-(R¹,R²-амино)-1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-оны **12** с выходом 50–69 % [34].



При взаимодействии 2,4-дифенокси-1,3,5-триазирилгидразина (**13**) с 2-фууроилхлоридом в дихлорметане в присутствии триэтиламина было получено соединение (**14**), которое при кипячении с водоотнимающим агентом (P₂O₅) подвергается аннелированию с образованием 5,7-дифенокси-2-фууроил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазина (**15**) [35].



Депротонирование азидопроизводных (**16**) с целью превращения их в соли путем обработки их водных суспензий эквимольным количеством гидроксида натрия дало требуемые натриевые соли 5-диметил(диэтил)аминотетразол[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-онов (**17**) согласно данным ИК-спектроскопии и ЯМР ^1H . Это обратимый процесс: обработка водных растворов натриевых солей **17** кислот привела к обратной перегруппировке тетразольного фрагмента в азид с образованием азидопроизводных **16** [36].



Структура 5-диметиламинотетразол[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она **17** была также установлена с использованием данных рентгеноструктурного анализа (рис. 5) [36].

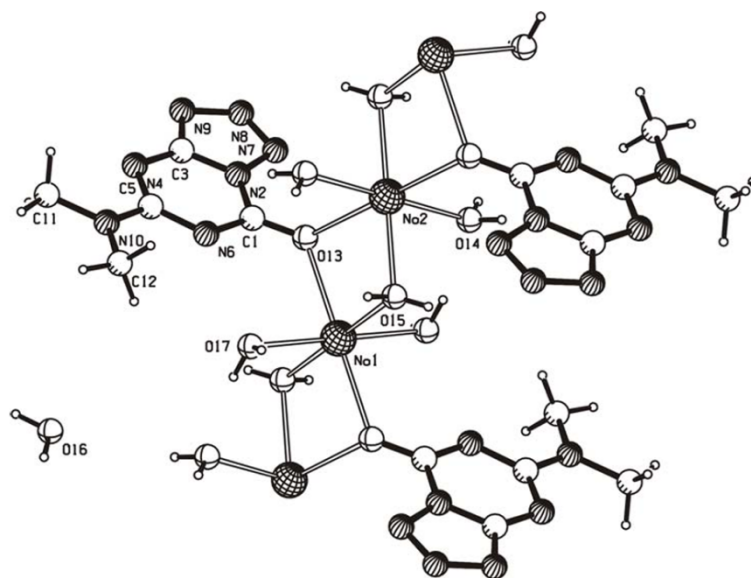
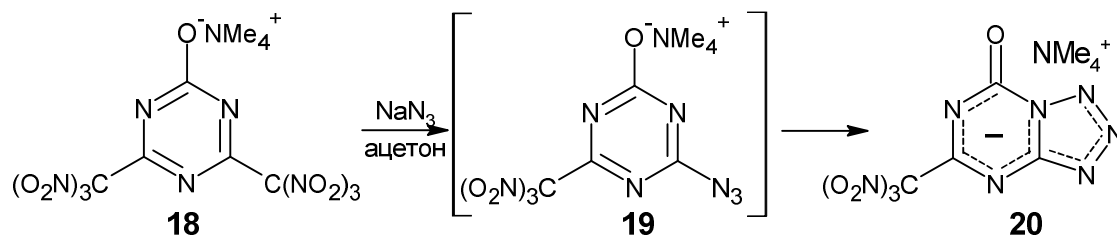
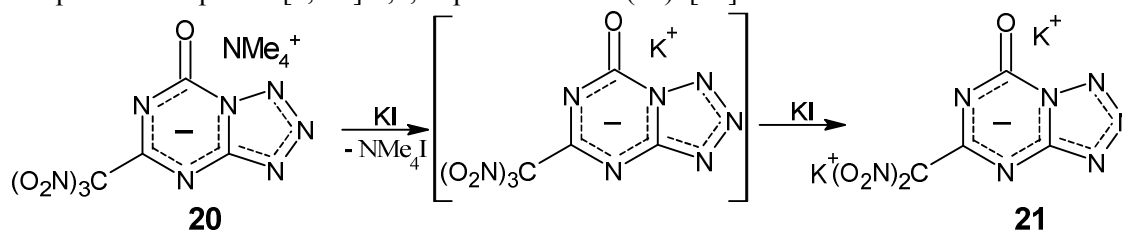


Рис. 5. Структура соединения **17** по данным РСА

Реакция тетраметиламмониевой соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (**18**) с азидом натрия в водном ацетоне приводит к замещению одной тринитрометильной группы на азид, однако образовавшийся азид (**19**) подвергается дальнейшей реакции с получением тетраметиламмониевой соли 5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (**20**) [37].



Денитрование соли **20** с использованием йодида калия в метаноле даёт дикалиевую соль 5-динитрометилтетразоло[1,5-*a*]-1,3,5-триазин-7-она (**21**). [37].



Предполагается, что в ходе реакции первоначально происходит катионный обмен, а затем денитрование тринитрометила до динитрометильной группы. Установление структуры соли **21** проводилось на основе данных РСА (рис. 6) [37].

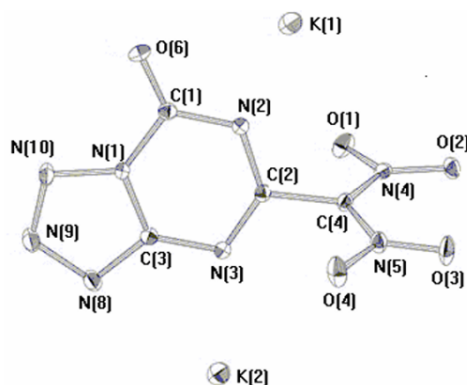
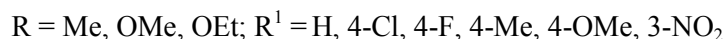
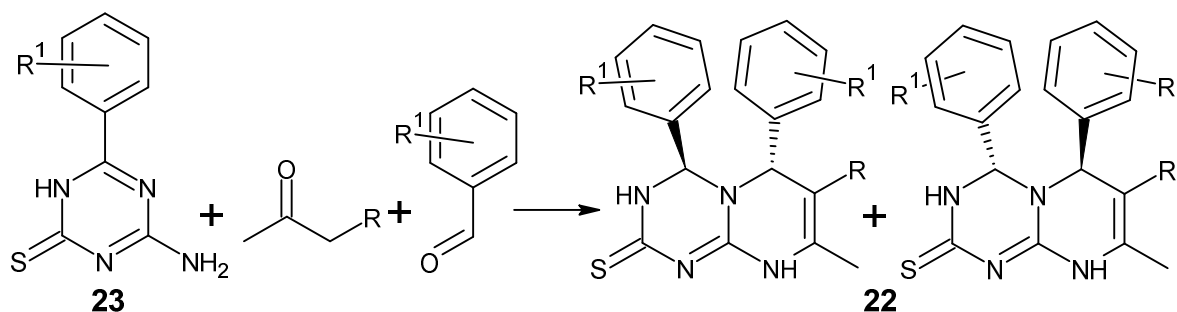
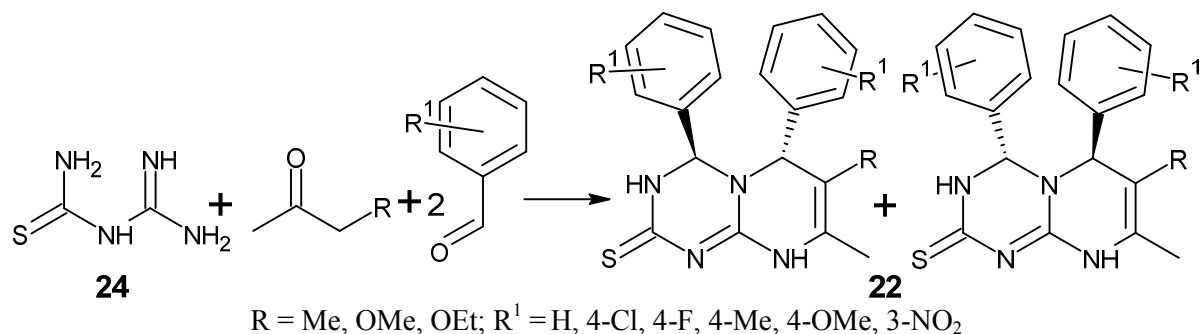


Рис. 6. Структура соединения **21** по данным РСА

Наряду с информацией о способах синтеза конденсированных систем 1,3,5-триазина с пятичленными гетероциклами, в литературе, хоть и в меньшем количестве, но также имеются сведения о создании аннелированных систем с шестичленными циклами. Например, для получения 8-метил-4,6-диарил-7-*R*-3,4,6,9-тетрагидро-2*H*-пиримидо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2-тиона (**22**) смесь 6-амино-4-арил-3,4-дигидро-1,3,5-триазин-2(1*H*)-тиона (**23**), этилацетоацетата (или метилацетоацетата, или ацетилацетона) и арилового альдегида кипятили в этаноле в присутствии HCl в течение 8–10 ч. [38].



Во втором случае те же пиримидо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2-тионы **22** были получены исходя из амидинотиомочевины (**24**), этилацетоацетата (или метилацетоацетата, или ацетилацетона) и двух эквивалентов ариальдегидов [38].



Для одного из соединений **22** были получены кристаллы и структура была однозначно определена методом рентгеновской дифракции (рис. 7). Ее асимметричная единица содержит две кристаллографически неэквивалентные молекулы, разупорядоченную молекулу ДМСО и две неопознанные сильно разупорядоченные молекулы растворителя, которые были удалены [38].

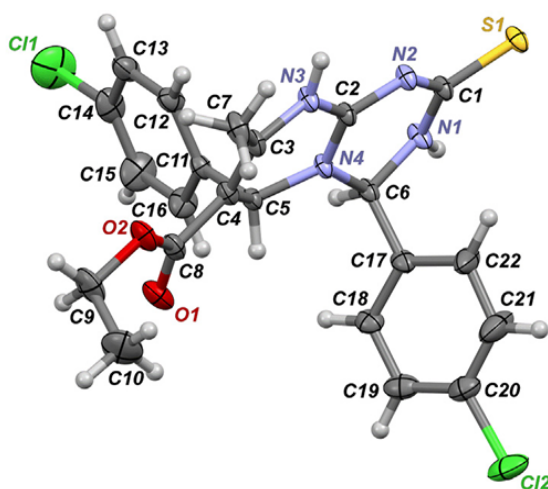
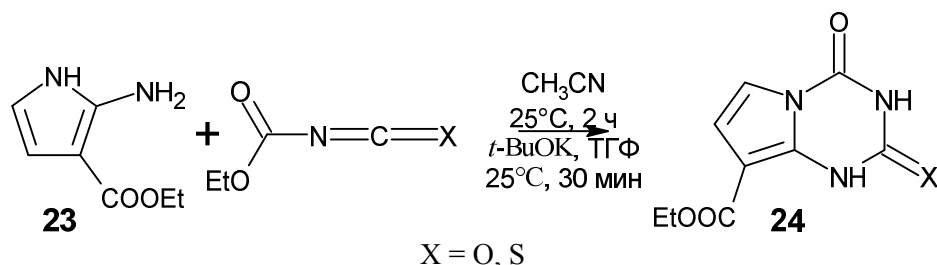


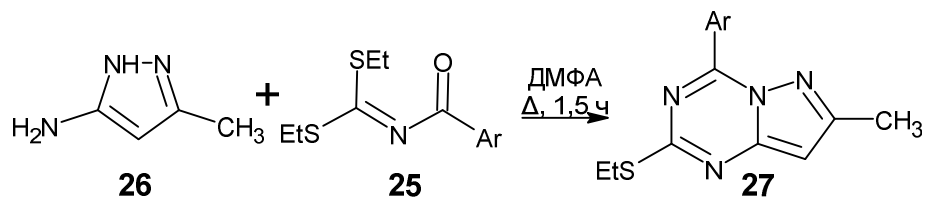
Рис. 7. Структура соединения $22 \cdot \frac{1}{2} \text{ДМСО}$ по данным РСА

1.2. Синтез конденсированных бициклических систем на основе других гетероциклов (аннелирование 1,3,5-триазинового цикла)

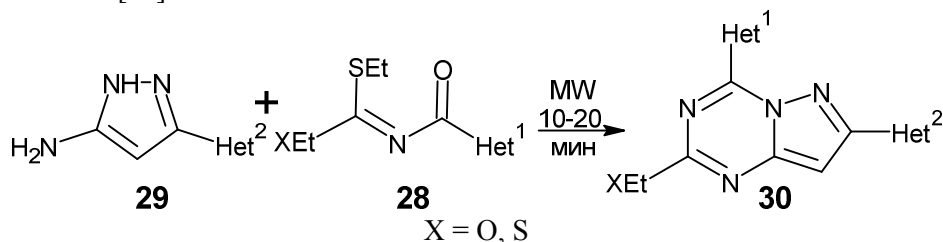
Другим подходом к получению конденсированных систем с 1,3,5-триазином является аннелирование триазинового фрагмента в соединении с уже имеющимся отличным от него гетероциклом. Для получения системы пирролотриазина может быть использована реакция конденсации 2-амино-3-этоксикарбонилпиррола (**23**) с изоцианатом или изотиоцианатом, которая легко протекает при комнатной температуре в ацетонитриле с образованием соответствующих пирроло[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2,4-диона или 4-тиоксо-пирроло[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2-она (**24**) [39].



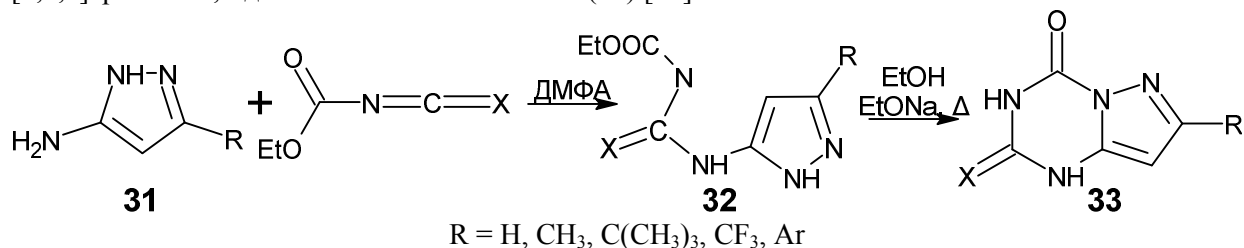
К другим широко известным бициклическим системам с *симм*-триазином относятся пирролотриазины. Наиболее распространенной стратегией получения пирроло[1,5-*a*][1,3,5]-триазинов является реакция конденсации между 5-аминопиразолами и различными бисэлектрофильными реагентами. Взаимодействие *S,S*-диэтилароилимино-дитиокарбонатов (**25**) с 5-амино-3-метилпирролом (**26**) при кипячении в ДМФА привело к получению соответствующих 4-арил-2-этилтио-7-метилпирроло[1,5-*a*][1,3,5]-триазинов (**27**) [40].



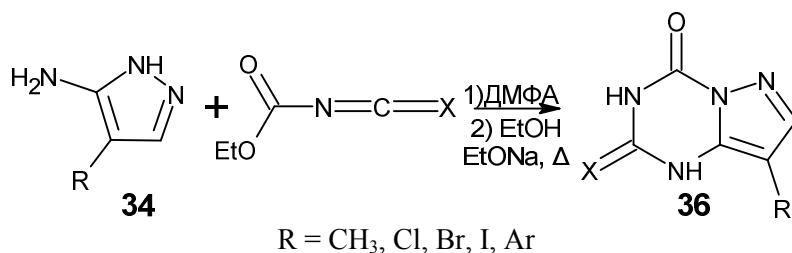
Аналогичная реакция может быть также проведена в условиях отсутствия растворителя с использованием микроволнового излучения. Так, из тиокарбонатов (28) и 3-гетарил-5-аминопиразола (29) были синтезированы новые соединения 2-этилсульфанил-4,7-дигетарилпиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазины и 2-этокси-4,7-дигетарилпиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазины (30) соответственно [41].



Замещённые пиразолотриазины могут быть получены в две стадии при реакции 3-*R*-5-аминопиразолов (31) с этоксикарбонил изо(тио)цианатами в ДМФА при комнатной температуре и последующем аннелировании триазинового цикла кипячением промежуточных мочеви(н)тиомочеви(н) (32) в этаноле с этилатом натрия до 1,3-дигидро-7-*R*-пиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-2,4-дионы или 2-тиоксо-4-оны (33) [42].



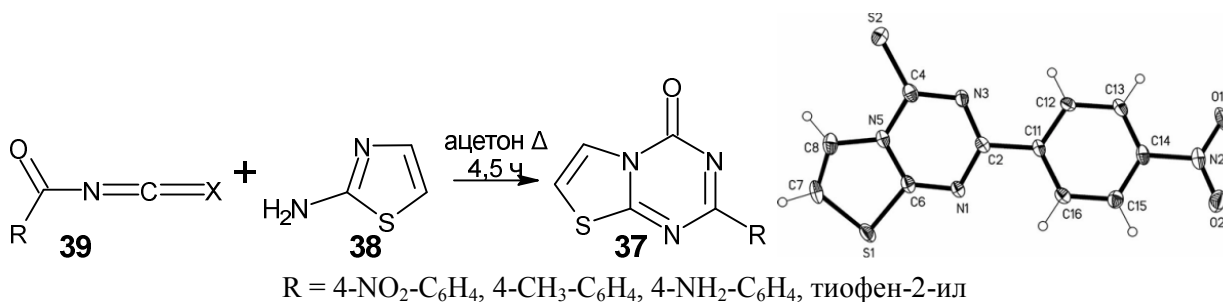
Аналогично в две стадии из 4-*R*-5-аминопиразолов (34) и изо(тио)цианатов были получены 1,3-дигидро-8-*R*-пиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-2,4-дионы или 2-тиоксо-4-оны (36) [42].



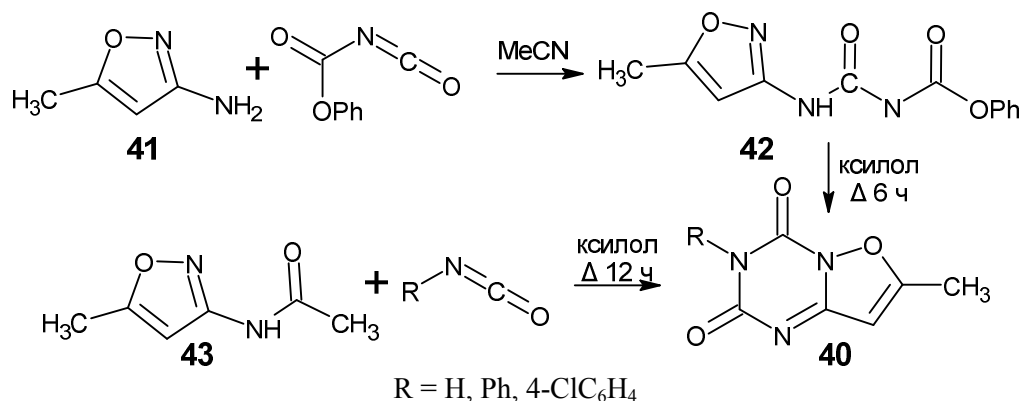
Для полученных соединений исследована ингибирующая активность против тимидинфосфоорилаза (фермента, способствующего росту опухолей и метастазированию). Наивысшую активность проявило производное, содержащее *para*-замещённую пентафторсерную группу, и показало значение IC₅₀ 0,04 мМ, что примерно в 800 раз эффективнее, чем 7DX (IC₅₀ = 32 мМ) в тех же условиях биотестирования [42].

По аналогии с выше рассмотренными способами создания пиразолотриазинов, синтез 2-*R*-4*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-4-тионов (37) может быть осуществлён при кипячении в обезвоженном ацетоне 2-аминотиазола (38) с аролизотиоцианатами (39). Однако, авторами было показано, что выход целевого продукта при мольном соотношении реагентов 1:1 составляет 75 %. Повысить выход тиазолотриазина удалось до 90 %, когда молярная концентрация 2-аминотиазола была удвоена, а время кипячения увеличено до 4,5 ч. Все соединения были протестированы *in vitro* против *Fusarium solani*, *A. fumigatus* и *Aspergillus avus* с использованием

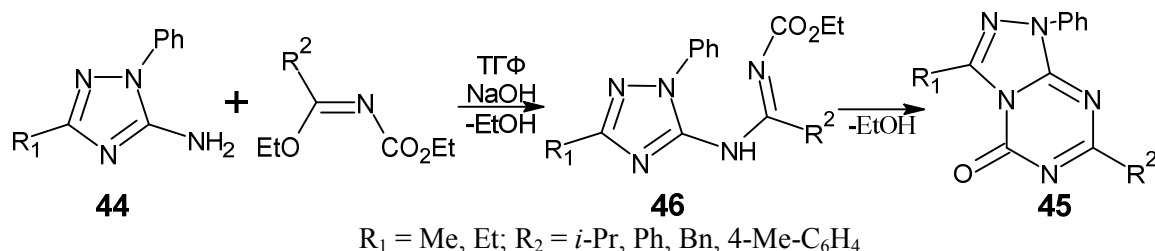
стандартных лекарственных препаратов. Строение продуктов **37** было установлено по данным ИК-, ЯМР и для одного соединения с помощью РСА [43].



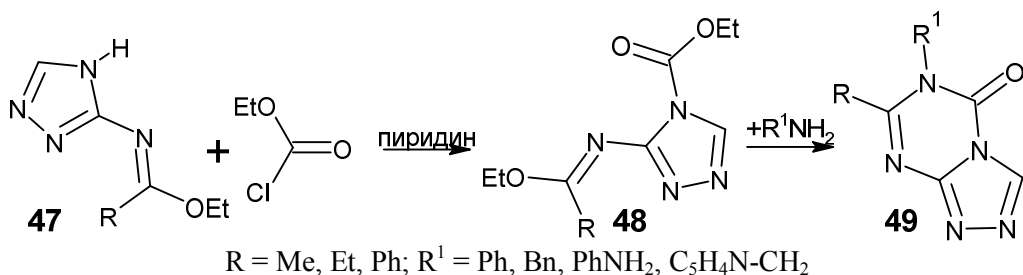
Аналогичным образом был получен изоксазолотриазин (**40**). Для этого осуществляли обработку 3-амино-5-метилизоксазола (**41**) феноксикарбонилизоцианатом. При использовании ацетонитрила в качестве растворителя можно было выделить промежуточное соединение (**42**), которое циклизуется до **40** при кипячении в ксилоле. Этот метод получения приводит к триазинам, незамещенным в положении N6. Арилизоцианаты реагируют с N-ацетилизоксазолами (**43**) с образованием N6-замещённых [1,2]оксазоло[2,3-*a*][1,3,5]триазин-2,4(3*H*)-дионов [44].



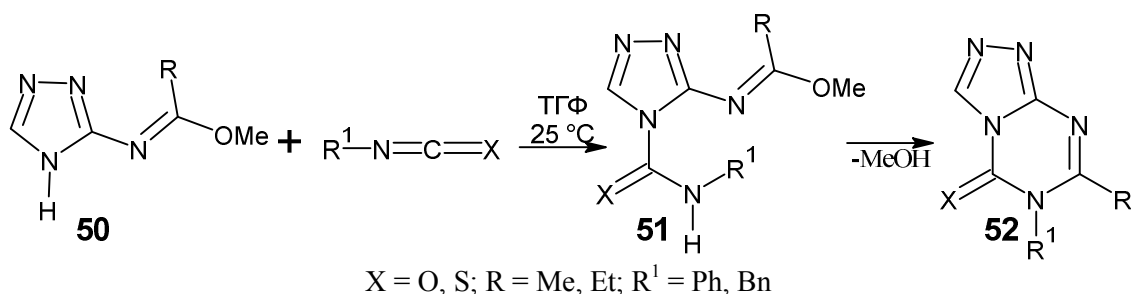
В литературе имеется ряд статей, посвящённых созданию триазолотриазиновой системы. Например, конденсация 3-*R*₁-5-амино-1-фенил-1,2,4-триазола (**44**) с N-этоксикарбонилимидами в безводном ТГФ в присутствии NaOH приводит к триазоло[4,3-*a*]триазин-5-онам (**45**). Реакция протекает с образованием промежуточного имидина **46**. Когда *R*₂ является алифатической группой, процесс останавливается на образовании производных **46**, и циклизация не наблюдается. Однако, если *R*₂ является ароматической группой, промежуточное соединение претерпевает перегруппировку с образованием триазолотриазин-5-онов **45** [45].



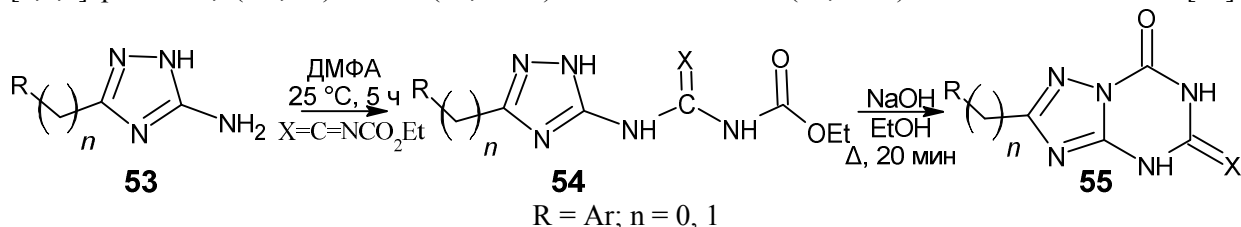
Замещённые триазолотриазины также удаётся получить в две стадии из иминоэфиров. На первой стадии иминоэфиры (**47**) обрабатывали эквивалентом этилхлорформиата в присутствии небольшого избытка пиридина для образования N-3-(4-карбэтокси)триазолилимидата (**48**). На второй стадии полученные соединения **48** подвергали взаимодействию с аминами или с фенилгидразином, что привело к образованию 6-*R*¹-7-*R*-1,2,4-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-онов (**49**). При этом отмечалось, что для протекания реакции с аминами необходимо кипячение, в то время как реакция с фенилгидразином завершалась за четыре дня при комнатной температуре [46].



Схожим образом может быть осуществлён синтез триазолотриазинов при взаимодействии иминоэфиров триазола (**50**) с изо(тио)цианатами в ТГФ при комнатной температуре, при этом образуется промежуточное соединение (**51**), которое подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5(6*H*)-онов или 5-тионов (**52**) [47].

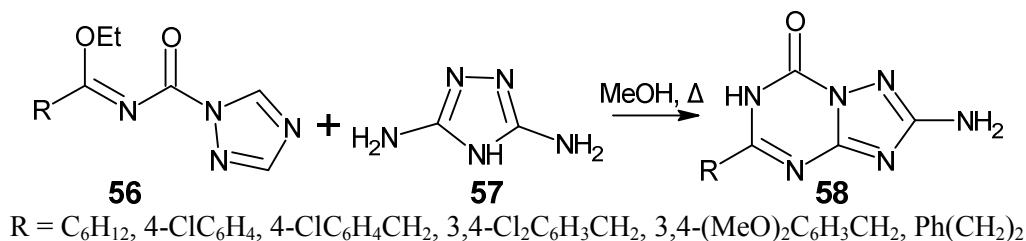


Реакция 5-амино-1,2,4-триазолов (**53**) с этилизоцианоформатом или этоксикарбонилизотиоцианатом в ДМФА привела к образованию производных мочевины (**54**, X=O) и тиомочевины (**54**, X=S). Далее соединения **54** подвергались внутримолекулярной гетероциклизации в присутствии основания, при этом были получены целевые соединения – 2-*R*-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-5,7(4*H*,6*H*)-дионы (**55**, X=O) или 5-он-7-тионы (**55**, X=S) с выходами 50–90 % [48].



Предварительная фармакологическая оценка показала, что 5-тиоксоаналоги 1,2,4-триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазина **55** проявляли различную степень ингибирующей активности в отношении тимидинфосфорилазы, сопоставимую или превосходящую таковую у эталонного соединения 7-деазаксантина (7-DX) (значение IC₅₀ = 42,63 мМ). Кроме того, было обнаружено, что некоторые соединения оказывают заметное ингибирующее действие на экспрессию маркеров ангиогенеза, включая VEGF и MMP-9, в клетках рака молочной железы MDA-MB-231 [48].

Взаимодействие имидатов *N*-триазолида (**56**) с 1*H*-1,2,4-триазол-3,5-диамином (**57**) в кипящем метаноле приводила исключительно к образованию 5-замещенных 2-амино[1,2,4]триазол[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7(6*H*)-онов (**58**) с выходом 52 – 78 % [49].



Структура соединений **58** было пола установлена методом PCA, который четко показывает [1,5-*a*] анеллирование и расположение оксогруппы в бициклической системе (рис. 8) [49].

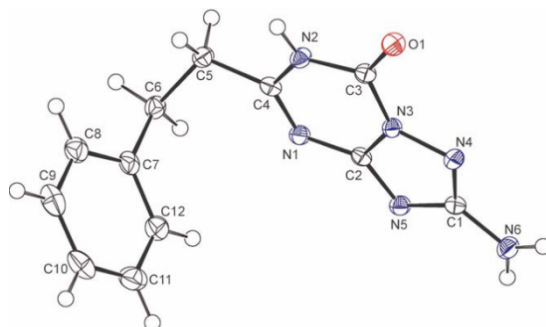
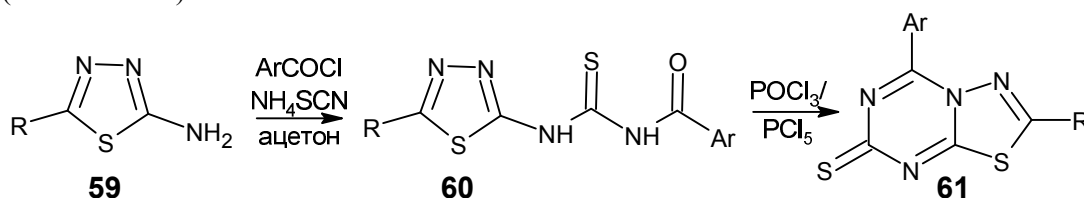


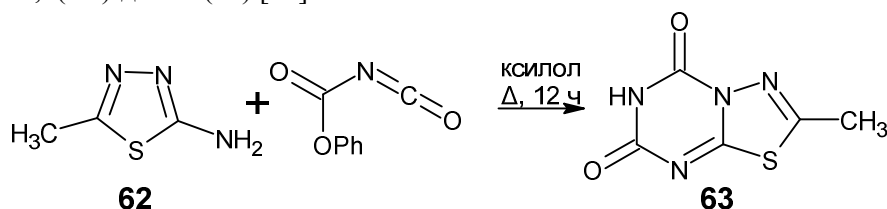
Рис. 8. Структура соединения 58 по данным РСА

Построение триазинового цикла возможно и на основе других пятичленных гетероциклов, например, тиадиазолов. Так при действии на 2-амино-1,3,4-тиадиазолы (**59**) ароилхлоридов и тиоцианата аммония образуются соответствующие тиомочевины (**60**), которые при кипячении со смесью POCl_3 и PCl_5 циклизируются в 1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-7-тионы (**61**) [50]. Большинство соединений **61** значительно ингибировали рост мицелия исследуемых грибов при концентрации 1000 мг/л, но их активность значительно снижалась при более низких концентрациях (100 и 10 мг/л).

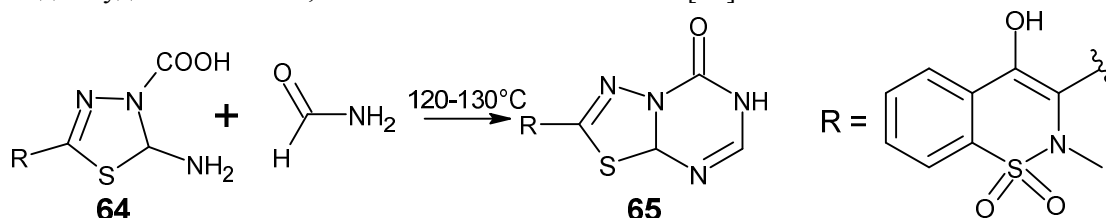


$\text{Ar} = 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$

Более эффективный подход к синтезу желаемых тиадиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазинов может заключаться в использовании ксилолов в качестве растворителя для проведения реакции 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазола (**62**) с феноксикарбонил изоцианатом. В таком случае реакция завершается при кипячении в течение 12 ч с образованием 2-метил-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-5,7(6*H*)-диона (**63**) [44].

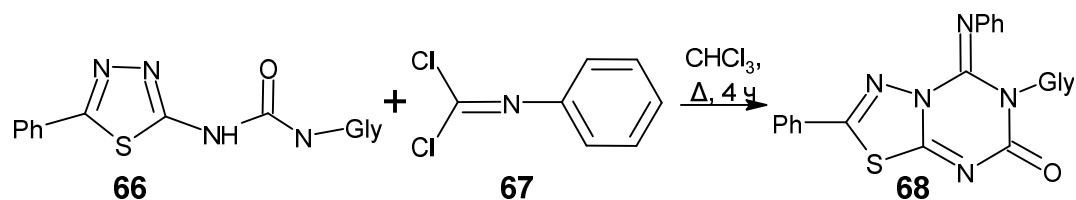


При нагревании 2-амино-6-*R*-1,3,5-тиадиазол-3-карбоновой кислоты (**64**) с формамидом также происходит формирование 1,3,4-триазинового цикла, что приводит к 1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-5-онам (**65**). Дальнейшая обработка соединений **65** аминами позволяет получить различные имины, которые проявляют ингибирующую активность в отношении клеточной линии рака поджелудочной железы, лейкемии и печени человека [51].

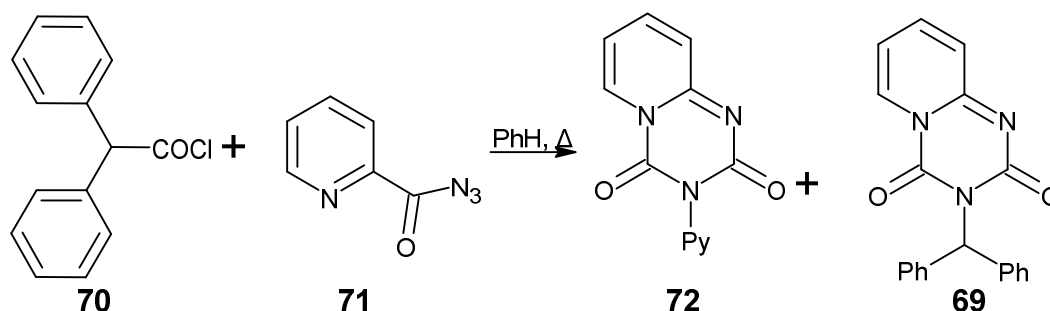


Кипячение 1-гликозил-3-(5-фенил[1,3,4]тиадиазолил)карбамидов (**66**) с *N*-фенилизоциано-дихлоридом (**67**) в хлороформе в течение 4 ч обеспечивает получение 6-гликозил-2-фенил-5-фенилимино-5,6-дигидро-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-7-онов (**68**) в виде гидрохлоридов. Выделение веществ **68** в свободном виде осуществляется после подщелачивания реакционной смеси и очистки петролейным эфиром. Большинство синтезированных соединений проде-

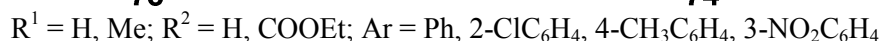
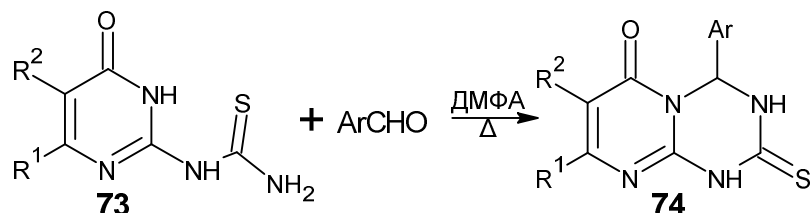
монстрировали многообещающую антибактериальную и противогрибковую активность против высокопатогенных организмов [52].



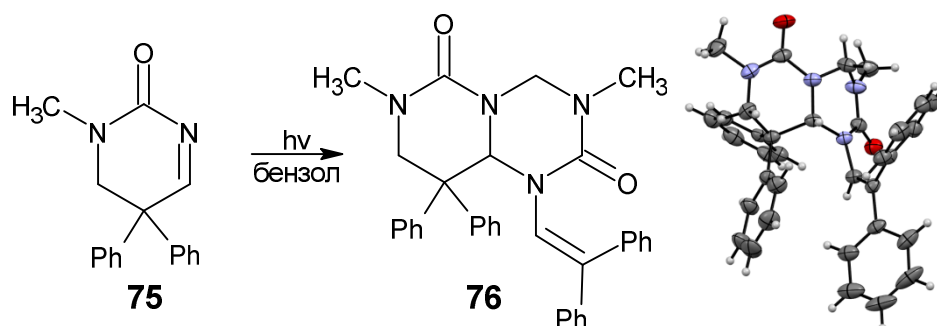
Для получения 3-дифенилметилпиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-2,4-диона (**69**) к 2-пиколиноил-азиду (**70**) в бензоле добавляли дифенилацетилазид (**71**). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч до прекращения выделения N_2 . Наряду с димером (**72**) методом колоночной хроматографии был выделен кристаллический продукт циклоприсоединения **69** [53].



Реакция замещенных 4-оксопиримидин-2-илтиомочевин (**73**) с ариальдегидами при кипячении в ДМФА протекает с образованием соответствующих 4-арил-6-оксо-2-тиоксо-1,3,4,6-тетрагидро-2*H*-пиримидо[1,2-*a*][1,3,5]триазинов (**74**), на что указывают спектры полученных соединений. Все синтезированные соединения проявляют антибактериальную активность против культур *E. coli* и *S. aureus* при концентрации 256 мкг/мл [54].



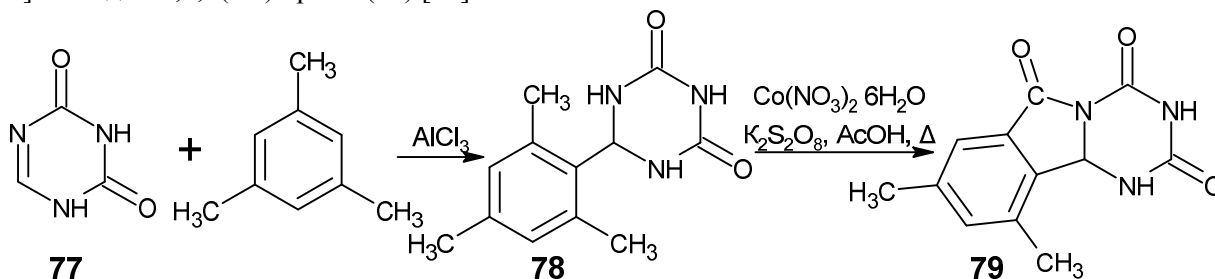
Было установлено, что фотолиз 2-метил-4,4-дифенил-3,4-дигидропиримидин-1(2*H*)-она (**75**) с использованием фильтра из сульфата меди в бензоле за 10 ч приводит к образованию единственного фотопродукта, которым является пиримидо[1,6-*a*][1,3,5]триазин-2,6(1*H*)-дион (**76**) [55].



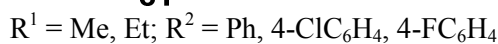
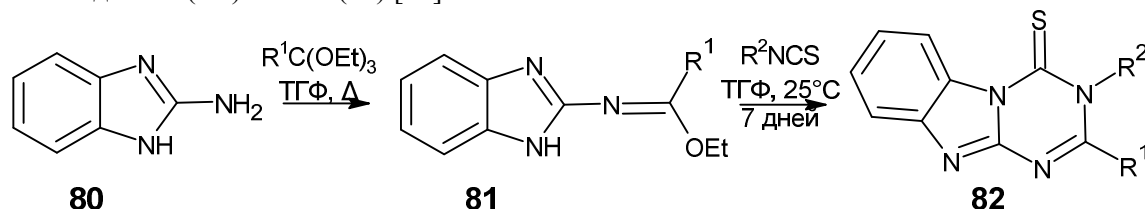
1.3. Синтез поликонденсированных систем

Получение поликонденсированных систем с 1,3,5-триазиновым циклом в литературе встречается не так часто, как получение бициклических. Однако, следует отметить, что чаще всего оно представляет собой аннелирование 1,3,5-триазинового фрагмента.

В качестве единственного примера синтеза трициклической системы на основе уже имеющегося 1,3,5-триазинового субстрата нами было найдено арилирование 1,3,5-триазина (**77**) с помощью богатого электронами мезитилена в присутствии AlCl_3 , которое завершилось получением 6-(2,4,6-триметилфенил)-1,3,5-триазиан-2,4-диона (**78**) с выходом 75 %. Дальнейшая попытка ароматизации системы **78** при действии смеси $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в уксусной кислоте привела к формированию трициклической системы 8,10-диметил-1,10*b*-дигидро[1,3,5]триазино[2,1-*a*]изоиндол-2,4,6(3*H*)-трион (**79**) [56].

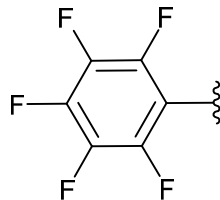
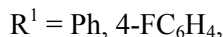
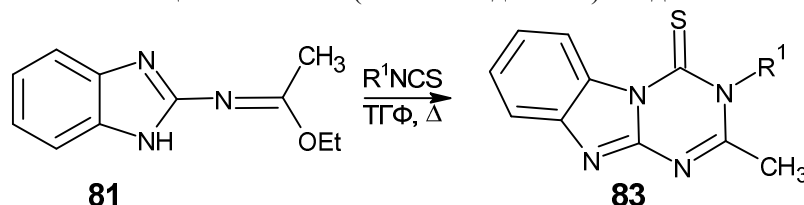


При обработке 2-амино-бензимидазола (**80**) избытком ортоэфира в ТГФ в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора образуются *N*-(2-бензимидазоллил)имидаты (**81**). Дальнейшая реакция **81** с арилизоотиоцианатами даёт соответствующие [1,3,5]триазино[1,2-*a*]бензимидазол-4(3*H*)-тионы (**82**) [57].



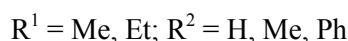
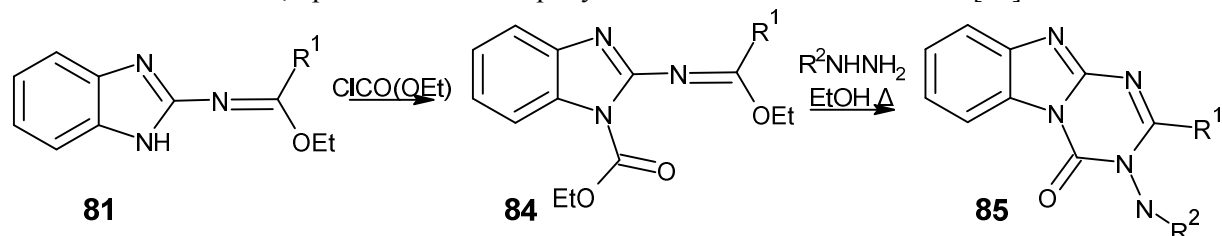
Для оценки антидиабетической и антигистаминной активности всех синтезированных производных **82** использовались, соответственно, тест на ингибирование амилазы и дихлорфенак. Многие соединения показали высокую ингибирующую способность [57].

Аналогично вышеописанным соединениям **82** были получены 3-(4-фторфенил)-, 3-(пентафторфенил)- и 3-(фенил)-2-метил-[1,2*a*]бензимидазоло-1,3,5-триазин-4-тионы (**83**) при действии замещённых изотиоцианатов на *N*-(2-бензимидазоллил)имидат **81** в ТГФ [58].

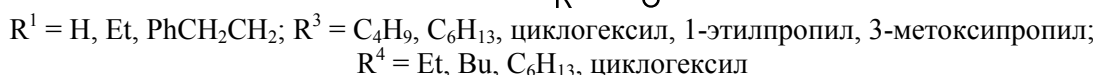
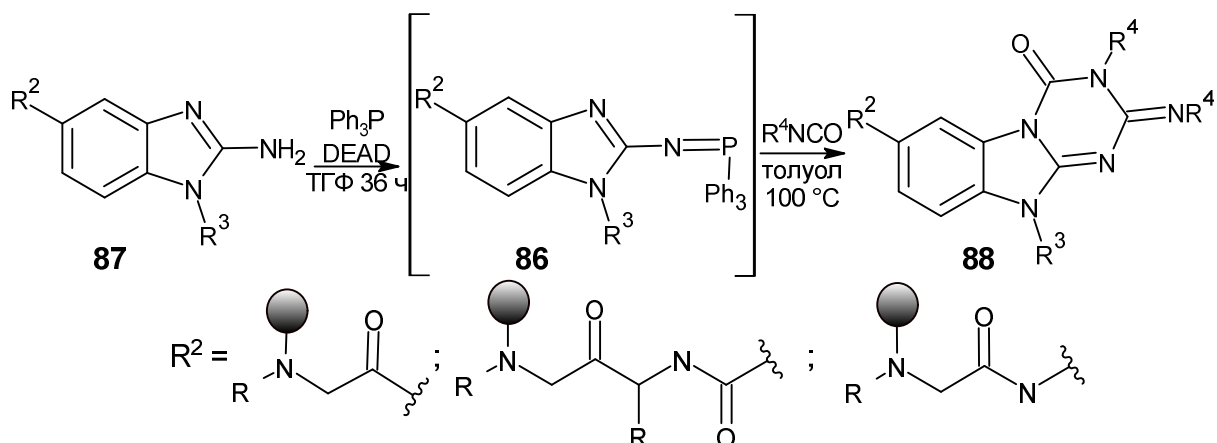


Для производных триазинобензимидазола **83** исследована активность против *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* и *S. typhimurium*, а также их электрохимическое поведение. Наибольшую активность в обоих исследованиях проявило соединение, содержащее пентафторфенильную группу в качестве заместителя. Для монофторированного соединения отсутствие катодной волны в циклической вольтаммограмме хорошо согласуется с его полной неактивностью против *S. typhimurium*. Напротив, нефторированное производное приводит к образованию неэлектроактивного покрытия, что может улучшить антибактериальную эффективность этого производного, особенно против *E. coli* [58].

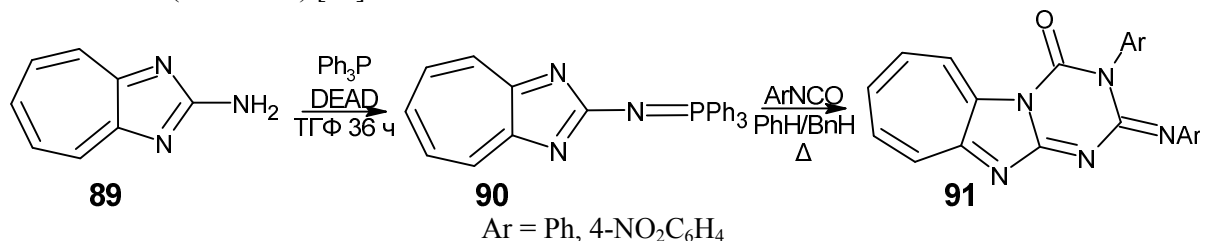
Для сборки триазинового каркаса могут быть использованы не только сами имидаты **81**, но и их производные. Например, обработка имидатов **81** этилхлорформиатом приводит к образованию N-этоксикарбонил иминоэфиров (**84**), которые могут быть переведены в 2-R-3-R²амино-[1,3,5]триазино[1,2-а]бензимидазол-4(3H)-оны (**85**) при кипячении с производными гидразина в этаноле в течение 48 ч, при этом выходы продуктов **85** составляют 52 – 65 % [59].



Реакция аза-Виттига иминофосфоранов с изоцианатом оказалась одним из наиболее полезных методов синтеза азотсодержащих гетероциклов. Для получения промежуточного иминофосфоранового соединения (**86**) из связанного со смолой 2-аминобензимидазола (**87**) использовались типичными условиями реакции Мицунобу – обработка избытком Ph₃P и диэтил азадикарбоксилата (DEAD) в ТГФ при комнатной температуре. Затем тандемная реакция аза-Виттига/гетероциклизации иминофосфоранов **86** была проведена с использованием избытка алкилизотиоцианата в безводном толуоле при 100 °С в течение 1 дня и после расщепления HF дала 2-имино-4-оксо-1,3,5-триазино[1,2-а]бензимидазолы (**88**) с высокими выходами (74–94 %) [60].



Аналогичные превращения были проведены на основе 2-амино-1,3-диазаазулена (**89**). На первой стадии по реакции Мицунобу (избыток Ph₃P и диэтил азадикарбоксилата (DEAD) в ТГФ при комнатной температуре) соединение **89** переведено в иминоэфир 1,3-диазаазулена (**90**), который подвергался действию арилизоцианатов в кипящем бензоле или толуоле с анелированием триазинового цикла (1,3-диазаазулено[1,2-а][1,3,5]триазин-4-онов, **91**). После тщательной промывки толуолом желаемые продукты были получены с высокой чистотой (>80 %) и очень хорошим выходом (74 – 94 %) [61].



Структуры полученных соединений были установлены с использованием данных ИК-, УФ, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также рентгеноструктурного анализа во всех возможных случаях (рис. 9) [61].

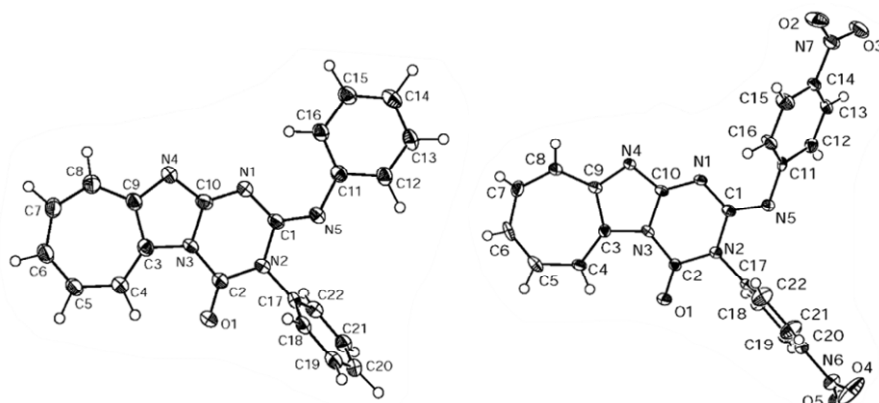
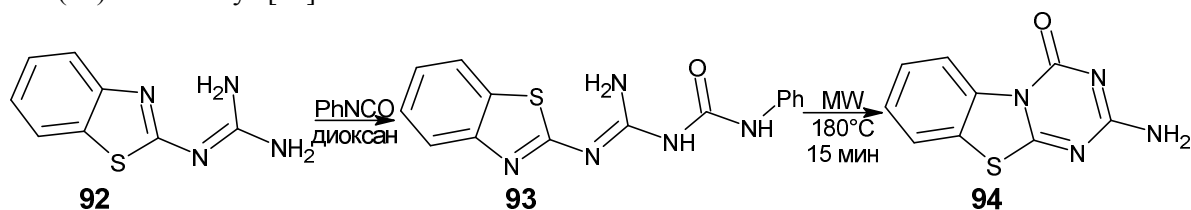
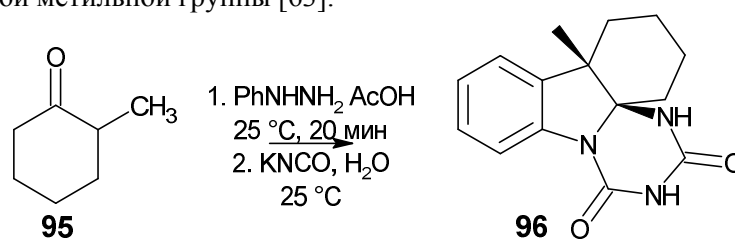


Рис. 9. Структура соединений 91 по данным РСА

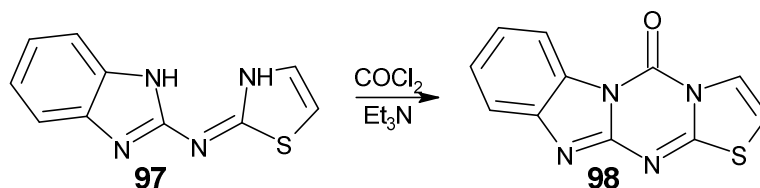
Получить триазины можно и при действии арилизоцианатов на другие соединения, например, на производные гуанидина. Так, взаимодействие 1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)гуанидина (**92**) в диоксане с фенилизоцианатом при комнатной температуре приводит к образованию амидино-мочевины (**93**). Дальнейшая циклизация протекает при микроволновом облучении в течение 15 минут при 180 °С и завершается формированием 2-амино-4*H*-[1,3,5]триазино[2,1-*b*][1,3]бензотиазол-4-она (**94**) за 15 минут [62].



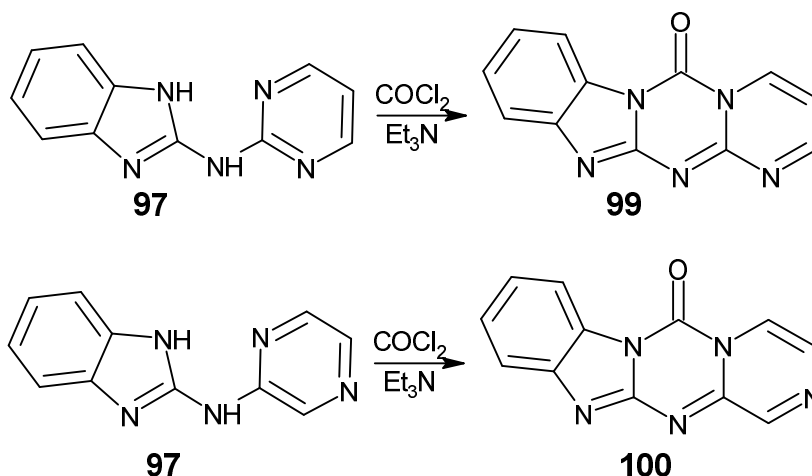
Также в литературе описан интересный способ получения тетрациклических систем с триазином. Когда рацемический 2-метилциклогексанон (**95**) был превращен в его фенилгидразон в уксусной кислоте, и реакционную смесь обработали водным раствором изоцианата калия, через 20 минут с хорошим выходом был выделен (4*a* RS, 13*b* RS)-2,3,4,13*b*-тетрагидро-13*b*-метил-1*H*-1,3,5-триазино-[6,1-*k*]карбазол-6,8-дион (**96**) с 75 %-ным выходом. Стереохимическая структура соединения **96** была установлена. Положительный эффект Оверхаузера для (5)-NH был получен при облучении угловой метильной группы [63].



Для получения тетрациклических систем может применяться конденсация различных 2-(гетероариламино)бензимидазолов (**97**) с фосгеном в присутствии триэтиламина. Отмечается, что данная реакция протекает легко и приводит к образованию соответствующих триазинонов с почти количественным выходом. По данной методике из 2-(тиазоломино)бензимидазола **97** был синтезирован 5*H*-тиазоло[2',3':4,5][1,3,5]триазино[1,2-*a*]бензимидазол-5-он (**98**).



Аналогичным образом были получены 6*H*-пиримидо[1',2':5,4][1,3,5]триазино[1,2-*a*] бензимидазол-6-он (**99**), 6*H*-пиримидо[1',2':5,4][1,3,5]триазино[1,2-*a*]бенз-имидазол-6-он (**100**) при обработке различных 2-(гетероариламино)бензимидазолов **97** фосгеном в присутствии Et₃N [64].



Заключение

В завершение данного литературного обзора стоит отметить, что в настоящий момент имеется широкий спектр синтетических подходов к созданию конденсированных триазин-онов и триазин-тионов, позволяющий получить как бициклические так и поликонденсированные системы с 1,3,5-триазином(тионом). В связи с этим учёными уже сейчас получен ряд соединений с высокой биологической активностью и возможностью применения, например, в качестве антагонистов аденозина [65], терапевтических средств и анальгетиков при различных видах невралгии, нейропатии, эпилепсии, бессоннице [66], а также для лечения и профилактики различных заболеваний или расстройств [67]. Синтез новых соединений 1,3,5-триазинового ряда несомненно является одним из современных аспектов в поиске и создании новых гербицидов [68], новых взрывчатых и пиротехнических соединений, в частности, энергетических соединений с высоким содержанием азота и низким содержанием углерода, красителей и фармацевтических препаратов [69]. Все эти направления в исследовании названных соединений отражены в ряде патентов: US5270311A, US2009270369A1, US6632305B2, CN107530329B, US3907796A.

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. Koc Z.E., Uysal A. // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2016. V. 53, No 2. P. 111. DOI: 10.1080/10601325.2016.1121060.
4. Patel R.V., Kumari P., Rajani D.P. et al. // *Med. Chem. Res.* 2012. V. 21, No 12. P. 4177. DOI: 10.1007/s00044-011-9950-4.
5. Gahtori P., Ghosh S.K. // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2012. V. 27, No 2. P. 281. DOI: 10.3109/14756366.2011.587418.
6. Singh U.P., Bhat H.R., Gahtori P. et al. // *Silico pharmacol.* 2013. V. 1, No 3. P. 1. DOI: 10.1186/2193-9616-1-3.
7. Xing J., Yao C., Xu Y. et al. // *J. Saudi Chem. Soc.* V. 2025. 29, No 15. P. 1. DOI: 10.1007/s44442-025-00012-2.
8. Sunduru N, Gupta L, Chaturvedi V et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45, No 8. P. 3335. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.04.017.
9. Божок Т.С., Калиниченко Е.Н., Голубева М.Б // *Российский биотерапевтический журнал.* 2013. Т. 12, № 2. С. 11–11а. EDN: QAZQON.
10. Abd Halim A.N., Zikri N.A.S., Ngaini Z. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93, No. 11, P. 2889. DOI: 10.1134/S1070363223110208.
11. Srivastava J.K., Pillai G.G., Bhat, H.R. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 5851. DOI: 10.1038/s41598-017-05934-5.

12. Shanmugam M., Narayanan K., Hari Prasad K.H. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42, No 3. P. 1698. DOI: 10.1039/C7NJ03348F.
13. Prasher P., Sharma M., Aljabali A.A.A. et al. // *Drug Dev. Res.* 2020. V. 81, No 7. P. 837. DOI: 10.1002/ddr.21704.
14. Diab H.M., Salem M.E., Abdelhamid I.A. et al. // *RSC Adv.* 2020. V. 10, No 44066. DOI: 10.1039/d0ra09025e.
15. Vu C.B., Peng B., Kumaravel G. et al. // *J. Med. Chem.* 2004. V. 47, No 17. P. 4291. DOI: 10.1021/jm0498405.
16. Grieco I., Bassani D., Trevisan L. et al. // *Bioorg. Chem.* 2024. V. 151, No 107659. DOI: 10.1016/j.bioorg.2024.107659.
17. Bera H., Dolzhenko A.V., Sun L. et al. // *Chem. Biol. Drug Des.* 2013. V. 82. P. 351. DOI: 10.1111/cbdd.12171.
18. Mokoena S., Ganai M., Pathan T. et al. // *J. Mol. Struct.* 2025. V. 1336, No 141994. DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.141994.
19. El-Saghier A.M., Enaili S.S., Abdou A. et al. // *RSC Adv.* 2024. V. 14, No 25. P. 17785. DOI: 10.1039/d4ra02970d.
20. Sahu S., Ghosh S.K., Gahtori P. et al. // *Pharmacol. Rep.* 2019. V. 71, No 5. P. 762. DOI: 10.1016/j.pharep.2019.04.006.
21. Bera H., Tan B.J., Sun L. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. V. 67. P. 325. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.06.051.
22. Panaetov A.O., Strelkov V.D., Dotsenko V.V. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93, No 7. P. 1007. doi: 10.31857/S0044460X23070041.
23. Sharma K., Deore H.B., Ghule V.D. et al. // *Comput. Theor. Chem.* 2025. V. 1254, No 115530. DOI: 10.1016/j.comptc.2025.115530.
24. Cao Y., Cai Z., Xia H. et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 432, No 134297. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134297.
25. Lim F.P.L., Dolzhenko A.V. // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 85. P. 371. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.07.112.
26. Singh S., Mandal M.K., Masih A. et al. // *Arch. Pharm.* 2021. V. 354, No 6. DOI: 10.1002/ardp.202000363.
27. Cascioferro S., Parrino B., Spanò V. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2017. V. 142. P. 523. DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.09.035.
28. Alizadeh S.R., Ebrahimzadeh M.A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2021. V. 223, No 113537. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113537.
29. Chui W.K., Dolzhenko A.V., Dolzhenko A.V. // *Heterocycles.* 2006. V. 68, No 8. P. 1723. DOI:10.3987/rev-06-607.
30. Головина А.В., Рыбакова А.В. // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия.* 2026. Т. 18, № 1. С. 75. DOI 10.14529/chem260109.
31. Traynor J.R., Wibberley D.G. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1974. No 0. P. 1781. DOI: 10.1039/p19740001781.
32. Cui P., Macdonald T.L., Chen M. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16, No 13. P. 3401. DOI:10.1016/j.bmcl.2006.04.036.
33. Bakharev V.V., Parfenov V.E., Ul'yankina I.V. et al. // *Tetrahedron.* 2014. V. 70, No 38. P. 6825. DOI:10.1016/j.tet.2014.07.058.
34. Bakharev V.V., Parfenov V.E., Ul'yankina I.V. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. V. 51, No 11-12. P. 1014. DOI:10.1007/s10593-016-1812-z.
35. Federico S., Ciancetta A., Porta N. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. V. 108. P. 529. DOI:10.1016/j.ejmech.2015.12.019.
36. Bakharev V.V., Ghidasov A.A., Krivolapov D.B. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2006. V. 42, No. 8. P. 1051. DOI: 10.1007/s10593-006-0203-2.
37. Fedorov B.S., Fadeev M.A., Gidasov A.A. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2005. V. 41, No. 2. P. 228. DOI: 10.1007/s10593-005-0132-5.
38. Quy D.V., Kruzhilin A.A., Stolpovskaya N.V. et al. // *Tetrahedron.* 2023. V. 134, No. 133298. DOI: 10.1016/j.tet.2023.133298.

39. Verhoeven J., Reddy B.N., Meerpoel L. et al. // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59, No. 52. P. 4537. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.11.002.
40. Insuasty H., Estrada M., Cortés E. et al. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47, No. 31. P. 5441. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.05.168.
41. Insuasty H., Insuasty B., Castro E. et al. // Tetrahedron. 2012. V. 68, No. 46. P. 9384. DOI: 10.1016/j.tet.2012.09.029.
42. Sun L., Bera H., Chui W.K. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 65. P. 1. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.03.063.
43. Saeed S., Rashid N., Jones P.G. et al. // J. Heterocycl. Chem. 2010. V. 47, No. 4. P. 908. DOI: 10.1002/jhet.439.
44. El-Kerdawy M.M., Bayomi S.M., Shehata I.A. et al. // J. Heterocycl. Chem. 1987. V. 24, No. 2. P. 501. DOI: 10.1002/jhet.5570240238.
45. Chabchoub F., Rekik A., Salem M. // Synth. Commun. 2005. V. 35, No. 18. P. 2467. DOI: 10.1080/00397910500191334.
46. Abderrahim R. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2006. V. 181, No. 3. P. 581. DOI: 10.1080/10426500500269380.
47. Abderrahim R., Boujlel K. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. 2006. V. 181, No. 5. P. 995. DOI: 10.1080/10426500500272285.
48. Bera H., Tan B.J., Sun L. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 67. P. 325. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.06.051.
49. Geffken D., Khankischpur M., Hansen F. // Synthesis. 2010. V. 2010, No. 10. P. 1645. DOI: 10.1055/s-0029-1218718.
50. Yadav L.D.S., Misra A.R., Singh H. // Pestic. Sci. 1989. V. 25, No. 3. P. 219. DOI: 10.1002/ps.2780250302.
51. Zhao X., Wang X., Ji X. et al. // J. China Pharm. Univ. 2020. V. 51, No. 1. P. 24. DOI: 10.11665/j.issn.1000-5048.20200104.
52. Ghayalkar R.B., Deshmukh S.P. // Indian J. Chem. 2023. V. 62, No. 7. P. 746. DOI: 10.56042/ijc.v62i7.3734.
53. Fiksdahl A., Wentrup C. // ARKIVOC. 2003. V. 2000, No. 3. P. 438. DOI: 10.3998/ark.5550190.0001.325.
54. Van Quy D., Van Hung N., Stolpovskaya N. et al. // Molbank. 2022. V. 2022, No. 3. DOI: 10.3390/M1417.
55. Zimmerman H.E., Pushechnikov A. // Mechanistic and Exploratory Organic Photochemistry 1,2. Org. Lett. 2004. V. 6, No. 21. P. 3779. DOI: 10.1021/ol048438h.
56. Tseitler T.A., Zyryanov G.V., Kopchuk D.S. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2014. V. 50, No. 6. P. 783. DOI: 10.1134/s1070428014060037.
57. Aljameel S. S., Fataftah H.M., El-Rahman S.N.A. et al. // Orient. J. Chem. 2019. V. 35, No. 4. P. 1368. DOI: 10.13005/ojc/350417.
58. Guedouar R., Tahri W., Abidi M. et al. // Russ. J. Electrochem. 2024. Vol. 60, No. 4. P. 303. DOI: 10.1134/S1023193524040025.
59. Hajri A., Abderrahim R. // Synth. Commun. 2011. V. 41, No. 19. P. 2920. DOI: 10.1080/00397911.2010.515366.
60. Hoesl C.E., Nefzi A., Houghten R.A. // J. Comb. Chem. 2003. V. 5, No. 2. P. 155. DOI: 10.1021/cc020077e.
61. Nitta M., Ohtsuki D., Mitsumoto Y. et al. // Tetrahedron. 2005. V. 61, No. 25. P. 6073. DOI: 10.1016/j.tet.2005.04.035.
62. Grytsai O., Hamouda-Tekaya N., Botton T. et al. // ChemMedChem. 2024. V. 19, No. 3. e202300493. DOI: 10.1002/cmde.202300493.
63. Gstach H., Seil P. // Synthesis. 1990. V. 1990, No. 09. P. 808. DOI: 10.1055/s-1990-27022.
64. Bossio R., Marcaccini S., Parrini V. et al. // J. Heterocycl. Chem. 1985. V. 22, No. 4. P. 1147. DOI: 10.1002/jhet.5570220448.
65. [1,2,4]-Triazolo[1,5-*a*] and pyrazolo[2,3-*a*][1,3,5]triazine derivatives: Pat. US5270311A USA; Application: 28.05.1991; publication 14.12.1991, 96 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/027516979/publication/US5270311A?q=US5270311A>

66. Bicycloamine derivatives: Pat. US2009270369A1 USA; Application: 09.02.2009; publication 29.10.2009, 176 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/040956948/publication/US2009270369A1?q=US2009270369A1>

67. Pyrazolo[1,5-a][1,3,5]triazine and pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives as CDK inhibitors: Pat. CN107530329B China; Application: 08.03.2016; publication 13.09.2018, 131 p. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/056879301/publication/US2018258092A9?q=CN107530329B>

68. Imidazo-s-triazinediones and pyrimido-s-triazinediones: Pat. US3907796A USA; Application: 24.05.1974; publication 23.09.1975, 11 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/023878678/publication/US3907796A?q=US3907796A>

69. 1,2,4-Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine-3,5,7-substituted precursor, and process, and compounds therefrom: Pat. US6632305B2 USA; Application: 14.06.2002; publication 14.10.2003, 13 pp. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/025364921/publication/US6632305B2?q=US6632305B2>

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

Статья поступила в редакцию 23 января 2026 г.

The article was submitted 23 January 2026.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ТРЕСКОВЫЙ КОЛЛАГЕН В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

**Л.Л. Семенычева[✉], Н.Б. Валетова, Х.А. Албуджамал,
В.О. Румянцева, А.В. Митин**

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

[✉] llsem@yandex.ru

Аннотация. Восстановление поврежденных тканей остается серьезной проблемой современной медицины, которая стимулирует постоянную разработку инновационных биоматериалов. Наличие большого количества отходов при переработке продуктов морского происхождения, прежде всего источников коллагена, стало важным стимулом в развитии исследований по использованию природных полимеров в медицинских целях. Серьезными достоинствами коллагена морского происхождения являются известные факты. В частности, многие животные восприимчивы к некоторым заболеваниям, которые могут передаваться человеку, кроме того, использование коллагена животного происхождения имеет религиозные и этические ограничения. В то же время рыбный коллаген по своей природе близок человеческому. Исследования многих ученых показали, что рыбный коллаген является хорошей основой материалов для раневых покрытий и скаффолдов, фактически трендом поисковых исследований последних лет, однако он требует модификации для создания устойчивой трехмерной структуры. В ранее проведенных исследованиях авторами данной работы в инертной атмосфере в условиях фотокатализа видимым светом в присутствии сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ в водной дисперсии трескового коллагена и метилметакрилата с модификаторами – биоразлагаемыми полимерами – были получены гидрогели устойчивой трехмерной структуры, пластины-губки на их основе при испытаниях ранозаживления на мелких животных (крысы) показали высокую эффективность. В указанных условиях в полимеризате образуется гидроксильный радикал, взаимодействие которого с органическими субстратами реакционной смеси приводит к образованию устойчивых трехмерных структур – гидрогелей, описанных ранее.

В данной работе получены новые привитые сополимеры полиметилметакрилат-тресковый коллаген, как основа раневых покрытий, с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы персульфат аммония – аскорбиновая кислота, источника гидроксильных радикалов, и проведен анализ их важнейших характеристик в плане разработки гидрогелей: молекулярная масса, содержание коллагена, морфология. Так, содержание азота в привитом сополимере после синтеза заметно уменьшилось в сравнении с исходным образцом коллагена и составляет ~12 %, как это имело место и при фотокатализе. Анализ молекулярно-массовых характеристик раствора полимерного продукта синтеза методом ГПХ показал, что раствор сополимера, полученного с инициатором персульфат аммония – аскорбиновая кислота, в отличие от сополимера при фотокатализе, имеет отдельную высокомолекулярную моду (значения $M_n \sim 1000$ кДа). В случае фотокатализа наблюдалось смещение кривой ММР исходного полимера коллагена в сторону больших значений молекулярных масс. Анализ СЭМ позволил установить морфологические различия исходного коллагена и привитого сополимера, свидетельствующие о включении фрагментов синтетического полимера в фибриллярную организацию коллагена. Так, лиофильно высушенные образцы коллагена имеют четкие очертания коллагеновых волокон и образовавшихся пор, в то время как на изображениях образца привитого сополимера четко видна более сложная структурно-рельефная организация между волокнами коллагена, очень схожая с таковой для сополимера, полученного в условиях фотокатализа. Выявленные характеристики привитого сополимера ПММА-коллаген, полученного при иницировании персульфат аммония – аскорбиновая кислота, являются основанием для проведения исследований получения гидрогеля на его основе путем введения модифицирующих и сшивающих добавок и использования последнего в регенеративной медицине.

Ключевые слова: тресковый коллаген, метилметакрилат, персульфат аммония, привитой сополимер, содержание азота, ГПХ, СЭМ

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (FSWR-2026-0006) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» Научно-исследовательского института Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Для цитирования: Особенности получения привитого сополимера метилметакрилата на тресковый коллаген в присутствии персульфата аммония / Л.Л. Семенычева, Н.Б. Валетова, Х.А. Албуджамал и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 110–118. DOI: 10.14529/chem260209

Original article

DOI: 10.14529/chem260209

FEATURES OF OBTAINING A GRAFT COPOLYMER OF METHYL METHACRYLATE ONTO COD COLLAGEN IN THE PRESENCE OF AMMONIUM PERSULFATE

L.L. Semenycheva[✉], N.B. Valetova, H.A. Albujamal,
V.O. Rumyantseva, A.V. Mitin

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

[✉] llsem@yandex.ru

Abstract. Restoration of damaged tissues remains a serious problem of modern medicine, which stimulates the constant development of innovative biomaterials. The presence of a large amount of waste during the processing of marine products, primarily collagen sources, has become an important incentive for the development of research on the use of natural polymers for medical purposes. The serious advantages of marine collagen are well-known facts. In particular, many animals are susceptible to certain diseases that can be transmitted to humans, and the use of animal-derived collagen has religious and ethical restrictions. At the same time, fish collagen is similar in nature to human collagen. Research by many scientists has shown that fish collagen is a good base of materials for wound coverings and scaffolds, in fact, a trend of exploratory research in recent years. However, it requires modification to create a stable three-dimensional structure. In previous studies conducted by the authors of this paper in an inert atmosphere under conditions of visible light photocatalysis in the presence of a complex oxide $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ in an aqueous dispersion of cod collagen and methyl methacrylate with modifiers – biodegradable polymers – hydrogels of stable three-dimensional structure were obtained. Sponge-plates based on them have shown high efficiency in wound healing tests on small animals (rats). Under these specified conditions, hydroxyl radical is formed in the polymerizate; their interaction with the organic substrates in the reaction mixture leads to the formation of stable three-dimensional structures – the hydrogels described previously.

In this work, new graft copolymers polymethylmethacrylate-cod collagen were obtained as the basis of wound coatings, using ammonium persulfate - ascorbic acid, a source of hydroxyl radicals, as the initiator of the redox system. The analysis of their most important characteristics in terms of the development of hydrogels was carried out: molecular weight, collagen content, morphology. Thus, the nitrogen content in the graft copolymer after synthesis significantly decreased in comparison with the initial collagen sample and amounts to ~12%, as was the case during photocatalysis. An analysis of the molecular weight characteristics of the polymer synthesis product solution by the GPC method showed that the solution of the copolymer obtained with the initiator ammonium persulfate - ascorbic acid, unlike the copolymer during photocatalysis, has a separate high-molecular mode (M_n values ~ 1000 kDa). In the case of photocatalysis, the MWD curve of the initial collagen polymer shifted towards higher molecular weights. The SEM analysis allowed us to establish morphological differences between the original collagen and the grafted copolymer, indicating the inclusion of synthetic polymer fragments in the fibrillar organization of collagen. Thus, freeze-dried collagen samples have clear outlines of collagen fibers and formed pores, while the images of the grafted copolymer sample clearly show a more complex structurally relief organization between the collagen fibers, very similar to that for the copolymer obtained under photocatalysis conditions. The identified characteristics of the PMMA-collagen graft copolymer, obtained by initiation with ammonium persulfate – ascorbic acid, provide a basis for conducting research on producing a hydrogel from it by introducing modifying and crosslinking agents and the use in regenerative medicine.

Keywords: cod collagen, methyl methacrylate, ammonium persulfate, graft copolymer, nitrogen content, GPC, SEM

Acknowledgments. This research was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (assignment FSWR-2026-0006) using the equipment of the Collective Usage Center “New Materials and Resource saving Technologies” (Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod).

For citation: Semenycheva L.L., Valetova N.B., Albuajamal H.A., V.O. Rumyantseva, Mitin A.V. Features of obtaining a graft copolymer of methyl methacrylate onto cod collagen in the presence of ammonium persulfate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):110–118. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260209

Введение

Восстановление поврежденных тканей остается серьезной проблемой современной медицины, которая стимулирует постоянную разработку инновационных биоматериалов. Материалы должны быть биосовместимыми, биоразлагаемыми, нетоксичными и т. п. [1–7]. Наличие большого количества отходов при переработке продуктов морского происхождения, прежде всего источников коллагена, стало важным стимулом в развитии исследований по использованию природных полимеров в медицинских целях. Серьезными достоинствами коллагена морского происхождения являются известные факты. В частности, многие животные, такие как птицы, свиньи и другие сельскохозяйственные животные, во всем мире восприимчивы к некоторым заболеваниям, которые могут передаваться человеку, а также использование коллагена животного происхождения имеет религиозные и этические ограничения. Кроме того рыбный коллаген по своей природе, а именно строению и составу, близок человеческому [2, 8–10]. Исследования многих ученых показали, что рыбный коллаген является хорошей основой материалов для раневых покрытий и скаффолдов, фактически трендом поисковых исследований последних лет, однако он требует модификации для создания устойчивой трехмерной структуры [10, 12].

В ранее проведенных исследованиях [12–15] авторами данной работы в инертной атмосфере в условиях фотокатализа видимым светом в присутствии сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ в водной дисперсии трескового коллагена (ТК) и метилметакрилата (ММА) с модификаторами – биоразлагаемыми полимерами – были получены гидрогели устойчивой трехмерной структуры, пластины-губки на их основе при испытаниях ранозаживления на мелких животных (крысы) показали значительно более высокую эффективность покрытий в сравнении с коммерческими образцами на основе бычьего коллагена, т. е. они являются перспективными материалами в регенеративной медицине. В указанных условиях в полимеризате проходят окислительно-восстановительные процессы, которые приводят к ряду превращений на рис. 1. Взаимодействие гидроксильного радикала, образующегося в полимеризате, с органическими субстратами реакционной смеси приводит к образованию устойчивых трехмерных структур – гидрогелей.

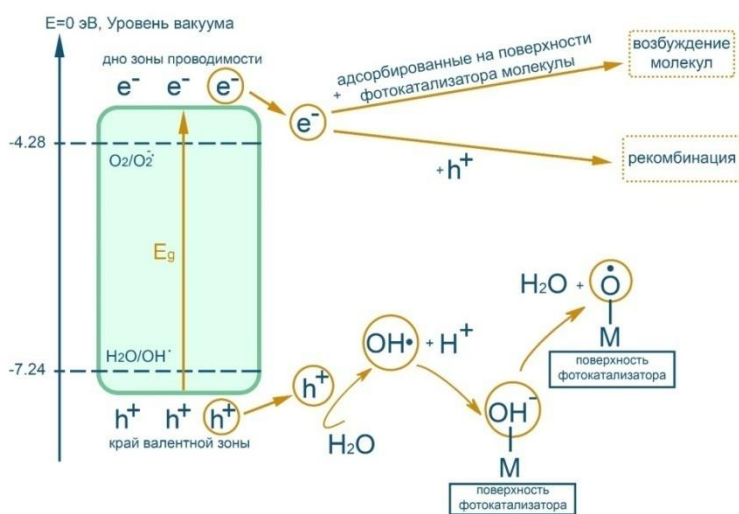


Рис. 1. Схема превращений при фотокатализе в водной дисперсии со сложными оксидами в атмосфере инертного газа [14]

Безусловно, использование каталитических процессов в рамках «зеленой химии», в частности, гетерогенного фотокатализа в условиях мягкого облучения (дневной свет, комнатная температура, светодиодные лампы и т. д.), стало инновационной стратегией в химии, в том числе и в синтезе новых полимерных материалов. В то же время разработка новых материалов для медицины с использованием коммерческих инициаторов остается привлекательной и обоснованной, особенно с учетом возможности масштабирования. В этом плане интеграция персульфатной активации радикальных процессов при получении гидрогелей на основе коллагена является актуальной.

Целью данной работы является получение новых привитых сополимеров полиметилметакрилат (ПММА)-ТК с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы персульфат аммония – аскорбиновая кислота (ПА-АК) и анализ их важнейших характеристик в плане разработки гидрогелей: молекулярная масса, содержание коллагена, морфология.

Экспериментальная часть

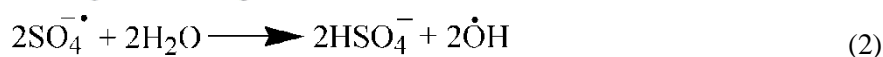
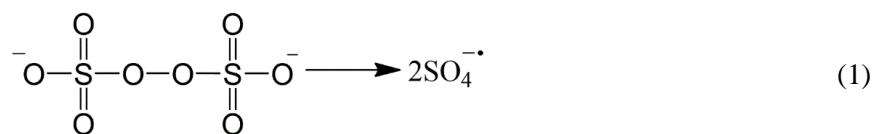
Коллаген был извлечен из кожи трески с использованием 3%-ной уксусной кислоты по методике [16]. Синтез привитого сополимера проводили в течение 4–5 часов при температуре 45 ± 5 °С. Дисперсию готовили путем смешивания реагентов: вода, коллаген, мономер, аскорбиновая кислота в соотношении 85:7,4:7,4:0,2 (масс, %), массовое соотношение инициатора персульфата аммония к ТК/ММА 1:40. Перед проведением реакции эмульсию барботировали аргоном в течение 15 мин при перемешивании. Синтез проводили в токе аргона. Для исследования свойств привитого сополимера образцы сушили до постоянной массы в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики водных растворов определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа фирмы Shimadzu CTO20A/20AC (Япония) с программным модулем LC-Solutions-GPC, разделение проводили с применением колонки Tosoh Bioscience TSKgel G3000SWxl с диаметром пор 5 мкм, в качестве детектора применяли низкотемпературный светорассеивающий детектор ELSD-LT II, элюентом служил 0,5 М раствор уксусной кислоты, скорость потока 0,8 мл/мин, для калибровки использовали узкодисперсные образцы декстрана с диапазоном молекулярных масс (ММ) 1–410 кДа (Fluca).

Изучение поверхности лиофильно высушенных полимерных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-IT300 (JEOLLtd, Japan) с диаметром электронного зонда до 5 нм (рабочее напряжение 20 кВ), с использованием детекторов низкоэнергетичных вторичных электронов и обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума для снятия заряда с образцов. Элементный анализ полимера проводили с использованием элементного анализатора Vario EL Cube.

Результат и их обсуждение

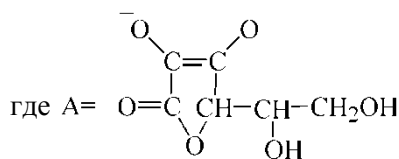
В последние годы технологии, основанные на активации персульфатов, привлекают все больше внимания, например, для очистки загрязненных почв, грунтовых вод и отложений, поскольку персульфаты могут разлагаться с образованием сульфатного ион-радикала ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) по схеме (1). Сульфатный ион-радикал в воде реагирует с ней с образованием гидроксильного радикала по схеме (2).



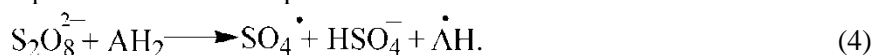
Время жизни сульфатного и гидроксильного радикалов, как любого радикала, у которого неспаренный электрон локализован, чрезвычайно малы и сопоставимы [17–23]. Соответственно, при значительном избытке воды в сравнении с персульфатом в реакционной смеси взаимодействие с органическими субстратами осуществляет гидроксильный радикал. Например, в работе [24] при идентификации радикалов в реакционной смеси с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что радикалы HO^{\bullet} химически более предпочтительны в радикальных реакциях, на их долю приходится значительная часть продуктов взаимодействия.

Аскорбиновая кислота (АК) проявляет чрезвычайно высокую активность при активации персульфата (схема (3)–(6)) [21, 25].

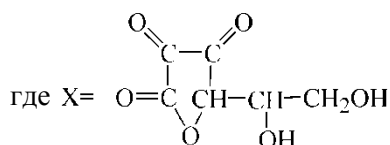
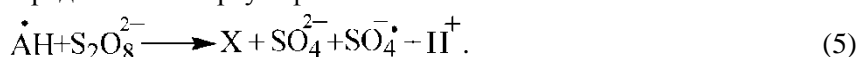
– Диссоциация аскорбиновой кислоты:



– Взаимодействие персульфата аммония с аскорбиновой кислотой:



– Взаимодействие аскорбат-радикалов с персульфат-ионами:



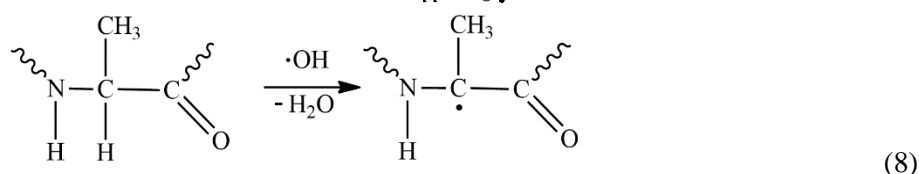
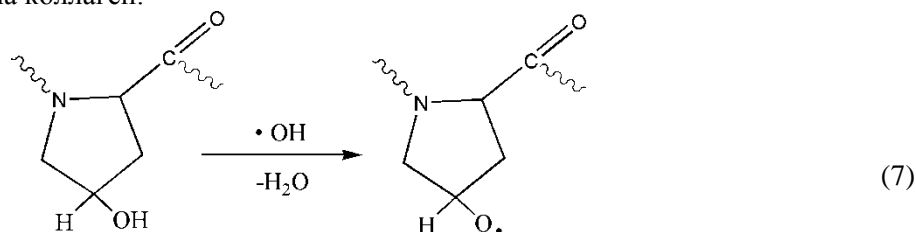
– Взаимодействие аскорбат-радикалов с сульфат-ион-радикалами:



Разработка условий получения гидрогелей на основе рыбного коллагена путем модификации с участием свободных радикалов включает несколько этапов. В частности, при использовании фотокатализа видимым светом в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в водной дисперсии первоначально было доказано образование привитого сополимера ПММА-ТК [13]. На следующем этапе в реакционную смесь добавляли модификаторы и сшивающие агенты для образования гидрогеля [12].

В связи с поставленной целью в данной работе проведен синтез привитого сополимера ПММА-ТК с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы ПА-АК, характеристики которого сравнивали с привитым сополимером ПММА-ТК, полученным в указанных условиях фотокатализа.

В выбранных условиях проведения процесса прививка MMA на ТК осуществляется за счет реакции радикального замещения иницирующим радикалом атома водорода аминокислотных фрагментов коллагена. Такое взаимодействие возможно с гидроксильной группой аминокислотного остатка на примере гидроксипролина по схеме (7) или с атомом водорода углеводородной части молекулы аминокислотного остатка на примере аланина по схеме (8), которое приведет к образованию более стабильного, чем $\text{HO}\cdot$ -радикал, кислород- или углеродцентрированного радикала, соответственно. Известно, что структурными элементами коллагена являются аминокислотные остатки с углеводородными фрагментами, а также содержащие гидроксильную группу (гидроксипролин (~ 15 %), серин (~ 4 %), гидроксизин (~ 1 %) и др.) [26]. В результате взаимодействия по схемам (7), (8) на поверхности белка образуются радикалы, за счет которых происходит прививка ПММА на коллаген.



Исходная дисперсия реагентов представляет непрозрачную жидкость, в которой капли одной жидкости равномерно распределены внутри другой (рис. 2а). Через несколько минут после начала взаимодействия, благодаря образованию привитого сополимера, жидкость приобретает белый цвет (рис. 2б).



Рис. 2. Фото исходной смеси компонентов (а), смеси после образования привитого сополимера (б)

По окончании синтеза для выделенного из реакционной смеси полимерного продукта определяли ряд важных параметров. Анализ выделенного из водной фазы синтеза полимера свидетельствует об образовании привитого сополимера ПММА-коллаген. Так, содержание азота в привитом сополимере ПММА-коллаген после синтеза заметно уменьшилось в сравнении с исходным образцом коллагена и составило ~12 % (рис. 3), как это имело место и при фотокатализе [13].

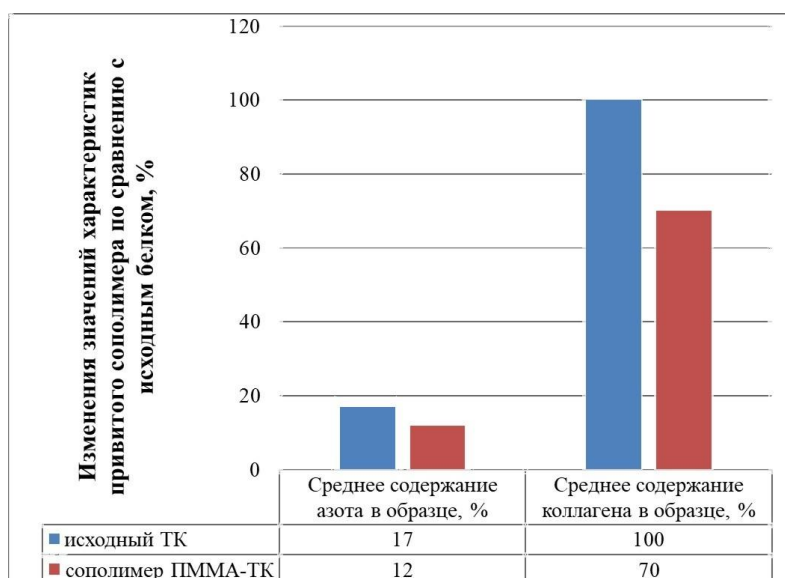


Рис. 3. Содержание азота и коллагена в образцах по данным элементного анализа

Анализ молекулярно-массовых характеристик раствора полимерного продукта синтеза методом ГПХ показал, что раствор сополимера, полученного с инициатором ПА-АК в отличие от сополимера из процесса с фотокатализом, имеет отдельную высокомолекулярную моду (значения $M_n \sim 1000$ кДа, рис. 4а). В случае фотокатализа наблюдалось смещение кривой ММР исходного полимера ТК в сторону больших значений ММ (рис. 4б). Хотелось бы обратить внимание на тот факт, что раствор перед анализом фильтруется через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. При этом образующийся в синтезе сополимер с большим размером частиц, например, в случае сшивки полимерных продуктов за счет реакции рекомбинации радикалов [27] или различной длины привитого сополимера, может остаться на фильтре. В связи с этим, учитывая близкие значения содержания коллагена в привитых сополимерах, полученных при иницировании

ПА-АК и фотокатализе, данные ГПХ анализа и в том, и другом случае свидетельствуют об изменении молекулярно-массовых параметров после прививки ПММА на коллаген.

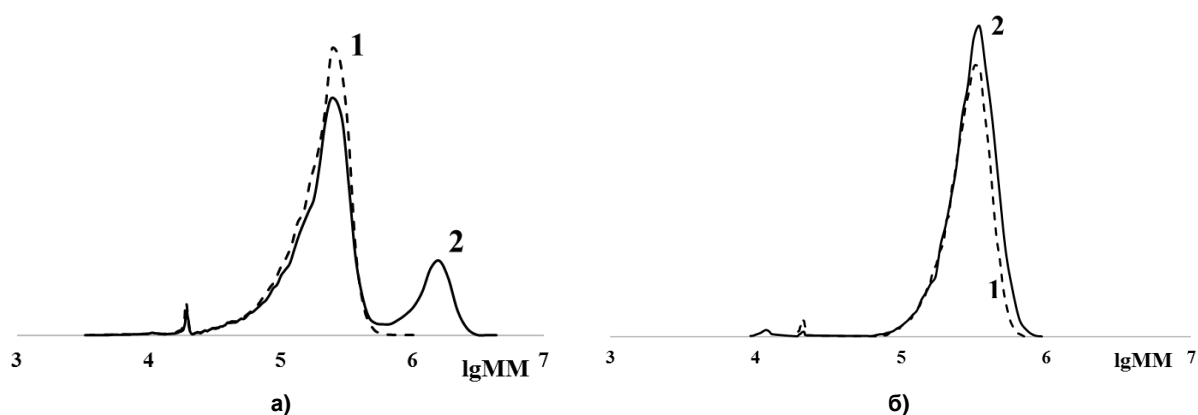


Рис. 4. Кривые ММР исходного коллагена (1) и привитого сополимера ПММА-ТК (2), полученного при иницировании ПА-АК (а) и в условиях фотокатализа (б) [13]

Анализ СЭМ позволил установить морфологические различия исходного коллагена и привитого сополимера ПММА-коллаген, свидетельствующие о включении фрагментов синтетического полимера в фибриллярную организацию коллагена. Так, лиофильно высушенные образцы коллагена имеют четкие очертания коллагеновых волокон и образовавшихся пор (рис. 5а), в то время как на изображениях образца привитого сополимера ПММА-коллаген четко видна более сложная структурно-рельефная организация между волокнами коллагена (рис. 5б), очень схожая с таковой для сополимера, полученного в условиях фотокатализа (рис. 5в) [13].

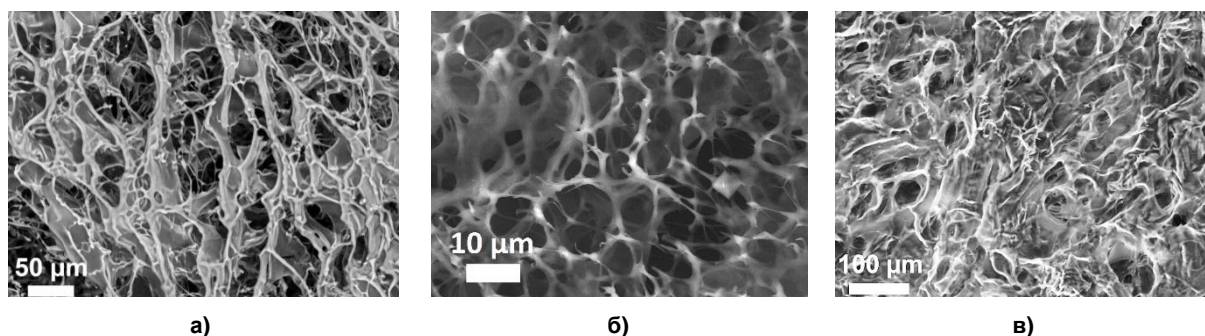


Рис. 5. Изображения СЭМ: ТК (а) [13], привитого сополимера ПММА-ТК, полученного при иницировании ПА-АК (б), привитого сополимера ПММА-ТК, полученного в условиях фотокатализа (в) [13]

Изученные характеристики привитого сополимера ПММА-коллаген, полученного при иницировании ПА-АК, являются основанием для проведения исследований получения гидрогеля на его основе путем введения модифицирующих и сшивающих добавок и использования последнего в регенеративной медицине.

Заключение

В результате взаимодействия метилметакрилата и рыбного коллагена в водной дисперсии с использованием персульфата аммония в качестве источника свободных радикалов при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ получен, выделен и охарактеризован полимер со свойствами, свидетельствующими об образовании привитого сополимера метилметакрилата на коллаген. В процессе синтеза образовалась фракция с ММ, значительно превышающей ММ исходного трескового коллагена, содержание азота в выделенном полимере значительно уменьшилось, морфология изменилась в сравнении с коллагеном. В реакционной смеси в процессе синтеза в данном случае образуются активные гидроксильные радикалы, как и при фотокатализе видимым светом в присутствии

сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, которые инициируют привитую полимеризацию. Сопоставление данных элементного анализа и морфологии образовавшихся новых полимеров в случае инициирования персульфатом аммония и фотокатализа позволяет сделать заключение схожести этих характеристик.

Список источников

1. *Sionkowska A.* // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 122. P. 101452. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101452.
2. *Gomes S., Rodrigues G., Martins G. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 102. P. 1174. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.004.
3. *Siddamallappa N.G., Basavaraju M., Sionkowska A. et al.* // Eur. Polym. J. 2024. V. 215. P. 113225. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113225.
4. *Umemori K., Little D.* // Bioprinting. 2025. V. 50. P. e00429. DOI: 10.1016/j.bprint.2025.e00429.
5. *Liu L., Zhong X., Wang A. et al.* // Mater. Today Commun. 2025. V. 46. No. 1. P. 112929. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.112929.
6. *Egorikhina M.N., Semenycheva L.L., Chasova V.O. et al.* // Mar. Drugs. 2021. V. 19, No. 9. P. 502. DOI: 10.3390/md19090502.
7. *Rajasree S.R.R., Gobalakrishnan M., Aranganathan L. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 107. P. 110270. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110270.
8. *de Souza A., de Almeida Cruz M., de Araújo T.A.* // Cell Tissue Res. 2022. V. 388, No. 3. P. 489. DOI: 10.1007/s00441-022-03625-w.
9. *Ricard-Blum S.* // Cold Spring Harb Perspect Biol. 2011. V. 3, No. 1. P.1. DOI: 10.1101/cshperspect.a004978.
10. *Pacheco D., Silva-Barroso A.S., Gomes A. et al.* // Mater. Des. 2026. V. 261. P. 115282. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.115282.
11. *Mendoza-Villafaña J.J., Claudio-Rizo J.A., León-Campos M.I. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2026. V. 338, Pt 2. P. 149718. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.149718.
12. *Semenycheva L.L., Chasova V.O., Sukhareva A.A. et al.* // Appl. Sci. 2023. V. 13, No. 9. P. 5455. DOI: 10.3390/app13095455.
13. *Semenycheva L.L., Chasova V.O., Fukina D.G. et al.* // Polym. Sci. Ser. D. 2022. V. 15, No.1. P. 110. DOI: 10.1134/S1995421222010166.
14. *Rumyantseva V.O., Semenycheva L.L., Valetova N.B. et al.* // Polymers. 2025. V. 17, No.15. P. 2002. DOI: 10.3390/polym17152002.
15. *Soloveva A.G., Semenycheva L.L., Rumyantseva V.O. et al.* // Polymers. 2025. V. 17, No. 23. P. 3215. DOI: 10.3390/polym17233215.
16. Способ получения рыбного коллагенового гомогенизата: пат. 2810511 Рос. Федерация № 2022132797; заявл. 14.12.22; опубл. 27.12.23, Бюл. N 36. 9 с.
17. *Wu G., Wang J., Wan Q. et al.* // Water Res. 2023. V. 243, P. 120378. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120378.
18. *Xia X., Zhu F., Li J. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8, P. 592056. DOI: 10.3389/fchem.2020.592056.
19. *Wu G., Wang J., Wan Q. et al.* // Water Res. 2023. V. 243, P. 120378. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120378.
20. *Misra G.S., Dubey S.L.* // Colloid Polym. Sci. 1979. V. 257, P. 156. doi.org/10.1007/BF01638141
21. *Hou X., Zhan G., Huang X. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 382, P. 122355. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122355.
22. *Blanco-Canella P., Lama G., Sanromán M.Á. et al.* // Toxics. 2022. V. 10, No.9. P. 512. DOI: 10.3390/toxics10090512.
23. *Xu W., Ni C., Deng N. et al.* // Environ. Res. 2024. V. 252, Pt 3. P. 118870. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118870.
24. *Bai S., Wang P., Xu C. et al.* // Water Res. 2026. V. 289, Pt B. P. 125011. DOI: 10.1016/j.watres.2025.125011.

25. Feng R., Chen L., Li W. et al. // J. Hazard. Mater. 2023. V. 459, P. 132152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132152.

26. Oliveira V., Assis C.R., Costa B. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1224, P. 129023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129023.

27. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002. 936 p.

Семенычева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, зав. лабораторией нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: llsem@yandex.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Албужамал Хуссейн Абдулриджа – аспирант, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: 191919hussain@mail.ru

Румянцева Виктория Олеговна – младший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: vo.rumyantseva@mail.ru

Митин Александр Вячеславович – кандидат химических наук, зав. лабораторией хроматографии, масс-спектрометрии и элементного анализа НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: ckr@ichem.unn.ru

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2026 г.

The article was submitted 16 February 2026.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА (E)-3-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-6- ((ФЕНИЛИМИНО)МЕТИЛ)ПИКОЛИНОНИТРИЛА С ИОДИДОМ КАДМИЯ

Е.А. Кудряшова^{1,2}, А.В. Рыбакова^{3✉}, В.Е. Мацак¹, Ю.М. Сайфутдинова¹,
А.С. Маркина^{1,2}, А.С. Алексеева^{1,4}, М.А. Еремеева³, Н.В. Словеснова^{1,5},
Д.С. Копчук^{1,2}, Г.В. Зырянов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

⁴ Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Москва, Россия

⁵ Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ,
Екатеринбург, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

Аннотация. Новый металлокомплекс был получен взаимодействием (E)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинонитрила и эквивалентного количества иодида кадмия. Структура подтверждена данными масс-спектрометрии и элементного анализа, а также детально изучена методом рентгеноструктурного анализа, в том числе в сравнении с имеющимися в литературе сведениями. Установлено, что комплекс в кристалле представляет собой моноядерные единицы, которые образуют бесконечные цепи вдоль оси *b* посредством слабых I...π-взаимодействий. В полученной структуре атом кадмия четырехкоординирован двумя атомами азота и двумя атомами иода, при этом в Кембриджской структурной базе данных был найден только один пример структуры с четырехкоординированным атомом кадмия и аналогичными лигандами. Значительно больше примеров centrosymmetric биядерных соединений с центральным ядром Cd₂I₂ и пентакоординированными атомами кадмия. Описаны особенности супрамолекулярной структуры нового комплекса и аналогичной ему структуре (N-(2,6-диизопропилфенил)-1-(6-метоксипиридин-2-ил)этанамин)-дииодокадмия.

Ключевые слова: металлокомплекс, рентгеноструктурный анализ, иодид кадмия, основания Шиффа

Благодарности. Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС») Института Органического Синтеза УрО РАН. Спектральные данные получены в Лаборатории комплексных исследований и экспертизы органических материалов Центра коллективного пользования уникальным оборудованием Уральского федерального университета, <https://ckp.urfu.ru>. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124020200072-0). <http://www.minobrnauki.gov.ru>.

Для цитирования: Рентгеноструктурное исследование структуры металлокомплекса (E)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинонитрила с иодидом кадмия / Е.А. Кудряшова, А.В. Рыбакова, В.Е. Мацак и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 119–126. DOI: 10.14529/chem260210

XRD STUDY OF THE STRUCTURE OF THE METAL COMPLEX (*E*)-3-(4-METHOXYPHENYL)-6-((PHENYLIMINO)METHYL)PICOLINONITRILE WITH CADMIUM IODIDE

E.A. Kudryashova^{1,2}, A.V. Rybakova^{3✉}, V.E. Matsak¹, Yu.M. Sayfutdinova¹,
A.S. Markina^{1,2}, A.S. Alekseeva^{1,4}, M.A. Ereemeeva³, N.V. Slovesnova^{1,5},
D.S. Kopchuk^{1,2}, G.V. Zyryanov^{1,2}

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

³ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

⁴ Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia

⁵ Ural State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation,
Yekaterinburg, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

Abstract. The new metal complex was obtained by the interaction of (*E*)-3-(4-methoxyphenyl)-6-((phenylimino)methyl)picolinonitrile and an equivalent amount of cadmium iodide. The structure has been confirmed by chromatography-mass spectrometry, elemental analysis, and detailed X-ray diffraction analysis, inc. in comparison with information available in the literature. It has been established that new complex in the crystal represents mononuclear units that form infinite chains along the *b* axis by means of weak I... π interactions. In the resulting structure, the cadmium atom is four-coordinated by two nitrogen atoms and two iodine atoms, while only one example of structure with a four-coordinated cadmium atom and similar ligands was found in the Cambridge Structural Database. There are significantly more examples of centrosymmetric binuclear compounds with a central Cd₂I₂ core and pentacoordinated cadmium atoms. The features of the supramolecular structure of new complex and a similar structure of (*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1-(6-methoxypyridine-2-yl)ethanimine) cadmium diiodide are described.

Keywords: metal complex, X-ray diffraction analysis, cadmium (II) iodide, Schiff bases

Acknowledgments. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds" (CCP "CAOS") Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Spectral data were obtained in the Laboratory of Complex Research and Expertise of Organic Materials of the Center for Collective Use of Unique Equipment of the Ural Federal University, <https://ckp.urfu.ru>. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme № 124020200072-0). <http://www.minobrnauki.gov.ru>.

For citation: Kudryashova E.A., Rybakova A.V., Matsak V.E., Sayfutdinova Yu.M., Markina A.S., Alekseeva A.S., Ereemeeva M.A., Slovesnova N.V., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. XRD study of the structure of the metal complex (*e*)-3-(4-methoxyphenyl)-6-((phenylimino)methyl)picolinonitrile with cadmium iodide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):119–126. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260210

Введение

В настоящее время металлохелаты азометинов на основе производных пиридин-2-карбальдегида представляют значительный интерес благодаря широкому спектру применения и доступности синтеза. В частности, особый интерес вызывает каталитическая активность металлокомплексов азометинов. В частности, они используются в качестве катализаторов реакций окисления, что позволяет, например, осуществить превращение различных сульфидов до соответствующих сульфонов [1, 2], циклогексана до циклогексанола и циклогексанона в значительно более мягких условиях [3]; катализаторов трехкомпонентного синтеза биолов – активных функционализированных спирооксииндоллов [4]; катализаторов синтеза производных 1,2,3-триазола [5]. Некоторые металлокомплексы азометинов являются ферромагнетиками [6]. Также следует отметить обширный спектр биологической активности азометиновых металлохелатов на основе пиридина, включая противоопухолевую [7, 8], антиоксидантную [9], антибактериальную, антимикробную [10] и т. д. Кроме того, собственно данные азометины являются важными реагентами

в органической химии, в том числе в реакциях гетероциклизации Поварова [11, 12], гетарилирования, включая асимметрическое [13], и т. д.

Целью настоящей работы является синтез и детальное изучение металлокомплекса (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинонитрила с иодидом кадмия методом РСА, в том числе в сравнении с имеющимися в литературе сведениями о структуре родственных соединений.

Экспериментальная часть

Масс-спектр (тип ионизации – электрораспыление) записан на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics.

Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK α -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 рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2535215. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры металлокомплекса (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинонитрила с иодидом кадмия приведены в табл. 1.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры
металлокомплекса (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинонитрила и иодида кадмия

Параметр	Значение
Формула	C ₂₀ H ₁₅ CdI ₂ N ₃ O
<i>M</i>	679,55
Сингония	моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	11,9107(4)
<i>b</i> , Å	11,4895(3)
<i>c</i> , Å	15,9378(5)
α , град.	90
β , град.	100,345(3)
γ , град.	90
<i>V</i> , Å ³	2145,60(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,104
μ , мм ⁻¹	3,910
<i>F</i> (000)	1272,0
Размер кристалла, мм	0,48 × 0,39 × 0,23
Область сбора данных по 2 θ , град.	4,966–62,25
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 14

Параметр	Значение
Измерено отражений	10170
Независимых отражений	5908 [$R_{int} = 0,0359$, $R_{sigma} = 0,0578$]
Переменных уточнения	246
$GOOF$	1,009
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0390$, $wR_2 = 0,0696$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0643$, $wR_2 = 0,0823$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,65/−0,86

Синтез металлокомплекса (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинитрила и иодида кадмия (5). Кристаллы комплекса, пригодные для РСА, получали медленным упариванием раствора лиганда **1** (45 мг, 0,1436 ммоль) и CdI_2 (52,6 мг, 0,1436 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 680,83 (100) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 35,30; Н 2,29; N 6,11. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{CdI}_2\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 35,35; Н 2,22; N 6,18.

Обсуждение результатов

Использованный лиганд – (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинитрил **1** – был синтезирован по ранее разработанной нами методике [18], представленной на схеме. Исходным соединением послужил гидразон изонитрозоацетофенона **2**, который при циклизации с иминоэфиром на основе хлорацетонитрила с последующим цианированием позволил получить 1,2,4-триазин **3**. Превращение в пиридин реакцией Боджера с 2,5-норборнадиеном и дальнейшие модификации хлорметильной группы привели к 3-(4-метоксифенил)-6-формилпиколинитрилу **4**. Азометин **1** был получен взаимодействием альдегида **4** с анилином. Целевой металлокомплекс **5** был синтезирован взаимодействием лиганда **1** с эквивалентным количеством иодида кадмия.

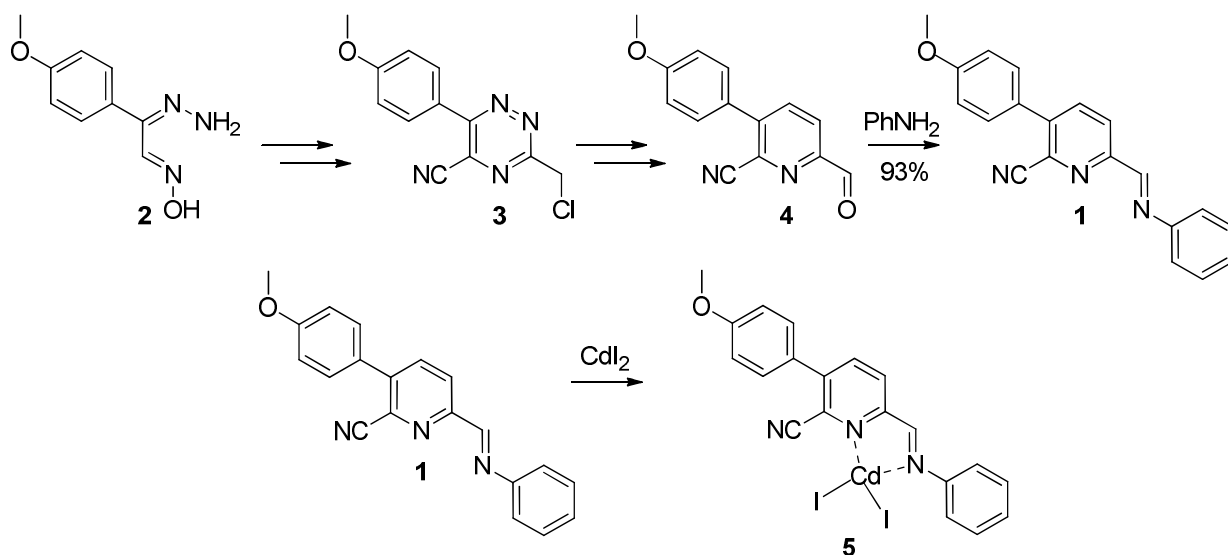


Схема синтеза металлокомплекса (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинитрила с иодидом кадмия (5)

Молекулярная структура металлокомплекса **5** по данным проведенного РСА приведена на рис. 1, а выбранные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

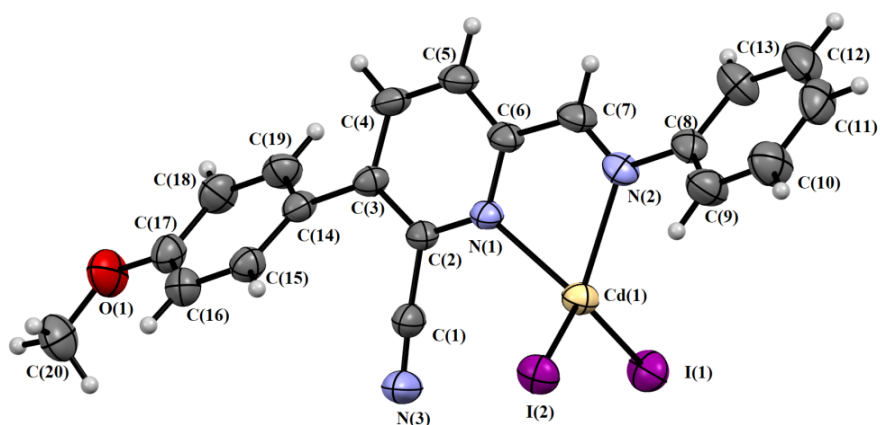


Рис. 1. Общий вид (ORTEP) молекулы, показывающий эллипсоиды с вероятностью смещения 50 % и нумерации атомов в рентгеноструктурном эксперименте для комплекса 5

Таблица 2

Выбранные длины связей и валентные углы для металлокомплекса 5

Связь	Значение	Угол	Значение
Cd1–I2	2,6916(4)	I1–Cd1–I2	123,362(15)
Cd1–I1	2,6674(4)	N2–Cd1–I2	112,78(8)
Cd1–N2	2,324(3)	N2–Cd1–I1	115,62(8)
Cd1–N1	2,337(3)	N2–Cd1–N1	72,42(12)
N1–C6	1,354(5)	N1–Cd1–I2	117,84(7)
N2–C7	1,257(5)	N1–Cd1–I1	103,51(8)

Соединение **5** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии. Атом Cd1 четырехкоординирован двумя атомами азота N1, N2 и двумя атомами иода I1 и I2. В Кембриджской структурной базе данных (Cambridge Structural Database <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) нами был найден только один пример структуры с четырехкоординированным атомом кадмия и аналогичными лигандами – (*N*-(2,6-диизопропилфенил)-1-(6-метоксипиридин-2-ил)этанамин)дидиодокадмий(II) **6** (CCDC 1060020 [19]), значительно больше примеров centrosymmetric биядерных соединений с центральным ядром Cd_2I_2 и пентакоординированными атомами кадмия [20–22]. Ещё одна аналогичная структура с четырехкоординированным атомом кадмия найдена для случая, где двумя из четырех лигандов являются атомы брома [23].

Для структуры металлокомплекса **5** наибольшее отклонение от идеального тетраэдра выражено довольно узким углом N2–Cd1–N1, равным 72,42(12)°, что ранее уже было продемонстрировано в структуре аналогичного комплекса (71,62(11)°) [19]. Расстояния Cd–N, как и расстояния Cd–I (см. табл. 2), подобны по значению соответствующим длинам связей для известного в литературе [19] соединения.

Проекция элементарной ячейки вдоль оси *a*, показанная на рис. 2а, показывает, что комплекс **5** в кристалле представляет собой мооядерные единицы, которые образуют бесконечные цепи вдоль оси *b* посредством слабых I... π -взаимодействий. При этом расстояние от атома иода до центра пиридинового цикла составляет 3,79(7) Å, а самое короткое расстояние C...I равно 3,60(3) Å (сумма радиусов Ван-дер-Ваальса соответствующих атомов равна 3,68 Å [24]). Такая супрамолекулярная структура между одной и другой цепью дополнительно стабилизируется водородной связью C–H...N с расстоянием между атомом водорода и акцептором 2,58(8) Å, дополнительные геометрические параметры водородной связи представлены в табл. 3. Следует отметить, что для известного комплекса **6** (CCDC 1060020) нами также обнаружено формирование цепочечной структуры, но при этом основную роль играют sp^3 -CH₃... π -взаимодействия, характеризующиеся расстоянием от атома водорода до центра пиридинового цикла – 2,84(6) Å (рис. 2б), в то время как атомы иода не принимают участия в самоорганизации молекул в кристалле.

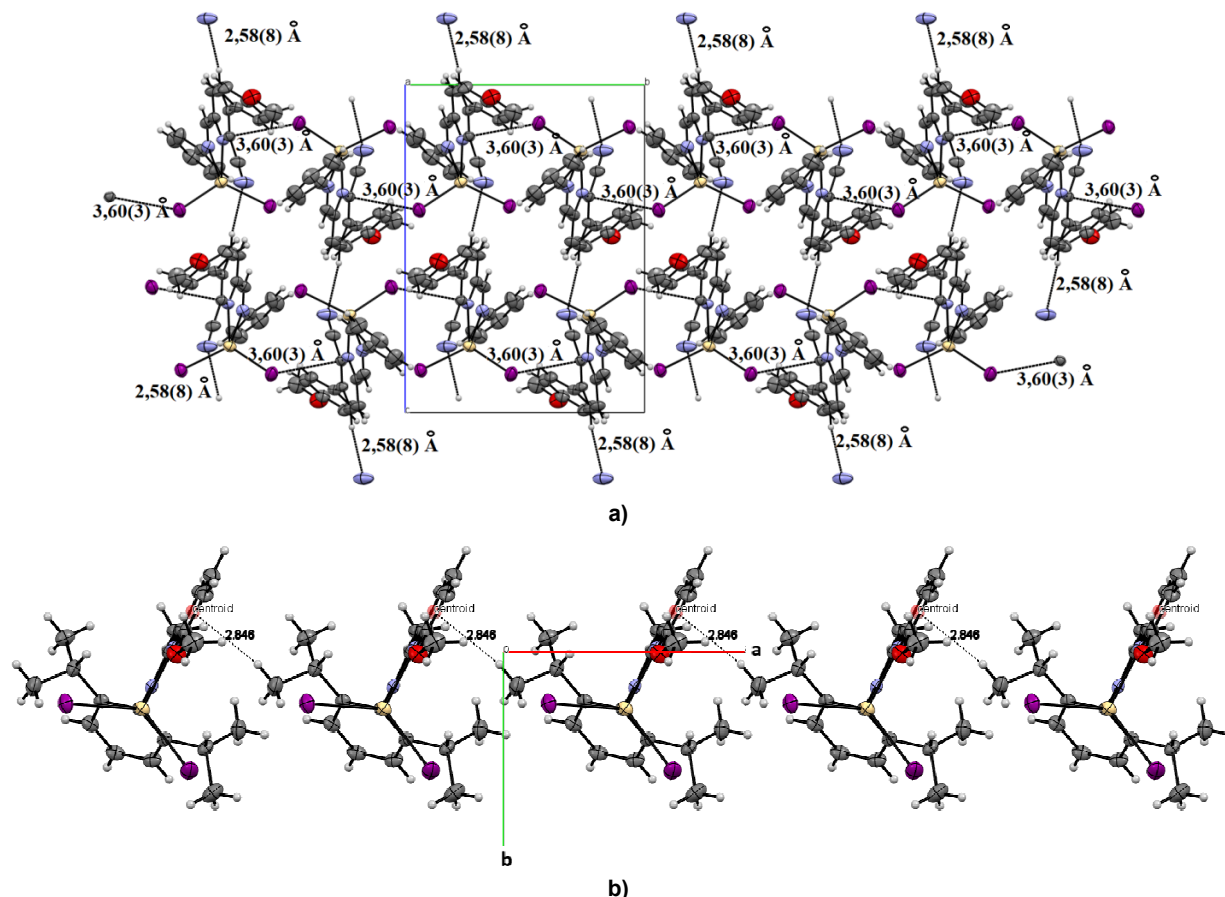


Рис. 2. Упаковка молекул: а) в структуре комплекса 5 за счёт слабых I...π-взаимодействий (проекция вдоль кристаллографической оси a); б) в структуре 6 CCDC 1060020 посредством sp³-CH₃...π-взаимодействий (проекция вдоль кристаллографической оси c)

Таблица 3

Геометрические параметры водородной связи в кристалле комплекса 5

Связь D-H...A	D-H, Å	D-H...A, Å	D...A, Å	∠ D-H...A, °
C-H...N	0,93(1)	2,58(8)	3,36(9)	141,8(7)

Заключение

Таким образом, нами получен новый металлокомплекс взаимодействием ранее описанного нами (*E*)-3-(4-метоксифенил)-6-((фенилимино)метил)пиколинитрила и иодида кадмия. Его структура подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии, элементного анализа, а также детально изучена методом рентгеноструктурного анализа, в т. ч. в сравнении с имеющимися в литературе сведениями. Установлено, что комплекс **5** в кристалле представляет собой моноядерные единицы, которые образуют бесконечные цепи вдоль оси *b* посредством слабых I...π-взаимодействий. Описаны особенности супрамолекулярной структуры соединения **5** и аналогичной ему структуры (*N*-(2,6-диизопропилфенил)-1-(6-метоксипиридин-2-ил)этанамин)диiodокадмия **6**. Для обоих комплексов характерны цепочечные структуры. Однако структура комплекса **5** дополнительно стабилизируется водородной связью C-H...N между одной и другой цепью, а формирование цепочечной структуры комплекса **6** в основном происходит за счет sp³-CH₃...π-взаимодействия при безучастных в самоорганизации молекул атомов иода.

Список источников

1. Menati S., Rudbari H. A., Khorshidifard M., Jalilian F. J. Mol. Struc. 2016. V. 1103. P. 94. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.060
2. Digvijaysinh K.P., Pinal M.B., Niraj J.T., Pinal M.J., Ravi V.P., Paba R.S., Hares D.N., Nasim K., Dipak M. J. Mol. Catal. 2016. V. 474. No 110424.

3. Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Y., Skelton B.W., Nesterova O.V., Pombeiro A.J.L. Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 78. P. 85. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.03.008
4. Ghorbani S. H., Hashemi M. M., Bazgir A. J. Chem. Biol. Phys. Sci. Sec. B. 2015. V. 5. No. 3. P. 2762.
5. Babaei B., Mamaghani M., Mokhtary M. Reac. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 128. P. 379. DOI: 10.1007/s11144-019-01636-3
6. Shi-Qiang B., Chen-Jie F., Zheng H., En-Qing G., Chun-Hua Y., Andy Hora T. S. Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 13379. DOI: 10.1039/c2dt31186k.
7. Srdic-Rajic T., Zec M., Todorovic T., AnCelkovic K., Radulovic S. Eur. J. Med. Chem. 2011. V. 46 P. 3734. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.05.039
8. Mishra A., Tahlan S., Ramasamy K., Lim S. M., Shah S. A. A., Narasimhan B. Mini-Rev. Med. Chem. 2020. V. 20. P. 1311. DOI: 10.2174/1389557520666200505124125
9. Kostenkova K., Arhouma Z., Postal K., Crans D.C., Crick D.C., Nunes G.G., Rajan A., Kortz U. J. Inorg. Biochem. 2021. V. 217. No. 111357. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2021.111357
10. Abdel-Rahman L.H., El-Khatib R.M., Nassr L.A.E., Abu-Dief A.M., Ismael M., Seleem A.A. Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. V. 117. P. 366. DOI: 10.1016/j.saa.2013.07.056
11. Ghashghaei O., Masdeu C., Alonso C., Palacios F., Lavilla R. Drug Discovery Today: Technologies. 2018. V. 29 P. 71. DOI: 10.1016/j.ddtec.2018.08.004
12. Chakraborty B., Kar A., Chanda R., Jana U. J. Org. Chem. 2020. V. 14. P. 9281. DOI: 10.1021/acs.joc.0c01300
13. Egorov I.N., Santra S., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Majee A., Ranu B.C., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. Adv. Synt. Cat. 2020. V. 20. P. 4293. DOI: 10.1002/adsc.202000548
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 Cryst. 2008. A64. 112. DOI: 10.1107/S2053229614024218
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, Is. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
18. Kudryashova E.A., Valieva M.I., Shtaitz Y.K. Mochulskaya N.N., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L. Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. P. S73. DOI: 10.1134/S107036322314013X
19. Ricica T., Dostal L., Bouska M., Ruzicka A., Jambor R. Inorg. Chimica Acta. 2015. V. 436. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.017
20. Basu Baul T. S., Seik Weng Ng., Tiekink E. R. T., Kundu S. Acta Cryst. 2013. V. 69, P. 623. DOI:10.1107/S160053681302905X
21. Basu Baul T. S., Kundu S., Seik Weng Ng., Guchhait N., Tiekink E. R. T. J. Coord. Chem. 2014. V. 67, P. 96. DOI: 10.1080/00958972.2013.864393
22. Zhang Na, Liu D., Zhang H., Yu J., Wu Z., Zhou H. RSC Adv. 2016. V. 6. P. 86158. DOI: 10.1039/C6RA16821C
23. Gassara M., Liu X., Guesmi A., Houas A., Hamadid N.B., Naili H. Mater. Adv. 2024. V. 5, P. 1130. DOI: 10.1039/d3ma00581j
24. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 5806. DOI:10.1021/jp8111556

Кудряшова Екатерина Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; аспирант 1-го года обучения по специальности 1.4.3. Органическая химия, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: ekaterina.kudriashova@urfu.ru

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

Мацак Виолетта Евгеньевна – студент 3-го курса бакалавриата по направлению 19.03.01 Биотехнология, кафедра технологии органического синтеза ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: violetta.evgenyevna.matsak@gmail.com

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; лаборант-исследователь Технологической лаборатории, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 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; лаборант Лаборатории доклинических исследований Института биофизики будущего, Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Москва, Россия. E-mail: aas10804@gmail.com

Еремеева Маргарита Александровна – студент 4-го курса бакалавриата по направлению 04.03.01 Химия, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gorshchitsa@gmail.com

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

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; старший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkopchuk@mail.ru

Зырянов Григорий Васильевич – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза 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 14 января 2026 г.
The article was submitted 14 January 2026.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ 2-АЛКЕНИЛСУЛЬФАНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Е.С. Ильиных[✉], Д.О. Самойлова

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉]ilinykhes@susu.ru

Аннотация. Бензимидазол-2-тиол (**1**) и его производные являются перспективными лигандами для синтеза новых органических соединений, обладающих широким спектром биологической активности (сосудосуживающей, антимикробной, антибактериальной, противоопухолевой, антифунгицидной, противовирусной, противовязвенной, противотуберкулезной и др.). Соединения данного ряда также используют в качестве ингибиторов коррозии, антиоксидантов и стабилизаторов в производстве полимеров. В настоящей работе нами впервые исследовано взаимодействие бензимидазол-2-тиола **1** с металлхлоридом (**2a**), пренилбромидом (**2b**), *транс*-циннамил-хлоридом (**2c**) и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом (**2d**) в суперосновной среде KOH–H₂O–ДМФА. Установлено, что во всех случаях реакции алкилирования протекают региоселективно с образованием индивидуальных 2-металлилсульфанилбензимидазола (**3a**) (выход 70 %), 2-пренил-сульфанилбензимидазола (**3b**) (выход 60 %), *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазола (**3c**) (выход 65 %) и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (**3d**) (выход 21 %). Строение синтезированных соединений **3a-d** исследовано и доказано методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. В масс-спектрах всех исследуемых соединений, за исключением бутеноата **3d**, присутствует пик молекулярного иона [M]⁺. Выявлены общие закономерные направления фрагментации молекулярных ионов S-производных **3a-c**, сопровождающейся, в частности, отщеплением метильного, тиольного, бензимидазолсульфидного радикалов. В ИК-спектрах соединений **3a-d** отсутствуют полосы колебаний тиольной –SH группы, но обнаружены полосы характеристических колебаний соответствующих алифатических и алкенильных фрагментов, имеющих в структуре целевых продуктов. Доказательством протекания реакций алкилирования бензимидазол-2-тиола **1** по атому серы является также наличие в спектрах ЯМР ¹H соединений **3a-d** сигналов протонов группы –SCH₂– в области δ 3,97–4,16 м. д. Детальный анализ спектров ЯМР ¹H выявил влияние заместителей разного электронного характера на положение сигналов протонов алкенильных фрагментов.

Ключевые слова: бензимидазол-2-тиол, алкилирование, 2-металлилсульфанилбензимидазол, 2-пренилсульфанилбензимидазол, *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазол, (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат], хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ЯМР ¹H спектроскопия

Для цитирования: Ильиных Е.С., Самойлова Д.О. Синтез и исследование строения 2-алкенилсульфанилбензимидазолов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 127–135. DOI: 10.14529/chem260211

Original article
DOI: 10.14529/chem260211

SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURE OF 2-ALKENYLSULFANYLBENZIMIDAZOLES

E.S. Il'inykh[✉], D.O. Samoilova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉]ilinykhes@susu.ru

Abstract. Benzimidazole-2-thiol (**1**) and its derivatives are promising ligands for the synthesis of new organic compounds possessing a broad spectrum of biological activity (vasoconstrictor, antimicrobial, anti-

bacterial, antitumor, antifungal, antiviral, antiulcer, antituberculosis, etc.). Compounds of this series are also used as corrosion inhibitors, antioxidants, and stabilizers in polymer production. In the present paper we have studied the interaction between benzimidazole-2-thiol **1** and methallyl chloride (**2a**), prenyl bromide (**2b**), *trans*-cinnamyl chloride (**2c**), and (*E*)-methyl-4-bromobutene-2-oate (**2d**) in the superbasic KOH–H₂O–DMF medium for the first time. It has been found that in all cases the alkylation reactions proceed regioselectively with the formation of individual 2-methallylsulfanylbenzimidazole (**3a**) (in 70 % yield), 2-prenylsulfanylbenzimidazole (**3b**) (in 60 % yield), *trans*-2-cinnamylsulfanylbenzimidazole (**3c**) (in 65 % yield), and (*E*)-methyl[4-((benzimidazol-2-yl)thio)butene-2-oate] (**3d**) (in 21 % yield). The structure of the synthesized compounds **3a–d** has been studied and proved by mass spectrometry (GC–MS), as well as IR, ¹H NMR spectroscopy. The mass spectra of all the studied compounds, with the exception of butenoate **3d**, contain a peak of the molecular ion [M]⁺. General predictable directions for fragmentation of the molecular ions of S-derivatives **3a–c**, which are accompanied by elimination of methyl, thiol, and benzimidazolylsulfide radicals, have been revealed. The IR spectra of compounds **3a–d** lack vibrational bands of the thiol –SH group, however characteristic vibrational bands of the corresponding aliphatic and alkenyl fragments presented in the structure of the target products have been revealed. The evidence that alkylation reactions of benzimidazole-2-thiol **1** occur at the sulfur atom is the presence of signals for the –SCH₂– protons at δ 3.97–4.16 ppm in the ¹H NMR spectra of compounds **3a–d**. The detailed ¹H NMR spectra analysis has revealed the influence of substituents of different electronic nature on the position of the proton signals of the alkenyl fragments.

Keywords: benzimidazole-2-thiol, alkylation, 2-methallylsulfanylbenzimidazole, 2-prenylsulfanylbenzimidazole, *trans*-2-cinnamylsulfanylbenzimidazole, (*E*)-methyl[4-((benzimidazol-2-yl)thio)butene-2-oate], chromatography-mass spectrometry, IR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy

For citation: Il'inykh E.S., Samoilova D.O. Synthesis and study of structure of 2-alkenylsulfanylbenzimidazoles. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):127–135. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260211

Введение

Бензимидазол-2-тиол и его производные находят широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Бензимидазол-2-тиол используют в качестве стабилизатора и антиоксиданта для натуральных и синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиеннитрильных, уретановых) [1, 2], а также для изготовления антикоррозийных покрытий [3] Данное соединение является эффективным термостабилизатором полиэтилена, полипропилена, полиолефиновых волокон, акриловых полимеров; предотвращает обесцвечивание эластичных пенополиуретанов при экзотермических реакциях, развивающихся в процессе формирования; предотвращает полимеризацию бензальдегида [4].

Кроме того, производные бензимидазол-2-тиола проявляют широкий спектр биологической активности (сосудосуживающая, антимикробная, антибактериальная, противоопухолевая, антифунгицидная, противовирусная, противоязвенная, противотуберкулезная и др.) [5–10]. Имидазольный цикл входит в состав незаменимой аминокислоты гистидина и является структурным фрагментом гистамина, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств. Среди лекарственных препаратов бензимидазольного ряда применяются, в частности, спазмолитик дибазол, нейрореплетики пимозид, дроперидол, антигистаминный препарат астемизол и др. [11].

Наличие атома серы в структуре азолтиолов в целом (1,2,4-триазол-3-тиолов, имидазол-2-тиолов, тетразол-5-тиолов) дает возможность осуществлять их дальнейшую S-функционализацию на основе реакций алкилирования алкенил- и алкинилгалогенидами [12–17].

Вместе с тем, в литературе имеется ограниченное количество сведений о синтезе и исследовании свойств S-алкенильных/пропаргильных производных бензимидазол-2-тиола [18–24]. Целью данной работы является синтез и комплексное исследование строения новых 2-алкенилсульфанилбензимидазолов методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исходные соединения бензимидазол-2-тиол **1**, 2-метил-3-хлорпропен (металлилхлорид) **2a**, 2-метил-4-бром-2-бутен (пренилбромид) **2b**, *транс*-1-фенил-3-хлорпропен (*транс*-циннамил-

хлорид **2c** и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оат **2d** являются коммерческими препаратами фирмы Alfa Aesar. A Johnson Matthey Company.

Синтез 2-алкенилсульфанилбензимидазолов (**3a-d**) (общая методика)

К раствору 0,280 г (5 ммоль) КОН в капле дистиллированной воды приливали 10 мл ДМФА, небольшими порциями добавляли 0,750 г (5 ммоль) бензимидазол-2-тиола **1** и перемешивали смесь в течение 3 мин до его полного растворения. Затем к реакционной смеси добавляли 5 ммоль алкенилгалогенида (0,49 мл 2-метил-3-хлорпропена **2a**, 0,58 мл 2-метил-4-бром-2-бутена **2b**, 0,70 мл *транс*-1-фенил-3-хлорпропена **2c** или 0,59 мл (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оата **2d**) и перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке. Через 3 суток приливали к смеси 50 мл дистиллированной воды при внешнем охлаждении льдом. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получали соединения **3a-d**.

2-Металлилсульфанилбензимидазол (3a). Белый порошок, выход 0,714 г (70 %), т. пл. 162 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 204 $[M]^{+}$ (40), 189 $[M - CH_3]^{+}$ (100), 171 $[M - SH]^{+}$ (67), 163 $[M - Al]^{+}$ (13), 149 $[M - Metall]^{+}$ (40), 122 $[M - Metall - HCN]^{+}$ (71), 55 $[Metall]^{+}$ (21). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3073, 2968, 2884, 2812, 1684, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1429, 1354, 895, 745. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 1,91 (3H, с, $-CH_3$); 3,97 (2H, с, $-SCH_2-$); 4,94 (1H, с, $=CH_2$); 5,08 (1H, с, $=CH_2$); 7,21–7,25 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,54 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

2-Пренилсульфанилбензимидазол (3b). Белый порошок, выход 0,654 г (60 %), т. пл. 148 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 218 $[M]^{+}$ (15), 203 $[M - CH_3]^{+}$ (2), 185 $[M - SH]^{+}$ (15), 150 $[M - C_5H_8]^{+}$ (100), 122 $[M - C_5H_8 - H_2CN]^{+}$ (42), 69 $[Prenyl]^{+}$ (17). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3065, 3049, 2970, 2936, 2880, 1699, 1684, 1670, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1420, 1395, 1364, 845, 741. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 1,71 (3H, с, $-CH_3$); 1,75 (3H, с, $-CH_3$); 4,00 (2H, д, $^3J = 7,9$, $-SCH_2-$); 5,42 (1H, м, $-CH=$); 7,20–7,25 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,54 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

Транс-2-циннамилсульфанилбензимидазол (3c). Белый порошок, выход 0,865 г (65 %), т. пл. 165 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 266 $[M]^{+}$ (12), 251 $[M - CH_3]^{+}$ (5), 233 $[M - SH]^{+}$ (5), 175 $[M - C_6H_5CH_2]^{+}$ (4), 117 $[Cinnamyl]^{+}$ (22), 115 $[Cinnamyl - H_2]^{+}$ (14), 91 $[C_6H_5CH_2]^{+}$ (7), 44 (100), 40 $[C_3H_4]^{+}$ (64). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3482, 3061, 3030, 2960, 2878, 2806, 1699, 1684, 1653, 1636, 1616, 1558, 1541, 1506, 1456, 1436, 1396, 981, 743. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $DMCO-d_6$: 4,16 (2H, д, $^3J = 7,2$, $-SCH_2-$); 6,46 (1H, м, $-CH=$); 6,69 (1H, д, $^3J_{\text{trans}} = 15,8$, $=CHPh$); 7,12–7,14 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,23–7,40 (5H, м, $-C_6H_5$); 7,46–7,48 (2H, м, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

(E)-Метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (3d). Белый порошок, выход 0,260 г (21 %), т. пл. 119 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 129 $[C_7H_{13}O_2]^{+}$ (100), 102 $[C_5H_{10}O_2]^{+}$ (31), 51 $[C_4H_3]^{+}$ (19), 39 $[C_3H_3]^{+}$ (4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3065, 3022, 2949, 2882, 1719, 1684, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1437, 1400, 1354, 1283, 1157, 1042, 984, 752. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 3,69 (3H, с, $-CH_3$); 4,06 (2H, д (с расщ.), $^3J = 7,1$, $^4J = 1,2$, $-SCH_2-$); 6,03 (1H, д, $^3J_{\text{trans}} = 15,5$, $=CHC(O)OCH_3$); 7,03 (1H, м, $-CH=$); 7,19–7,23 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,51 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

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

Масс-спектры (ЭИ, 70 эВ) сняты на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU QGMS QP-2010 Ultra.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S (в таблетках KBr).

Спектры ЯМР 1H записаны на приборе Bruker DRX-400 в $DMCO-d_6$ и $CDCl_3$, внутренний стандарт – TMS.

Обсуждение результатов

Вследствие тион-тиольной таутомерии реакции алкилирования различных азолтиолов, в том числе бензимидазол-2-тиола (**1**), могут протекать как по атому серы, так и по атому азота. Из литературных данных известно, что высокая степень селективности реакций данного типа может быть достигнута в случае применения основных систем, поскольку основание не только выполняет функцию катализатора, но и смещает равновесие в сторону тиольной формы.

С целью расширения ряда S-алкенильных производных соединения **1** нами было осуществлено его алкилирование 2-метил-3-хлорпропеном (металлилхлоридом) (**2a**), 2-метил-4-бром-2-

бутеном (пренилбромидом) (**2b**), *транс*-1-фенил-3-хлорпропеном (*транс*-циннамилхлоридом) (**2c**) и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом (**2d**) в системе KOH–H₂O–DMF (суперосновная среда). В результате во всех реакциях синтезированы индивидуальные продукты S-алкилирования, 2-металлилсульфанилбензимидазол (**3a**), 2-пренилсульфанилбензимидазол (**3b**), *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазол (**3c**) и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (**3d**) в виде порошков белого цвета с выходами 70, 60, 65 и 21 %, соответственно (схема 1).

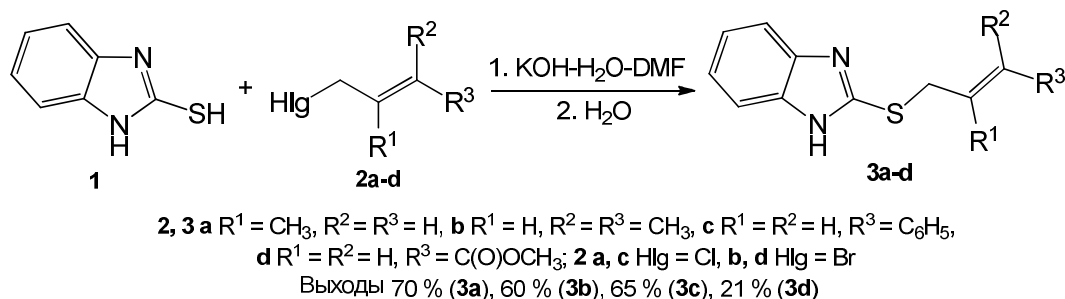


Схема 1. Синтез 2-алкенилсульфанилбензимидазолов (**3a-d**)

2-Пренилсульфанилбензимидазол **3b** и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] **3d** синтезированы нами впервые. Соединения **3a** и **3c** были получены ранее, но с использованием других синтетических подходов: взаимодействием бензимидазол-2-тиола с металлилхлоридом в водном растворе щелочи (производное **3a**) [23], а также одnoreакторным синтезом из бензимидазол-2-амин, сероуглерода и металлилбромида в присутствии 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) (производные **3a** и **3c**) [24].

Преимуществом используемой нами системы KOH–H₂O–DMF для синтеза целевых продуктов **3a-d** является одностадийность, эффективность методики и простота выделения продуктов добавлением избытка воды к реакционной смеси. Соединения **3a-d** не растворяются в воде, легко отделяются фильтрованием и не требуют дополнительной очистки. Кроме того, в настоящей работе осуществлен детальный сравнительный анализ данных хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии всех синтезированных производных.

В масс-спектрах всех исследуемых соединений, за исключением бутеноата **3d**, присутствует пик молекулярного иона [M]⁺⁺ с *m/z* 204 (**3a**), 218 (**3b**) или 266 (**3c**). В случае S-производного **3a** он имеет среднюю интенсивность (40 %), в случае соединений **3b** и **3c** – достаточно низкую интенсивность относительно максимального (15 и 12 %, соответственно).

Молекулярные ионы соединений **3a-d** претерпевают различные направления фрагментации, среди которых можно выявить определенные закономерности. В частности, разрывом связи S–R обусловлено наличие в масс-спектрах сульфидов **3a**, **3b** и **3c** сигналов металлильного [Metall]⁺ (*m/z* 55, 21 %), пренильного [Prenyl]⁺ (*m/z* 69, 17 %) и циннамильного [Cinnamyl]⁺ (*m/z* 117, 22 %) катионов, соответственно.

Отличительной особенностью фрагментации молекулярных ионов соединений **3a-c** является наличие в их масс-спектрах сигналов ионов [M–CH₃]⁺ и [M–SH]⁺. Так, например, в масс-спектре металлилсульфида **3a** максимальным по интенсивности является пик с *m/z* 189, обусловленный отщеплением метильного радикала и образованием 3-метил-9*H*-бензимидазо[2,1-*b*][1,3]-тиазолиевой системы (A). Данный гетероциклический катион является, по-видимому, более устойчивым по сравнению с катионом 2-метил-1,4-дигидропирроло[1,2-*a*]бензимидазолия (B), об образовании которого свидетельствует пик иона [M–SH]⁺ с *m/z* 171, характеризующийся более низкой интенсивностью (67 %) (схема 2). Примечательно, что в масс-спектрах алкенилсульфидов **3b** и **3c** фрагментарные ионы [M–CH₃]⁺ и [M–SH]⁺ обладают незначительной интенсивностью (2–15 %).

Кроме указанных основных направлений фрагментации, молекулярный ион соединения **3a** претерпевает также разрыв связи S–R через выброс металлильного радикала с последующим отщеплением от образующегося катиона молекулы HCN и образованием фрагментарного катиона с *m/z* 122 (71 %) (см. схему 2). Следует отметить, что масс-спектры имидазолсодержащих производных часто могут содержать ионы, образующиеся за счет выброса либо молекулы HCN, либо радикала H₂CN[•] [25].

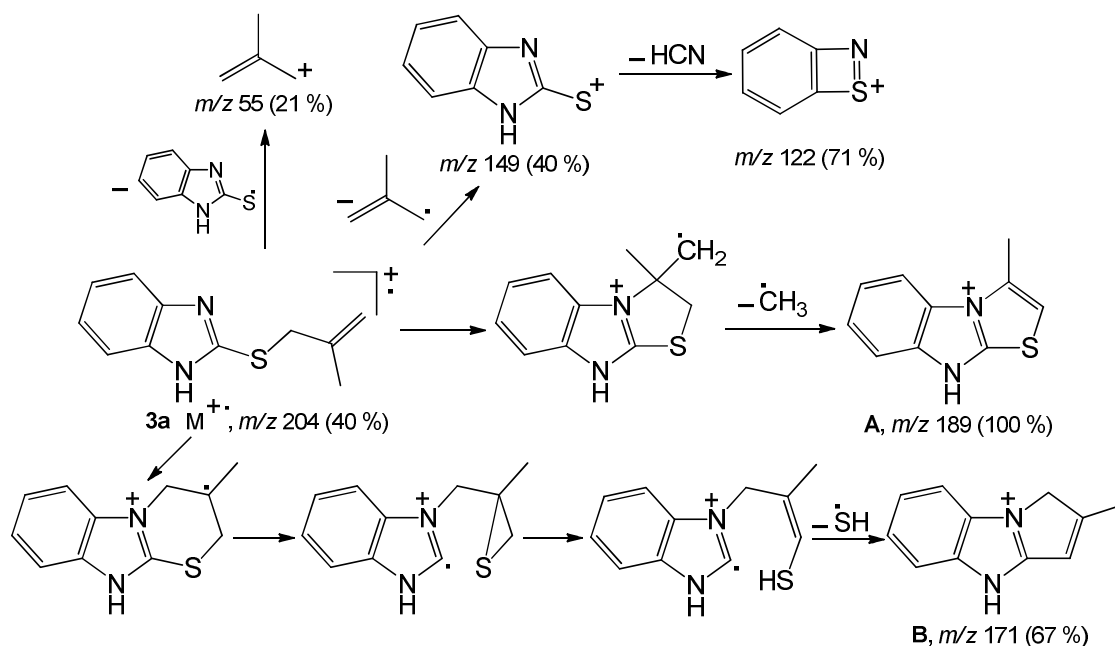


Схема 2. Фрагментация молекулярного иона соединения 3a при ГХ–МС анализе

Анализ масс-спектра пренилсульфида **3b** выявил, что основным направлением фрагментации его молекулярного иона является отщепление от него молекулы 2-метилбутадиена-1,3 и образование катион-радикала бензимидазол-2-тиола с m/z 150, пик которого характеризуется максимальной интенсивностью (схема 3). Дальнейшее направление фрагментации данного катион-радикала связано с выбросом радикала H_2CN^{\cdot} , в результате чего в масс-спектре зарегистрирован пик иона с m/z 122 (42%).

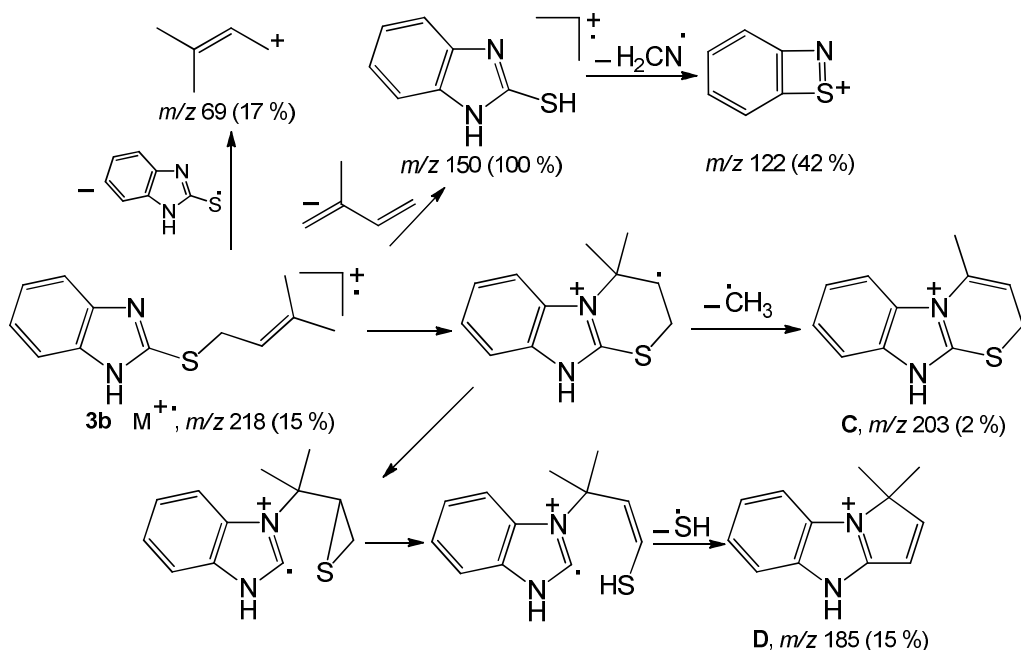


Схема 3. Фрагментация молекулярного иона соединения 3b при ГХ–МС анализе

В масс-спектре соединения **3c** пик молекулярного иона $M^{+\cdot}$ с m/z 266 имеет низкую интенсивность (12 %) и претерпевает иные, специфические, направления фрагментации (схема 4). Максимальной интенсивностью обладает пик осколочного иона с m/z 44. Пик иона с m/z 117 принадлежит фрагментному циннамильному катиону, образуемому в результате фрагментации по

связи C–S. Менее интенсивные пики ионов с m/z 175 и 91 принадлежат фрагментным ионам, образующимся в результате выброса бензильного радикала из молекулярного иона и молекулы ацетилена из циннамильного катиона, соответственно.

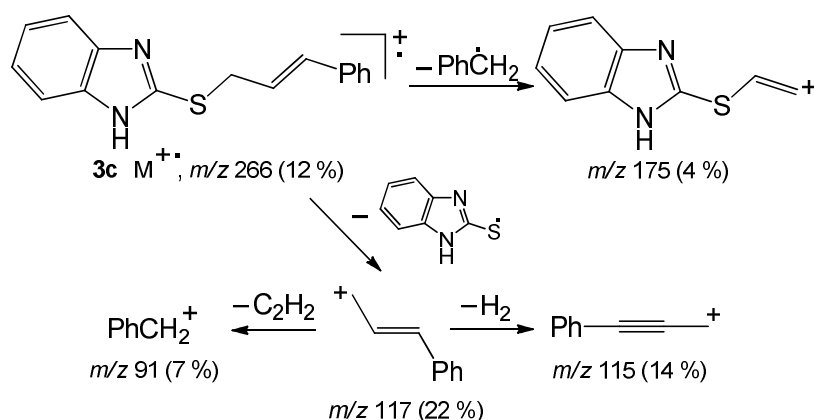


Схема 4. Фрагментация молекулярного иона соединения **3c** при ГХ–МС анализе

Еще более специфической и сложной для анализа является картина фрагментации молекулярного иона соединения **3d** вследствие его значительной деструкции, что характерно для соединений, содержащих сложноэфирный фрагмент [26]. Так, с максимальной интенсивностью зарегистрирован пик иона $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2^+$ с m/z 129. Кроме него, в масс-спектре присутствуют также пики ионов $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ (m/z 102, 31 %), C_4H_3^+ (m/z 51, 19 %) и C_3H_3^+ (m/z 39, 4 %).

Данные ИК спектроскопии синтезированных алкенилсульфидов **3a–d** свидетельствуют о протекании реакций алкилирования соединения **1** по атому серы: в спектрах продуктов отсутствуют полосы колебаний тиольной –SH группы, но обнаружены полосы характеристических колебаний соответствующих алифатических и алкенильных фрагментов, имеющих в структуре целевых продуктов.

ИК-спектры всех продуктов **3a–d** объединяет наличие в них полос валентных и деформационных колебаний бензимидазольного фрагмента: $3482\text{--}3462 \text{ см}^{-1}$ (N–H), $3073\text{--}3022 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$, $=\text{C--H}$), $1699\text{--}1506 \text{ см}^{-1}$ (колебания ароматического кольца, C=C, C=N) и $984\text{--}741 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$, C–S–C). Кроме этих полос, в спектре каждого продукта содержатся полосы валентных ($2970\text{--}2806 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1456\text{--}1354 \text{ см}^{-1}$) колебаний алифатических –CH₃ и/или –CH₂–фрагментов. Отличительной особенностью ИК-спектра соединения **3d** является наличие характеристических полос колебаний сложноэфирной группы –C(O)OCH₃: полоса при 1719 см^{-1} соответствует валентному колебанию C=O группы, а полосы при 1283 , 1157 и 1042 см^{-1} – колебаниям C–O–C фрагмента [27].

О протекании алкилирования по атому серы и образовании сульфидов **3a–d** свидетельствует наличие в их спектрах ЯМР ¹H синглета (**3a**) или дублета (**3b–d**) протонов –SCH₂– при δ 3,97–4,16 м. д. В случае протекания реакций по атому азота протоны –NCH₂– резонировали бы в более слабом поле (около δ 5,00 м. д.).

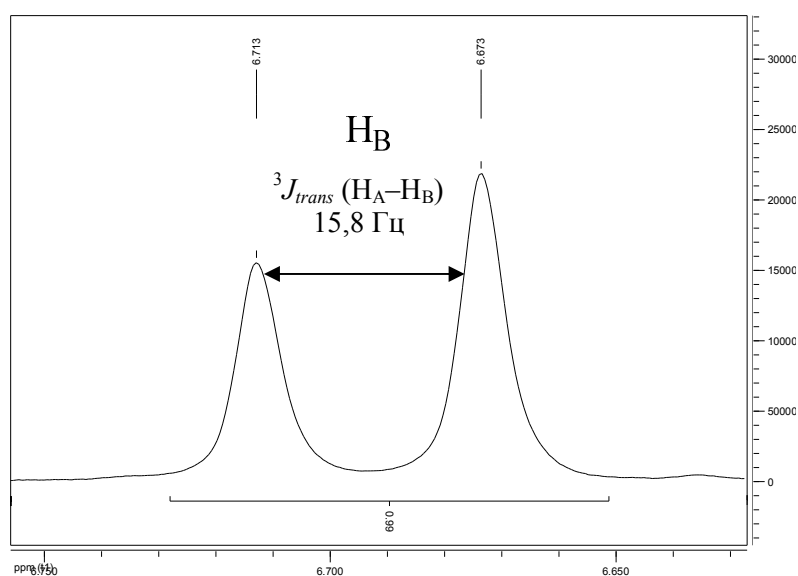
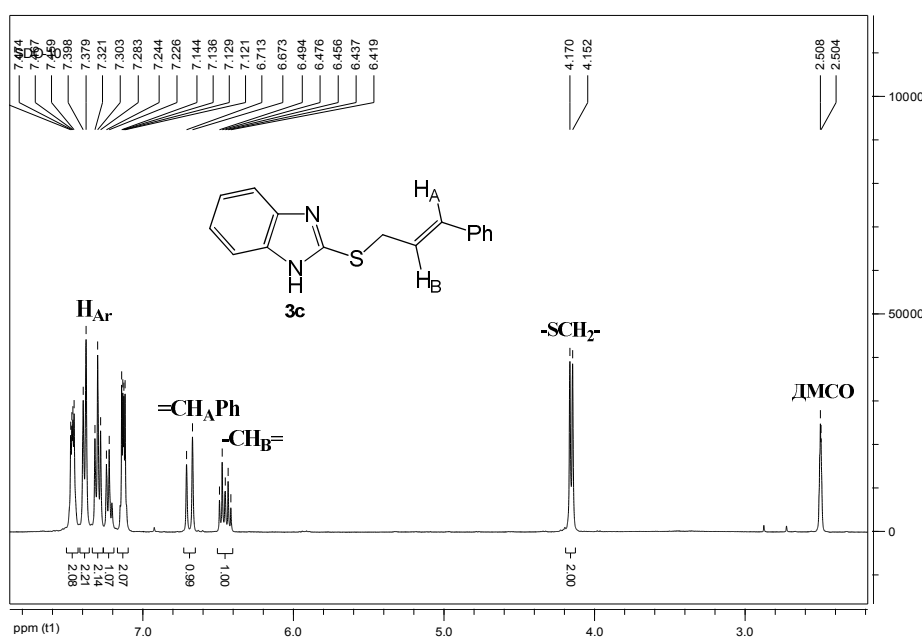
При этом в спектрах ЯМР ¹H соединений **3c** и **3d** наблюдается небольшое смещение сигналов протонов –SCH₂– в более слабое поле на δ 0,16–0,19 и 0,06–0,09 м. д., соответственно, по сравнению с сигналом данных протонов в спектрах алкенилсульфидов **3a** и **3b** вследствие дезэкранирующего влияния фенильной –Ph (**3c**) и сложноэфирной –C(O)OCH₃ (**3d**) групп.

Поскольку свободное вращение двух метильных групп вокруг кратной связи пренильного фрагмента в соединении **3b** затруднено, в его спектре ЯМР ¹H сигналы данных протонов представлены двумя трехпротонными синглетами. Очень близкие значения химических сдвигов для двух синглетов (δ 1,71 и 1,75 м. д.) свидетельствуют о незначительной неэквивалентности резонирующих протонов двух –CH₃ групп.

Расположение сигналов протонов при двойной связи алкенильных фрагментов в спектрах ЯМР ¹H алкенилсульфидов **3a–d** закономерно наблюдается в характерной области δ 4,94–7,03 м. д. Положение мультиплета протона –CH= в спектрах соединений **3b–d** в значительной

степени определяется природой заместителя при соседнем sp^2 -гибридизованном атоме углерода, расположенном в *цис*-положении относительно этого протона: при переходе от метильной $-CH_3$ (**3b**) к фенильной $-Ph$ (**3c**) и сложноэфирной $-C(O)OCH_3$ (**3d**) группам данный протон испытывает все большее дезэкранирующее влияние через пространство [28]. Так, в спектре пренилсульфида **3b** протон $-CH=$ резонирует при δ 5,42 м. д., тогда как в спектрах циннамилсульфида **3c** и соединения **3d** мультиплет указанного протона смещается в более слабое поле на δ 1,04 и 1,61 м. д., соответственно.

Кроме того, в спектрах ЯМР 1H соединений **3c** и **3d** сигналы протонов $=CHPh$ (**3c**) и $=CHC(O)OCH_3$ (**3d**) расщепляются на дублеты и расположены при δ 6,69 и 6,03 м. д., соответственно. Большое значение КССВ этих протонов с протоном $-CH=$ ($^3J_{trans}$ 15,8 Гц для **3c** и 15,5 Гц для **3d**) свидетельствует о *транс*-расположении заместителей относительно двойной связи алкенильных фрагментов. В качестве примера на рисунке приведен спектр ЯМР 1H соединения **3c** и фрагмент спектра, на котором изображен дублет протона $=CHPh$, расположенного в *транс*-положении относительно протона $-CH=$.



Спектр ЯМР 1H 2-циннамилсульфанилбензимидазола (**3c**)
и дублет протона $=CHPh$ с $^3J_{trans}$ КССВ

Самыми слабополюсными сигналами в спектрах ЯМР ^1H алкенилсульфидов **3a-d** являются сигналы ароматических протонов бензимидазольного кольца. Протоны $\text{H}_{\text{Ar-5}}$ и $\text{H}_{\text{Ar-6}}$ эквивалентны между собой, в результате чего их сигнал в спектрах представлен двухпротонным мультиплетом в области δ 7,12–7,25 м. д. В отличие от данных протонов протоны $\text{H}_{\text{Ar-4}}$ и $\text{H}_{\text{Ar-7}}$ испытывают на себе дезэкранирующее влияние атомов азота имидазольного цикла, в результате чего их сигналы расположены в более слабом поле в области δ 7,46–7,54 м. д. В спектре соединения **3c** (см. рис. 1) в области ароматических протонов наблюдаются также сигналы протонов фенильной группы циннамилльного фрагмента (δ 7,23–7,40 м. д.). Сложный характер мультиплетности всех ароматических протонов обусловлен не только вичинальным, но и дальним спин-спиновым взаимодействием между протонами, что характерно для всех ароматических и гетероароматических систем.

Заключение

Установлено, что реакции алкилирования бензимидазол-2-тиола металлилхлоридом, пренилбромидом, *транс*-циннамилхлоридом и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом в суперосновной среде $\text{KOH-H}_2\text{O-DMFA}$ протекают региоселективно с образованием индивидуальных 2-металлилсульфанилбензимидазола, 2-пренилсульфанилбензимидазола, *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазола и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оата] с выходами 21–70 %. Строение синтезированных соединений подробно исследовано и доказано методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, выявлены общие закономерности и специфические особенности спектров целевых соединений.

Список источников

1. Zhang C., Wang X., Chen S. et al. High-elasticity foamed silicone rubber gaskets for energy vehicles and preparation method thereof: pat. CN121136452 A China; appl. 23.10.2025; publ. 16.12.2025. 14 p. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/097988187/publication/CN121136452A?q=CN121136452A>
2. Mall R., Kaur M., Singh V. // Asian J. Chem. 2025. V. 37, No. 2. P. 331. DOI: 10.14233/ajchem.2025.33029
3. Yu Y., Chen L., Pang P. et al. Preparation of anticorrosive coating with self-lubricating, biometric, and multi-component alloy for corrosion protection of nanomotors: pat. CN121362511 A China; appl. 21.11.2025; publ. 20.01.2026. 8 p. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/098419889/publication/CN121362511A?q=CN121362511A>
4. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
5. Alimardan Z., Kashfi K., Abbasi M. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2026. V. 130. 130401. DOI: 10.1016/j.bmcl.2025.130401
6. Hamdan I.A.A., Tomma J.H. // Russ. J. Gen. Chem. 2025. V. 95, No. 11. P. 3228. DOI: 10.1134/s1070363225602984
7. Faraji L., Shahkarami S., Nadri H. et al. // J. Chem. Res. 2017. V. 41, No. 1. P. 30. DOI: 10.3184/174751917X148362316-70980
8. Anand A., Kulkarni M.V., Joshi S.D. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26, No. 19. P. 4709. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.08.045
9. Yadav G., Ganguly S. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 419. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.11.053
10. Ряскина Е.В., Воронин М.В., Середенин С.Б. // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46, № 6. С. 12. EDN: TMRBOV
11. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2025. 1216 с.
12. Il'inykh E.S., Kim D.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 47, No. 5. P. 636. DOI: 10.1007/s10593-011-0809-x
13. Il'inykh E.S., Kim D.G., Kodess M.I. et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 149. P. 24. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.01.025
14. Il'inykh E.S., Kim D.G., Valova M.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89, No. 12. P. 2571. DOI: 10.1134/S1070363219120375

15. Ильиных Е.С., Игнатьева И.Ю. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 139. DOI: 10.14529/chem230307
16. Ильиных Е.С., Васильева А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 169. DOI: 10.14529/chem250210
17. P'inykh E.S., Korchuk D.S., Gaviko V.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2026. V. 96. 57. DOI: 10.1134/S1070363225606866
18. Рамазанова П.А., Маллаев А.Р., Магомедов К.Г. и др. // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. 2010. № 4(13). С. 12. EDN: NXALRF
19. P'inykh E.S., Kim D.G. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. V. 7, No. 3. P. 19. EDN: UATWBR
20. Потапов В.А., Малинович Д.А., Амосова С.В. // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-3. С. 735. EDN: PUKOYV
21. Ильиных Е.С., Ким Д.Г. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem230109
22. Cruz-Gonzalez D.Y., González-Olvera R., Negrón-Silva G.E. et al. // Synthesis. 2014. V. 46, No. 9. P. 1217. DOI: 10.1055/s-0033-1340863
23. Shvaika O.P., Korotkikh N.I., Aslanov A.F. // Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR, Ser. B. 1991. No. 4. P. 112.
24. Zheng L., Mei W., Zou X. et al. // J. Org. Chem. 2023. V. 88, No. 1. P. 272. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02297
25. Масс-спектрометрия органических соединений / под ред. Н.С. Вульфсона, В.Г. Заикина, А.И. Микой. М.: Химия, 1986. 311 с.
26. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
27. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
28. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 465 с.

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

Самойлова Дарья Олеговна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: inform304-20@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 28 марта 2026 г.
The article was submitted 28 March 2026.*

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭФИРОВ АЗЕЛАИНОВОЙ И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТ НА РЕОЛОГИЮ И ТЕРМОДИНАМИКУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПВХ

И.Н. Вихарева✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ vikharevain@susu.ru

Аннотация. Поливинилхлорид (ПВХ) остается одним из наиболее востребованных полимеров. Ключевую роль в придании ПВХ необходимой гибкости, эластичности и технологичности при переработке играют пластификаторы. В связи с этим актуальной задачей является разработка и внедрение безопасных альтернативных пластификаторов. Исследование и оптимизация влияния структуры новых пластификаторов на реологические и структурно-вязкостные свойства расплавов ПВХ критически важны для создания экологичных, высокотехнологичных композиций с заданными эксплуатационными характеристиками и улучшенными параметрами переработки. В работе представлен синтез и реологическая оценка симметричных эфиров азелаиновой и себаценовой кислот и оксиэтилированного бутанола и фенола в качестве пластификаторов ПВХ. Установлено, что эфиры дибутоксиэтилazelainat, дибутоксиэтилsebacinat, дифеноксиэтилazelainat, дифеноксиэтилsebacinat обеспечивают более высокий показатель текучести расплава (ПТР) по сравнению с промышленным диоктилфталатом (ДОФ). Наибольшую эффективность продемонстрировал ДБЭС. Ключевое влияние на реологию оказывает структура пластификатора: удлинение цепи дикарбоновой кислоты и использование линейного алкильного фрагмента (бутил) вместо объемного ароматического (феноксил) значительно повышают ПТР за счет лучшей гибкости молекул. Термодинамический анализ вязкого течения выявил доминирование энтальпийного барьера (ΔH) в энергии активации ($E_a \approx \Delta H$), связанного с преодолением диполь-дипольных взаимодействий ПВХ. Наблюдаемый максимум ΔH при ~ 165 °C объясняется сменой молекулярного механизма течения: от локального движения сегментов к кооперативной перестройке с разрушением временных структур (запутанности, кластеры пластификатора) в промежуточном диапазоне, требующей больших энергозатрат. Результаты подтверждают перспективность ДБЭС и ДБЭАз как высокоэффективных пластификаторов ПВХ, сочетающих улучшенную перерабатываемость и экологическую безопасность.

Ключевые слова: поливинилхлорид; пластификатор; азелаинат; себацинат; реология; расплав; вязкое течение; энергия активации, энтропия

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. Влияние молекулярной структуры эфиров азелаиновой и себаценовой кислот на реологию и термодинамику вязкого течения расплавов ПВХ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 136–149. DOI: 10.14529/chem260212

INFLUENCE OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF AZELAIC AND SEBACIC ACID ESTERS ON RHEOLOGY AND THERMODYNAMICS OF VISCOUS FLOW OF PVC MELTS

I.N. Vikhareva✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ vikharevain@susu.ru

Abstract. Polyvinyl chloride (PVC) remains one of the most sought-after polymers. Plasticizers play a key role in making PVC flexible, elastic, and processable during processing. In this regard, the development and implementation of safe alternative plasticizers is an urgent task. Research and optimization of the effect of the structure of new plasticizers on the rheological and structural-viscous properties of PVC melts are critically important for creating environmentally friendly, high-tech compositions with specified performance characteristics and improved processing parameters. The paper presents the synthesis and rheological evaluation of symmetric esters of azelaic and sebacic acids and ethoxylated butanol and phenol as PVC plasticizers. Esters dibutoxyethylazelate, dibutoxyethylsebacate, diphenoxyethylazelate, and diphenoxyethylsebacate have been found to provide a higher melt flow rate (MFI) compared with industrial dioctyl phthalate (DOP). DBES demonstrated the greatest efficiency. The structure of the plasticizer has a key influence on rheology: the lengthening of the dicarboxylic acid chain and the use of a linear alkyl fragment (butyl) instead of a volumetric aromatic one (phenoxy) significantly increase the MFI due to better flexibility of the molecules. Thermodynamic analysis of the viscous flow revealed the dominance of the enthalpy barrier (ΔH) in the activation energy ($E_a \approx \Delta H$) associated with overcoming the dipole-dipole interactions of PVC. The observed maximum ΔH at ~ 165 °C is explained by a change in the molecular mechanism of the flow: from the local movement of segments to a cooperative restructuring with the destruction of temporary structures (entanglements, plasticizer clusters) in the intermediate range, requiring high energy consumption. The results confirm the prospects of DBES and DBEAz as highly effective PVC plasticizers combining improved workability and environmental safety.

Keywords: polyvinyl chloride, Plasticizer, azelate, sebacate, rheology, melt, viscous flow, activation energy, entropy

Acknowledgments: This 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. Influence of the molecular structure of azelaic and sebacic acid esters on rheology and thermodynamics of viscous flow of PVC melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):136–149. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260212

Введение

Пластификаторы представляют собой одну из важнейших групп добавок, критически определяющих технологичность переработки, гибкость и долговечность изделий из поливинилхлорида (ПВХ) – одного из самых востребованных синтетических полимеров. Способность регулировать механические и эксплуатационные свойства делает ПВХ-композиции незаменимыми в строительстве, производстве кабелей, медицинских изделий и упаковки [1–4]. На протяжении десятилетий классическими пластификаторами ПВХ оставались эфиры фталевой кислоты (фталаты), благодаря их высокой совместимости с полимером и комплексному набору характеристик. Однако доказанная токсичность фталатов, их склонность к миграции из материала и накоплению в окружающей среде, а также потенциальная опасность для здоровья человека привели к ужесточению глобальных нормативных требований (REACH, RoHS и др.) и активному поиску безопасных альтернатив [5–6].

Вследствие указанных причин, основное внимание было направлено на создание и применение эффективных пластификаторов, обладающих низкой токсичностью, устойчивостью к миграции и биоразлагаемостью. Эфиры дикарбоновых кислот занимают лидирующие позиции в качестве перспективной замены фталатам. Их преимущества включают: высокую совместимость с ПВХ, низкую летучесть, отличные пластифицирующие свойства, включая низкие температу-

ры [7]). Помимо перечисленного для эфиров адипиновой кислоты присущ улучшенный экологический профиль, что обеспечивает сниженный риск для здоровья и окружающей среды как в процессе эксплуатации изделий, так и на этапе утилизации. Немаловажным положительным аспектом их использования является сохранение прозрачности и устойчивости к экстракции жидкостями без существенного ущерба прочности материала [8–9]. В настоящее время широко используются такие дикарбоксилаты, как ди(2-этилгексил) адипат (DEHA), ди-н-бутил адипат (DBA), ди(бутоксиэтил) адипат. Они нашли применение в критически важных областях: пищевая упаковка (пленки, крышки), медицинские изделия (трубки, пленки для инфузий, перчатки), мягкие пленки (для сельского хозяйства, интерьерные решения).

Особый интерес представляют алкоксилированные эфиры, которые обладают дополнительной биоразлагаемостью, обеспечивая ускоренное разложение изделий после использования в естественных условиях [10]. Разработка таких пластификаторов, сочетающих высокую функциональность в период эксплуатации с быстрой деградацией при утилизации, является ключевым трендом, способствующим решению глобальных проблем пластикового загрязнения и созданию материалов с улучшенным жизненным циклом.

Несмотря на преимущества, широкое внедрение эфиров дикарбоновых кислот требует решения ряда ключевых научно-практических задач. Критически важным является управление реологическими характеристиками пластифицированных ПВХ-композиций, поскольку реология играет ключевую роль в их разработке и применении [11–12]. Реологические свойства определяют поведение материала при различных методах переработки, включая экструзию, литье под давлением и каландрирование; его технологичность, а именно вязкость расплава, эффективность диспергирования добавок и однородность смеси; качество конечного изделия, особенно в части минимизации внутренних напряжений, растрескивания и неравномерности структуры [13–14]; а также распределение самого пластификатора в ПВХ-матрице, предотвращающее его агрегацию.

Реологические представления составляют основу расчетов при проектировании оборудования для переработки пластмасс, а реологические модели и уравнения состояния используются в инженерных оценках работоспособности полимерных материалов и композитов в конструкциях. При реологических испытаниях термопластичных материалов ключевым измерением является текучесть расплава, предоставляющая важную информацию о поведении полимера в технологических процессах.

Таким образом, развитие пластификаторов на основе дикарбоновых кислот отражает основные тренды в материаловедении, которые включают переход к экологически безопасным альтернативам токсичным добавкам и создание нового поколения универсальных ПВХ-композиций с заданным комплексом свойств и минимальным экологическим следом. В статье рассматривается влияние эфиров азелаиновой и себаценовой кислот и оксиэтилированных бутанола и фенола на реологическое поведение композиций ПВХ, установление взаимосвязи между химической структурой эфиров, особенностями их взаимодействия с макромолекулами ПВХ, результирующим реологическим поведением материала в процессах переработки.

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 (ТБЛС) производится компанией Vaerlocher GmbH (Ingolstadt, Германия). Внешний вид: порошок, содержание свинца (%) – 89; pH –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 $^{\circ}\text{C}$. Феноксизтанол представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% не менее) 99,5; плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$ (г/см³, в пределах) 1,105–1,110; массовая доля воды (% не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксус-

ную кислоту, %, не более 0,005. Азелаиновая кислота: белый кристаллический порошок. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,5; температура плавления – 106,5 °С. Себациновая кислота: белый кристаллический порошок. Массовая доля основного вещества (% , не менее) – 99,7; температура плавления – 134,7 °С. Бутоксизтанол представляет собой бесцветную полупрозрачную жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20°С (г/см³, в пределах) 0,900–0,904; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислоты (в пересчете на уксусную кислоту, %, не более) составляет 0,005; температура кипения (°С, в пределах) 169–172.

Синтез эфиров

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. Синтез проводят до выделения расчетного количества воды, затем реакционный сосуд охлаждают. Этерификат 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 эфиров. Соотношение компонентов в смеси составляло 5 масс. ч. ДОФ на 1 масс. ч. эфира.

Методы

Показатель текучести расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластометре ИИРТ-АМ. Значение ПТР соответствует массе полимерной композиции в граммах, вытекающей из капилляра (длина капилляра 0,008 м, диаметр 0,00209 м) устройства за 10 минут при определенной температуре и давлении. Диаметр поршня – 0,00948 м. ПТР композиций измеряли в диапазоне температур 160–175 °С при нагрузке 49 Н. В нагретое до заданной температуры устройство добавляли 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции, выдерживали под давлением в течение 5 минут, затем открывали капилляр. 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 формуле

$$PTR_{T,P} = m \cdot 600 / t, \quad (1)$$

где *T* – температура испытания, °С; *P* – приложенная нагрузка, Н (кгс); *m* – средняя масса пресованных сегментов, г; *t* – интервал времени между двумя последовательными отрезками сегментов, с.

Результаты

В более ранних работах описано получение и исследование характеристик эфиров оксиэтилированных спиртов [7, 11]. Вкратце, дибутоксидилазелаинат (ДБЭАз), дибутоксидилсебацинат (ДБЭС), дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз), дифеноксидилсебацинат (ДФЭС) были получены путем этерификации соответствующей кислоты в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты. Выход диэфиров превышает 86 %. Целевые бутоксиэфиры представляют собой маслянистые жидкости, феноксиэфиры – твердые сыпучие продукты бледно-желтого оттенка. Синтезированные соединения характеризуются критически важными для использования в ПВХ-композициях 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.

Исследовано влияние структуры, физико-химических характеристик синтезированных пластификаторов, их термодинамической совместимости с ПВХ на комплекс реологических свойств расплавов ПВХ при частичной замене ДОФ. В качестве образца сравнения использовали ПВХ-композиции с промышленным аналогом ДОФ. Зависимости показателя текучести расплавов ПВХ композиции от температуры исследованы для композиций следующего состава (масс. ч.): ПВХ – 100; пластификатор – 100; ТОСС – 1. Состав пластификатора, масс. ч.: ДОФ – 83,3; эфир – 16,7 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний ПВХ композиций

Пластификатор	ПТР (Т = 160 °С), г/10мин	ПТР (Т = 165 °С), г/10мин	ПТР (Т = 170 °С), г/10мин	ПТР (Т = 175 °С), г/10мин
Дибутоксидилазелаинат (ДБЭАз)	0,6	2,4	10,5	25,4
Дибутоксидилсебацинат (ДБЭС)	1,2	2,7	12,3	28,6
Дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз)	0,4	1,6	5,8	15,0
Дифеноксидилсебацинат (ДФЭС)	0,6	2,0	7,2	18,6
ДОФ	0,4	1,1	9,4	18,1

Результаты испытаний реологических свойств ПВХ-композиций показали, что для всех исследованных компаундов наблюдается ожидаемое значительное увеличение индекса текучести расплава (ПТР) с ростом температуры от 160 до 175 °С, что свидетельствует о снижении вязкости расплава и улучшении текучести материала при нагреве.

Дибутиллоксиэтилсебацинат (ДБЭС) в составе ПВХ-композиций обеспечивает наибольшие значения ПТР во всем исследованном температурном диапазоне, что указывает на его наибольшую эффективность в снижении вязкости расплава ПВХ и улучшении перерабатываемости среди протестированных соединений, особенно при высоких температурах (175 °С). Несколько уступает в эффективности пластифицирующего действия дибутиллоксиэтилазелаинат (ДБЭАз).

Дифеноксидилсебацинат (ДФЭС) и дифеноксидилазелаинат (ДФЭАз) – эфиры, содержащие феноксильный фрагмент, по сравнению с бутоксиальными аналогами значительно снижают значения ПТР.

Сравнение параметров ПТР разработанных компаундов и базовой ПВХ-композиции с промышленным пластификатором ДОФ показало, что при низких температурах переработки (160 и 165 °С) текучесть компаундов с новыми пластификаторами незначительно выше. С увеличением температуры композиции, содержащие феноксиэфиры, проявляют текучесть аналогичную базовой композиции.

На основании полученных результатов реологических испытаний рассчитаны значения эффективной вязкости расплавов ПВХ композиций при постоянном напряжении сдвига $\tau_{сдв} = 45472$ Па (табл. 2).

Таблица 2

Эффективная вязкость расплавов ПВХ-композиций, содержащих симметричные эфиры

Пластификатор	η , Па·с			
	$T = 160\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 165\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 170\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 175\text{ }^\circ\text{C}$
Дибутоксиэтилазелаинат (ДБЭАз)	82,75	20,69	4,73	1,95
Дибутоксиэтилсебацинат (ДБЭС)	41,08	18,26	4,01	1,72
Дифеноксиэтилазелаинат (ДФЭАз)	132,78	33,19	9,16	3,54
Дифеноксиэтилсебацинат (ДФЭС)	87,74	26,32	7,31	2,83
ДОФ	127,70	46,44	5,43	2,82

Напряжение сдвига $\tau_{\text{сдв}}$ (Па) определяли по формуле

$$\tau_{\text{сдв}} = \frac{P \cdot r}{2\pi \cdot R^2 \cdot l}, \quad (2)$$

где P – нагрузка на поршень, Н; R – радиус поршня, м; r – радиус капилляра, м; l – длина капилляра, м.

Скорость сдвига γ (с^{-1}) оценивали по формуле

$$\gamma = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3}, \quad (3)$$

где Q – расход полимерной жидкости ($\text{м}^3/\text{с}$), вычисленный по формуле

$$Q = \frac{\pi \cdot \tau \cdot R^3}{600 \cdot \rho}, \quad (4)$$

где ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Эффективную вязкость (Па·с) рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}, \quad (5)$$

где τ – напряжение сдвига.

Расплавы ПВХ с добавлением изучаемых эфиров обладают неньютоновским типом течения, что подтверждается нелинейностью их реологических кривых течения (рис. 1).

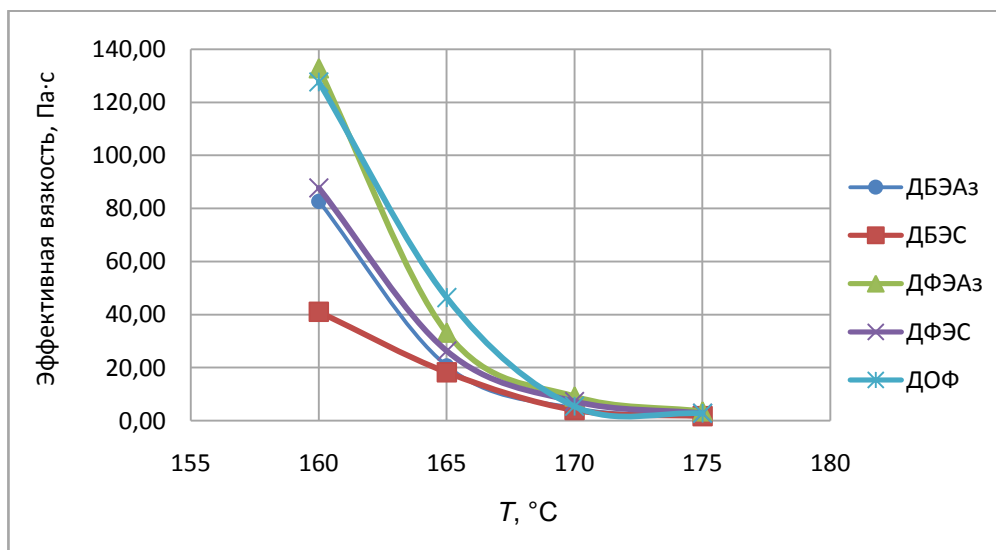


Рис. 1. Влияние температуры на эффективную вязкость расплавов ПВХ-композиций

Линеаризация зависимости вязкости от температуры в координатах « $\ln \eta - 1000/T$ » представляет собой фундаментальный реологический подход для анализа термореологической сложности полимерных расплавов и позволяет оптимизировать состав ПВХ-композиций для конкретных технологических процессов, требующих определенной вязкости расплава при рабочей температуре, а также прогнозировать их поведение при переработке. Для всех исследуемых ПВХ композиций построены зависимости логарифма эффективной вязкости от обратной температуры (рис. 2).

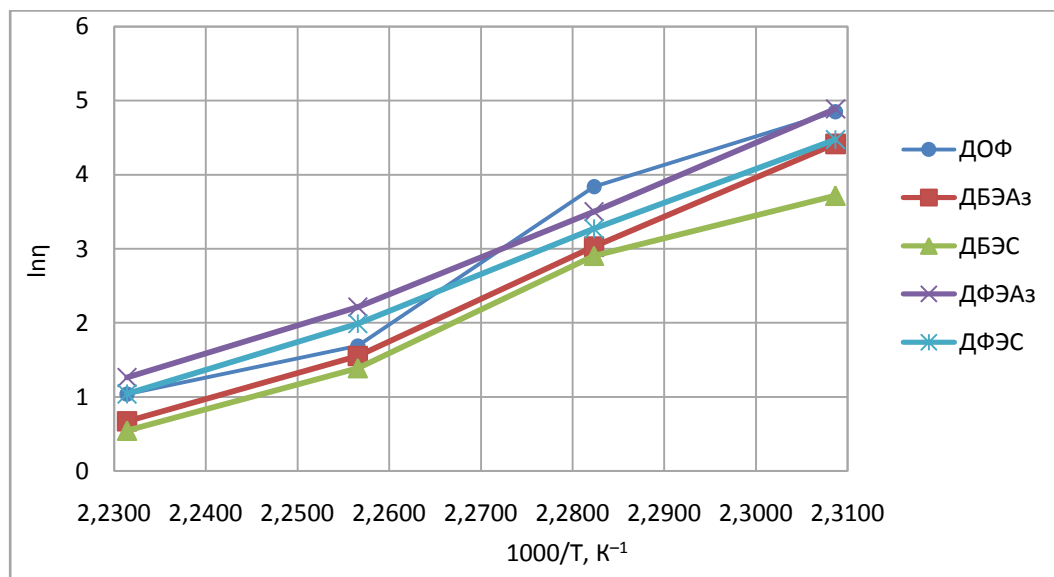


Рис. 2. Зависимости логарифма эффективной вязкости расплавов ПВХ-композиций от обратной температуры

Полученные графики зависимости (см. рис. 2) позволяют сравнить текучесть ПВХ с различными пластификаторами в диапазоне температур 160–175 °С. Кривая, характеризующая ПВХ с содержанием ДОФ, имеет вид ломаной, что указывает на изменение механизма течения, вероятно, связанного с переходом от вязкого течения к течению с разрушением структуры. Аналогичное поведение расплава в исследуемом диапазоне свойственно для ПВХ-композиций с содержанием ДБЭС и менее выразительное с содержанием ДБЭАз. Графики зависимости для ПВХ-композиций с содержанием феноксиэфиров практически прямые.

Наиболее высокой вязкостью во всем интервале обладают ПВХ-композиции с ДФЭАз, наименее – с ДБЭС. Для последней кривой свойственно изменение угла наклона и наличие изломов, что указывает на изменение механизма течения. Композиции с более крутыми наклонами проявляют более высокую чувствительность к изменению температуры, их вязкость повышается более интенсивно при охлаждении. ПВХ-композиции с исследуемыми пластификаторами в изученном диапазоне температур характеризуются меньшей чувствительностью к изменению температуры, чем промышленный ДОФ. ДБЭС наиболее интенсивно снижает вязкость ПВХ-композиции. Напротив, ДФЭАз обеспечивает наименьшее снижение вязкости ПВХ-расплава. Для области высоких температур, далёких от температуры стеклования полимера, выполняется экспоненциальная зависимость вязкости от температуры, характеризующая энергией активации вязкого течения:

$$\eta = A \cdot \exp(E_a / (R \cdot T)), \quad (6)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения; A – предэкспоненциальный множитель – константа, связанная с характеристиками материала при бесконечно высокой температуре, Па·с; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль · К); T – термодинамическая температура, К.

Экспоненциальное снижение энергии активации вязкого течения (E_a) с ростом температуры для всех композиций означает, что при повышении температуры уменьшается энергетический барьер, необходимый для перемещения расплава [15–21]. С ростом температуры средняя кинетическая энергия молекул возрастает, что позволяет большему числу частиц преодолевать энергетический барьер для вязкого течения и приводит к экспоненциальному уменьшению вязкости по закону Аррениуса. При повышении температуры разрушаются водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и другие структурные элементы. Например, в полимерных расплавах уменьшение (E_a) связано с разукрупнением комплексов и снижением упорядоченности. В результате система становится менее структурированной, что снижает энтропийный вклад в энергию активации. Это характерно для жидкостей с высокой степенью структурной организации, таких как полимерные растворы.

Таким образом, экспоненциальное снижение энергии активации вязкого течения при повышении температуры отражает фундаментальные изменения в молекулярной подвижности и структурной организации жидкостей.

Уравнение Аррениуса (6) широко применяется для моделирования вязкости полимеров в процессе их вязкого течения, например, при экструзии, литье под давлением, каландрировании. Преобразование уравнения (6) приводит к следующей формуле:

$$\ln \eta = \ln A + (E_a / (R \cdot T)). \quad (7)$$

Угол наклона прямой отражает величину энергии активации (E_a), представляющей собой энергетический барьер. Этот барьер необходимо преодолеть молекулам (или сегментам макромолекул в случае полимеров) для возникновения необратимого течения (сдвига). Для описания течения жидкостей, в особенности структурированных (таких как полимерные расплавы), эффективно применяется теория скоростных процессов Эйринга. Согласно ей, течение – это процесс «перескока» молекул или сегментов полимеров из одного положения равновесия в соседнее через этот барьер. Как теория столкновений, так и теория переходного состояния Эйринга, трактуют такой перескок как преодоление разницы в свободной энергии Гиббса (ΔG) между исходным состоянием и переходным состоянием (активированным комплексом):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G/RT} = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT}, \quad (8)$$

где κ – коэффициент передачи; k_B – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К; T – термодинамическая температура, К; h – постоянная Планка, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ΔG – энергия Гиббса активации вязкого течения, Дж/моль; ΔH – энтальпия активации вязкого течения, Дж/моль; ΔS – энтропия активации вязкого течения, Дж/(моль·К).

Величина, обратная вязкости ($1/\eta$), характеризует скорость течения и коррелирует со скоростью перескоков сегментов. Уравнение (8), будучи сопоставленным с уравнением Аррениуса (6), определяет, что параметр E_a в последнем представляет собой энтальпийную составляющую барьера ($E_a \equiv \Delta H$), а предэкспоненциальный множитель A содержит энтропийный вклад: $A \propto \exp(-\Delta S/R)$. Для полимеров характерна зависимость вязкости от константы скорости перескока: $\eta \propto (1/k)$. Получаем уравнение

$$\eta = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (9)$$

Это уравнение можно выразить следующим образом

$$A \cdot e^{\Delta H/RT} = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (10)$$

Упрощая уравнение (10), получаем

$$A = \frac{h}{\kappa k_B T} \cdot e^{-\Delta S/R}. \quad (11)$$

Логарифмируя выражение, получаем

$$\ln A = \ln \frac{h}{\kappa k_B T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (12)$$

График зависимости « $\ln \eta - 1000/T$ » для полимеров дает прямую линию с наклоном $-E_a/R$ и с отсекателем $\ln A$.

Теория переходных состояний требует значения коэффициента передачи κ . Величину κ принимают за единицу. Предполагают, что в условиях вязкого течения при действии сдвиговой нагрузки молекулы или сегменты полимера не возвращаются в исходное состояние. Из уравнения (12) рассчитывают значение энтропии вязкого течения

$$\Delta S = R(\ln(\frac{h}{\kappa k_B T}) - \ln A). \quad (13)$$

В современной реологии полимеров уравнения Аррениуса и Эйринга являются наиболее удобными и широко применяемыми для моделирования вязкого течения выше T_g . Для ПВХ-расплавов формально эмпирическая энергия активации Аррениуса (E_a) имеет четкую физическую интерпретацию: величина практически равна энтальпийному барьеру течения ΔH в модели переходного состояния Эйринга. Равенство $E_a \approx \Delta H$ объясняется следующими причинами: движение цепей ПВХ лимитируется энтальпийно-контролируемым процессом разрыва межмолекулярных взаимодействий; температурная зависимость вязкости ПВХ в основном определяется экспонен-

циальным членом $\exp(\Delta H/RT)$; наклон графика Аррениуса дает экспериментальное значение E_a , идентичное ΔH . Таким образом, как в фундаментальных исследованиях, так и в инженерных расчетах процессов переработки ПВХ, энергию активации вязкого течения E_a отождествляют с энтальпийным барьером, который необходимо преодолеть сегментам полимерной цепи для осуществления течения.

На основании уравнений (6)–(13) для каждого температурного интервала переработки на кривых зависимости рассчитаны термодинамические критерии вязкого течения ПВХ-композиций с использованием разработанных эфиров и базовых ПВХ-композиций при постоянном напряжении сдвига. Полученные значения параметров приведены в табл. 3.

Таблице 3

Термодинамические параметры вязкого течения пластифицированного ПВХ при постоянном напряжении сдвига

Параметр	Пластификатор				
	ДБЭАз	ДБЭС	ДФЭАз	ДФЭС	ДОФ
160 °C					
ΔH , кДж/моль	434,6	263,7	479,4	424,3	319,2
ΔS , Дж/ моль	720,2	321,6	787,5	867,5	448,7
ΔG , кДж/ моль	122,2	124,2	137,0	48,5	124,8
165 °C					
ΔH , кДж/ моль	471,8	501,8	452,0	466,7	692,7
ΔS , Дж/ моль	807,0	868,3	732,8	756,6	1300,9
ΔG , кДж/ моль	118,6	122,9	132,8	136,5	122,7
170 °C					
ΔH , кДж/ моль	291,8	289,4	342,4	353,6	216,4
ΔS , Дж/ моль	397,3	379,5	479,4	502,1	226,2
ΔG , кДж/ моль	114,9	118,4	129,4	133,0	116,2

Исследование параметров активации вязкого течения (энтальпия ΔH , энтропия ΔS , энергия Гиббса ΔG) выявило различные эффекты синтезированных эфиров на молекулярно-кинетические аспекты течения ПВХ-композиций.

На рис. 3 отражены закономерности изменения энергии активации течения ПВХ расплавов с содержанием эфиров ДБЭАз, ДФЭАз, ДБЭС и ДФЭС в сравнении с базовой ПВХ-композицией с пластификатором ДОФ.

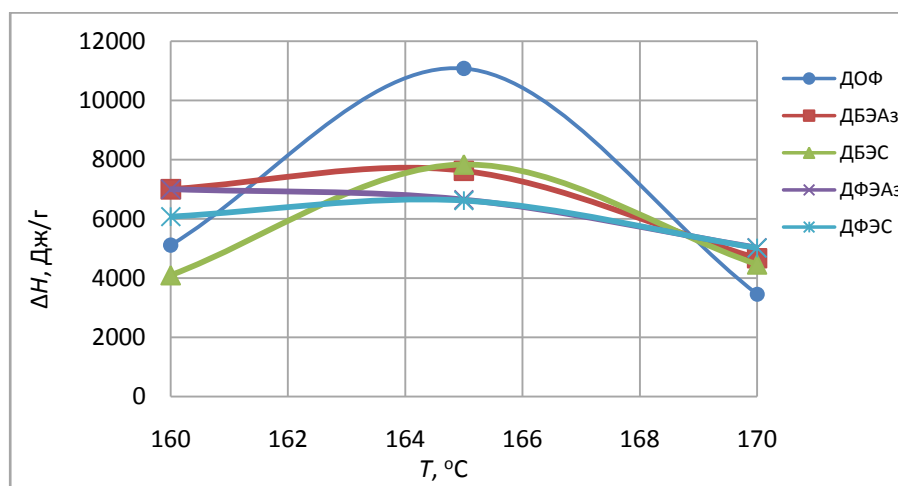


Рис. 3. Изменение энергии активации вязкого течения расплавов ПВХ от температуры

Анализ формы кривых зависимости позволяет установить реологическое поведение всех исследуемых ПВХ-композиций в условиях вязкого течения. Характерной особенностью является наличие максимума на кривых зависимости энергии активации вязкого течения (ΔH) от темпера-

туры, что отражает изменение молекулярного механизма течения пластифицированного ПВХ в исследуемых условиях вязкого течения. Наиболее максимальный экстремум соответствует ПВХ, пластифицированному ДОФ. При низкой температуре вязкое течение в основном обусловлено локальными перескоками сегментов полимерных цепей внутри их «трубок» (рептакционное движение), а энергетический барьер (ΔH) связан с локальным растяжением связей и преодолением ближнего порядка.

В области промежуточных температур (165 °С) система приближается к области более интенсивного размягчения или началу плато течения. Здесь для активации течения требуется не только локальное движение сегментов, но и кооперативная перестройка более крупных участков цепей или даже временное разрушение слабых физических узлов сетки (цепочки пластификатора, остаточные кристаллиты, запутанности). Кооперативное движение требует одновременного преодоления большего числа межмолекулярных взаимодействий, что приводит к повышению энтальпийного барьера (ΔH). Одновременно возрастает и энтропийный вклад (ΔS), так как переходное состояние при таком кооперативном движении менее упорядочено.

При дальнейшем повышении температуры (170 °С) тепловой энергии достаточно для эффективного разрыва временных связей и значительного увеличения свободного объема. Движение цепей становится более независимым и жидко-подобным. Энергетический барьер (ΔH) снова снижается, так как для активации элементарного акта течения требуется меньше кооперативных усилий, а тепловая энергия легко преодолевает оставшиеся локальные барьеры. Энтропийный барьер (ΔS) также снижается, так как разупорядоченность системы в целом выше, и переходное состояние не требует столь значительной дополнительной дезорганизации.

Обсуждение результатов

На практике достаточно надежным и широко распространенным методом оценки технологичности служит определение показателя текучести расплава (ПТР). Этот показатель позволяет установить температурный интервал переработки полимерной композиции, обеспечить необходимые условия для ее осуществления [22–24] и определить основной технологический способ ее переработки.

Первичная оценка полимера или композиции начинается с определения границ области текучего состояния, за которой следует исследование реологических характеристик в пределах этого состояния. Расплавы термопластов проявляют свойства упруговязких тел и ведут себя как аномально вязкие (неньютоновские) жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона; их вязкость не является постоянной величиной, а существенно зависит от скорости деформации, температуры, давления и других факторов [25].

Поведение материалов в условиях напряженного состояния характеризуется реологическими или структурно-механическими свойствами, которые описывают связь между приложенными напряжениями и возникающей деформацией или скоростью ее изменения [26–27]. Эти свойства, проявляющиеся при механическом воздействии, определяются составом материала, его внутренним строением, характером взаимодействия между составляющими его частицами или молекулами, а также их физико-химическим состоянием, то есть типом формирующейся структуры [28–29].

В связи с этим исследовано влияние химического строения и термодинамической совместимости эфиров дибутоксиэтилазелаинат, дибутоксиэтилсебаценоат, дифеноксиэтилазелаинат, дифеноксиэтилсебаценоат на реологию расплавов ПВХ.

Для всех ПВХ-композиций с исследуемыми пластификаторами наблюдается экспоненциальный рост ПТР в интервале 160–175 °С, что типично для полимерных расплавов и связано с терморазжижением. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию цепей ПВХ и молекул пластификатора, приводит к увеличению свободного объема системы, способствует снижению энергии активации вязкого течения. В результате наблюдается значительное снижение вязкости расплава и рост ПТР.

Данные ПТР (индекса текучести расплава) демонстрируют существенное влияние химической структуры пластификатора и температуры на текучесть ПВХ-композиций, что напрямую связано с их термодинамической совместимостью и пластифицирующей эффективностью. При температуре ≥ 165 °С все синтезированные пластификаторы (ДБЭАз, ДБЭС, ДФЭАз, ДФЭС) обеспечивают более высокий ПТР, чем промышленный ДОФ, что свидетельствует о более низ-

кой вязкости расплава и, соответственно, о лучшей технологической пригодности ПВХ-композиций для переработки. Эффективное проникновение молекул пластификатора между цепями ПВХ и сильное (в основном диполь-дипольное) взаимодействие их полярных групп (эфирных, карбонильных) с полярными группами ПВХ (-Cl) уменьшают межмолекулярные силы в полимере и увеличивают свободный объем. Это приводит к легкому течению расплава под нагрузкой при данных температурах. Снижение энергии активации течения для систем с этими пластификаторами подтверждает их эффективность.

Увеличение длины дикарбоновой кислоты (азилаиновая C9 – себаиновая C10) способствует повышению ПТР композиции при всех температурах независимо от структуры спиртовой группы. С точки зрения термодинамики увеличение длины алифатического «моста» между эфирными группами в молекуле пластификатора повышает гибкость молекулы, облегчая ее конформационную адаптацию между цепями ПВХ. Увеличение неполярной (гидрофобной) части молекулы улучшает взаимодействие с неполярными участками ПВХ и способствует лучшему «растворению» пластификатора в полимере, а также снижает плотность полярных групп. При этом уменьшается вероятность сильных межмолекулярных взаимодействий между самими пластификаторами, которые могли бы снизить их совместимость с ПВХ. Перечисленные факторы приводят к более эффективному пластифицирующему действию и более высокой текучести для себацинатов по сравнению с азелаинатами.

Пластификаторы на основе оксиэтилированного бутанола обеспечивают значительно более высокую текучесть расплава при всех температурах по сравнению с аналогами на основе феноксиэтанола. Объемное бензольное кольцо в пластификаторах создает значительный стерический эффект (пространственные затруднения), затрудняя проникновение молекулы пластификатора между цепями ПВХ и их эффективное разделение. Жесткость кольца фенольной группы снижает гибкость молекулы пластификатора по сравнению с линейным бутильным фрагментом. Хотя фенольная группа менее полярна, чем эфирный кислород, ее объемность и жесткость преобладают.

Фенильные группы способствуют π - π взаимодействиям между самими молекулами пластификатора и снижают их доступность для взаимодействия с ПВХ, ухудшая совместимость.

При 160 °C ПВХ-композиции с ДОФ и ПВХ-композиции с ДФЭАз или ДФЭС показывают схожий низкий ПТР. Использование ДБЭС или ДБЭАз в составе ПВХ компаундов способствует повышению текучести расплава.

При ≥ 165 °C все синтезированные эфиры более эффективно повышают ПТР в сравнении с ДОФ, причем ДБЭС демонстрирует наибольшее превосходство (почти в 1,6 раза выше при 175 °C). Это прямо указывает на более благоприятную термодинамику смешения разработанных симметричных эфиров (особенно ДБЭС) с ПВХ по сравнению с ДОФ в условиях переработки ($T > 160$ °C), что выражается в лучшей текучести расплава.

При построении графика Аррениуса $\ln(\eta)$ от $1000/T$ наклон прямой определяет энергию активации E_a . В рамках модели Эйринга для вязкого течения полимеров E_a соответствует энтальпии активации ΔH . Вклад энтропии активации ΔS включен в предэкспоненциальный множитель A уравнения Аррениуса. Значительно повышенные значения E_a (и ΔH) для ПВХ обусловлены необходимостью преодоления сильных диполь-дипольных взаимодействий между полярными группами C-Cl при движении цепей. Пластификаторы снижают E_a , ослабляя эти взаимодействия и тем самым уменьшая энтальпийный барьер ΔH элементарного акта перескока.

Уравнение Аррениуса является эмпирическим, а модель Эйринга дает ему физическую интерпретацию. Строгое равенство $E_a = \Delta H$ выполняется в модели Эйринга для вязкого течения полимеров при нулевой вязкости (η_0). В неньютоновской области (высокие скорости сдвига) кажущаяся E_a может снижаться, но ее связь с ΔH остается основной. Вклад ΔS (связанный с конформационными изменениями цепей) ненулевой, но для полярных полимеров типа ПВХ в типичных условиях переработки доминирует энтальпийная составляющая ΔH полного термодинамического барьера ΔG . Вязкое течение ПВХ, для которого характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, требует разрыва множества связей (диполь-дипольных, вандерваальсовых). Поэтому барьер ΔG определяется в основном ΔH , а не энтропийным членом $T\Delta S$. Хотя $\exp(-\Delta S/R)$ зависит от температуры, его зависимость слабее (логарифмическая), чем экспоненциальная зависимость $\exp(\Delta H/RT)$. Именно ΔH вносит основной вклад в сильную температурную зависимость вязкости, что и фиксируется параметром E_a [30–33].

Нелинейность графика $\ln(\eta)$ от $1/T$ указывает на изменение молекулярного механизма течения. Для ПВХ это характерно вблизи температур плавления кристаллитов или при структурных перестройках в расплаве. Анализ формы этой кривой служит важным диагностическим инструментом реологического поведения [34–35].

Таким образом, несмотря на малое количество (16,7 %) азелаинатов или себаценов в составе ПВХ компаундов данные добавки оказывают существенное влияние на структурные переходы, которое заключается в облегчении движения цепей. Максимум ΔH (см. рис. 3) соответствует температурной области, где пластифицированная система проходит через определенный структурный переход или где влияние пластификатора на разрыхление структуры и облегчение движения наиболее выражено и требует кооперативной перестройки. Разные пластификаторы (ДБЭАз, ДБЭС и т. д.) по-разному влияют на межмолекулярные взаимодействия и структуру системы, что отражается в различиях абсолютных значений параметров, но общая тенденция максимума ΔH наблюдается для всех.

Анализ термодинамических параметров вязкого течения пластифицированных композиций выявляет очевидную энтальпийно-энтропийную компенсацию: высоким значениям ΔH соответствуют высокие значения ΔS . Это характерно для процессов в конденсированных средах, где затрудненное движение (высокий ΔH) сопровождается большей дезорганизацией в переходном состоянии (высокий ΔS). Несмотря на эти изменения, энергия Гиббса активации (ΔG), определяющая скорость процесса ($k \propto \exp(-\Delta G/RT)$), монотонно снижается с ростом температуры. Это объясняется тем, что в уравнении Гиббса – Гельмгольца ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) рост температуры более активно увеличивает «выигрыш» от энтропийного члена ($-T\Delta S$), особенно в области максимума ΔS , что и приводит к снижению ΔG .

Влияние малых добавок азелаинатов (С9) и себаценов (С10) в смеси с ДОФ на реологию ПВХ объясняется синергетическим эффектом и молекулярными механизмами пластификации, несмотря на малое количество (16,7 %) эфира в смеси. Основными причинами влияния являются:

1. Локализация эфира в критических зонах – в областях с наибольшей жёсткостью ПВХ-матрицы (например, в зонах кристаллитов или сильных дипольных взаимодействий) способствует их разрыхлению и облегчению движения цепей.

2. Кооперативный эффект пластификаторов, эфиры раздвигают цепи ПВХ, снижая энергию активации вязкого течения для всего объёма. Даже малая добавка уменьшает барьер для кооперативных перестроек сегментов.

3. Термодинамическая синергия комбинации: ДОФ (высокая совместимость) и эфиры (гибкость) улучшают общую подвижность системы, с увеличением температуры ($T \geq 165$ °С) тепловая энергия усиливает эффект

Роль ДОФ в смеси заключается в базовой пластификации. ДОФ обеспечивает основное снижение межмолекулярных взаимодействий в ПВХ за счёт диполь-дипольных связей с группами –Cl, а также способствует увеличению свободного объёма между цепями ПВХ, облегчая внедрение молекул азелаинатов/себаценов в матрицу. Эфиры стабилизируют систему, предотвращая расслоение композиции и миграцию добавок, сохраняя однородность расплава.

Выводы

1. Установлена зависимость реологических свойств ПВХ от химической структуры пластификаторов. Эфиры с линейными структурами (ДБЭС, ДБЭАз) в составе ПВХ-композиций обеспечивают значительно более высокий показатель текучести расплава и снижение вязкости по сравнению с объёмными ароматическими аналогами (ДФЭС, ДФЭАз) и промышленным диоктилфталатом (ДОФ). Наибольшая эффективность пластифицирующего действия достигнута при использовании ДБЭС.

2. Выявлен механизм влияния длины цепи дикарбоновой кислоты в структуре эфира на реологию расплава ПВХ. Увеличение длины алифатического моста (от азелаиновой С9 к себаценовой С10) повышает гибкость молекулы пластификатора, улучшает его совместимость с ПВХ и снижает вязкость расплава за счёт уменьшения плотности полярных групп и усиления гидрофобных взаимодействий.

3. Обнаружено изменение молекулярного механизма течения расплавов ПВХ с содержанием исследуемых эфиров при ~ 165 °С. Максимум энтальпии активации (ΔH) в этой области тем-

ператур свидетельствует о переходе от локального движения сегментов ПВХ к кооперативной перестройке с разрушением временных структур (запутанностей, кластеров пластификатора). Это подтверждается нелинейностью зависимостей $\ln(\eta)$ от $1/T$.

4. Подтверждена энтальпийная природа энергетического барьера течения расплавов ПВХ с содержанием исследуемых эфиров. Для расплавов ПВХ выполняется соотношение $E_a \approx \Delta H$, что указывает на доминирование диполь-дипольных взаимодействий в процессе течения. Пластификаторы снижают энтальпийный барьер за счет ослабления межмолекулярных сил.

5. Доказана термодинамическая синергия пластифицирующего действия бинарных систем пластификаторов на основе ДОФ. Даже при малой доле (16,7 %) синтезированные эфиры в смеси с ДОФ значительно улучшают реологические свойства за счет локализации в критических зонах ПВХ-матрицы и кооперативного эффекта, снижающего энергию активации течения расплавов ПВХ.

6. Практическая значимость: разработанные пластификаторы (ДБЭС, ДБЭАз) сочетают высокую технологичность переработки, экологическую безопасность и улучшенные реологические характеристики, что делает их перспективными для создания ПВХ-композиций.

Список источников

1. Czogala J., Pankalla E., Turczyn R. // *Materials*. 2021. V. 14. № 4. P. 844. DOI: 10.3390/ma14040844.
2. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. // *Progress in Polymer Science*. 2013. V. 38. № 7. P. 1067–1088. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
3. Linde E., Gedde U.W. // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 101. P. 24–31. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.019.
4. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
5. Lee Y.M., Lee J.E., Choe W., Kim T., Lee J.Y., Kho Y., Choi K., Zoh K.D. // *Environment International*. 2019. V. 126. P. 635–643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.061.
6. Zhang Z.M., Zhang H.H., Zou Y.W., Yang G.P. // *Environmental Pollution*. 2018. V. 240. P. 235–247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056.
7. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 16. P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833.
8. Vikhareva I.N., Manojlović D. // *Applied Sciences*. 2024. V. 14. № 23. P. 10953. DOI: 10.3390/app142310953.
9. Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Manojlović D. // *Polymers*. 2024. V. 16. № 23. P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372.
10. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
11. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *ChemEngineering*. 2021. V. 5. № 4. P. 85. DOI: 10.3390/chemengineering5040085.
12. Alai R., Mestry S., Mohanty J.D., Mhaske S.T. // *Iranian Polymer Journal*. 2024. V. 33. № 2. P. 145–159. DOI: 10.1007/s13726-023-01242-0.
13. Najafi V., Abdollahi H. // *European Polymer Journal*. 2020. V. 128. P. 109620. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
14. Song T., Ren L., Jiang Y., Liu B., Wang Y., Wang Q., Zhang M. // *Journal of Polymer Research*. 2025. V. 32. № 3. P. 1–13. DOI: 10.1007/s10965-024-03998-1.
15. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2007. 928 p.
16. Chapman S., Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1970. 423 p.
17. Hildebrand J.H. *Viscosity and Diffusivity: A Predictive Treatment*. New York: John Wiley & Sons; 1977. 190 p.
18. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. // *The Journal of Chemical Physics*. 1972. V. 57. № 3. P. 1100–1102. DOI: 10.1063/1.1678363.

19. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill Book Company; 1987. 768 p.
20. Seeton C.J. // Tribology Letters. 2006. V. 22. № 1. P. 67–78. DOI: 10.1007/s11249-006-9071-2.
21. Viswanath D.S., Natarajan G. Data Book on the Viscosity of Liquids. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1989. 584 p.
22. Titow W.V. PVC Technology. New York: Elsevier Applied Science Publishers; 1984. 600 p.
23. Banerjee R., Ray S.S. // ACS Omega. 2023. V. 8. № 31. P. 27969–28001. DOI: 10.1021/acsomega.3c03310.
24. Rides M. Review of melt mass flow rate and melt volume flow rate measurements for polymer melts. National Physical Laboratory; 1999. Report CMMT(A)231.
25. Osswald T., Rudolph N. Polymer Rheology: Fundamentals and Applications. Munich: Hanser Publishers; 2015. 380 p.
26. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford: Oxford University Press; 1999. 663 p.
27. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd ed. New York: Wiley; 1980. 641 p.
28. Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. Rheology of Polymers: Physics, Chemistry, and Applications. Berlin: Springer; 2005. 480 p.
29. Smith W.R. Polymer Processing and Engineering. Berlin: Springer; 1990. 320 p.
30. Wales M. // Journal of Applied Polymer Science. 1971. V. 15. № 2. P. 293–307. DOI: 10.1002/app.1971.070150202.
31. Ojovan M.I., Louzguine-Luzgin D.V. // Materials. 2024. V. 17. № 6. P. 1261. DOI: 10.3390/ma17061261.
32. Honcová P., Košťál P., Včeláková M., Svoboda R., Sádovská G., Barták J., Málek J. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2024. V. 643. P. 123188. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123188.
33. Cui X., Luo Y., Yang Y., Tang P. // Macromolecules. 2025. V. 58. № 4. P. 1898–1911. DOI: 10.1021/acs.macromol.4c02349.
34. Hernandez J., Lascano S. // Iranian Polymer Journal. 2007. V. 16. № 11. P. 753–758.
35. Ricarte R.G., Shanbhag S. // Polymer Chemistry. 2024. V. 15. № 9. P. 815–846. DOI: 10.1039/D3PY01065A.

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 18 декабря 2025 г.
The article was submitted 18 December 2025.*

ВЛИЯНИЕ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ НА КИНЕТИКУ И ЕМКОСТЬ АДсорбЦИИ ПИКЛОРАМА НА УГЛЕРОДНЫХ СОрБЕНТАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

С.А. Булкин, Л.Р. Шарифуллина✉

Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия

✉ L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

Аннотация. Представлены результаты сравнительного исследования адсорбции стойкого хлорорганического гербицида пиклорама (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновой кислоты) на серии углеродных сорбентов с различными поверхностными свойствами. Целью работы являлось установление взаимосвязей между кислотно-основными характеристиками, текстурными параметрами сорбентов и их адсорбционной активностью, а также определение доминирующих механизмов сорбции. Объектами исследования служили четыре углеродных материала: активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (АУКО), мезопористый сорбент (МНУМ-2), активированный уголь из скорлупы макадамии (МО₈₀₀₋₆₀) и макропористый Сибунит. Определяли их удельную поверхность ($S_{БЭТ}$ от 420 до 1150 м²/г), пористость, точку нулевого заряда (pH_{pzc} от 4,80 до 8,50) и химический состав методами низкотемпературной адсорбции азота, потенциометрического титрования, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеноспектрального микрозондового анализа. Кинетику и равновесие адсорбции пиклорама изучали в статических условиях при начальных концентрациях 20–200 мг/л. Обнаружена обратная корреляция между временем достижения адсорбционного равновесия (t_e) и значением pH_{pzc} сорбента. Для основного сорбента МНУМ-2 ($pH_{pzc} = 8,50$) t_e составило 8 ч, тогда как для кислотного АУКО ($pH_{pzc} = 4,80$) – 200 ч. Это свидетельствует о доминирующей роли электростатических взаимодействий на кинетической стадии процесса. Равновесная адсорбционная емкость (q_e) не коррелирует напрямую с pH_{pzc} или $S_{БЭТ}$. Максимальную емкость (207 мг/г при $C_0 = 100$ мг/л) проявил АУКО, что объясняется преобладанием специфических взаимодействий (водородных связей и π - π -взаимодействия) между его кислотными поверхностными группами и функциональными фрагментами молекулы пиклорама. Для МНУМ-2 высокая емкость обусловлена синергетическим эффектом благоприятных электростатических взаимодействий и развитой поверхности. Сделан вывод, что поверхностная функциональность, оцениваемая через pH_{pzc} , является ключевым фактором, контролирующим кинетику адсорбции, в то время как равновесная емкость определяется синергией текстурных параметров и способности поверхности к специфическим взаимодействиям. Результаты позволяют предложить критерии для направленного выбора углеродных сорбентов: для быстрого удаления загрязнителя – материалы с высоким pH_{pzc} , для глубокой очистки – микропористые сорбенты с кислотной поверхностью.

Ключевые слова: активированный уголь, точка нулевого заряда, поверхностная функциональность, адсорбция, пиклорам, кинетика, адсорбционная емкость, механизм сорбции.

Благодарности. Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии и методом ИК-спектроскопии.

Для цитирования: Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р. Влияние точки нулевого заряда и поверхностной функциональности на кинетику и емкость адсорбции пиклорама на углеродных сорбентах различного происхождения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 150–160. DOI: 10.14529/chem260213

Original article

DOI: 10.14529/chem260213

THE EFFECT OF THE ZERO CHARGE POINT AND SURFACE FUNCTIONALITY ON THE KINETICS AND ADSORPTION CAPACITY OF PICLORAM ON CARBON SORBENTS OF VARIOUS ORIGINS

S.A. Bulkin, L.R. Sharifullina

Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki, Russia

✉ L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

Abstract. This paper presents the results of a comparative study of the adsorption of the persistent organochlorine herbicide picloram (4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid) on a series of carbon sorbents with different surface properties. The aim of the work was to establish the relationships between acid-base characteristics, textural parameters of sorbents and their adsorption activity, as well as to determine the dominant sorption mechanisms. Four carbon materials were used as research objects: activated carbon from coconut shell (AUCO), mesoporous sorbent (MNUM-2), activated carbon from macadamia shell (MO₈₀₀₋₆₀) and macroporous Sibunit. Their specific surface area (S_{BET} from 420 to 1150 m²/g), porous structure, zero charge point (pH_{pzc} from 4.80 to 8.50), and surface chemical composition were determined by low-temperature nitrogen adsorption, potentiometric titration, FTIR spectroscopy, and X-ray microprobe analysis. The kinetics and equilibrium of picloram adsorption were studied under static conditions at initial concentrations of 20–200 mg/l. It was found that the time to reach adsorption equilibrium (t_e) has an inverse correlation with the pH_{pzc} value of the sorbent. For the main sorbent MNUM-2 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.50$), the t_e was 8 hours, while for the acidic AUCO ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.80$) it was 200 hours. This indicates the dominant role of electrostatic interactions at the kinetic stage of the process. The equilibrium adsorption capacity (q_e) does not correlate directly with pH_{pzc} or S_{BET} . The maximum capacity (207 mg/g at $C_0 = 100$ mg/l) was shown by AUCO, which is explained by the predominance of specific interactions (hydrogen bonds and π - π -stacking) between its acidic surface groups and functional fragments of the picloram molecule. For MNUM-2, the high capacity is due to the synergy of favorable electrostatics and a developed surface. It is concluded that the surface functionality, assessed through pH_{pzc} , is a key factor controlling the kinetics of adsorption, while the equilibrium capacity is determined by the synergy of textural parameters and the ability of the surface to specific interactions. The results allow us to propose criteria for the targeted selection of carbon adsorbents: materials with high pH_{pzc} for rapid removal of pollutants, and microporous sorbents with an acidic surface for deep cleaning.

Keywords: activated carbon, zero charge point, surface functionality, adsorption, picloram, kinetics, adsorption capacity, sorption mechanism.

Acknowledgments. The authors would like to thank the Department of Structural Research of the Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences for examining the samples using electron microscopy and IR spectroscopy.

For citation: Bulkin S.A., Sharifullina L.R. The effect of the zero charge point and surface functionality on the kinetics and adsorption capacity of picloram on carbon sorbents of various origins. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):150–160. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260213

Введение

Загрязнение гидросферы стойкими органическими загрязнителями, к которым относятся хлорсодержащие гербициды, представляет собой одну из наиболее острых экологических проблем современности [1, 2]. Соединения этого класса, характеризующиеся высокой токсичностью, устойчивостью к биodeградации и способностью к биоаккумуляции, даже в следовых концентрациях оказывают негативное воздействие на здоровье человека и состояние окружающей среды. Пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота) является одним из представителей персистентных гербицидов, широко применяемых в сельском и лесном хозяйстве. Его миграция в поверхностные и грунтовые воды обуславливает необходимость разработки эффективных методов очистки [3]. Среди существующих технологий адсорбция на углеродных материалах, в первую очередь на активированных углях (АУ), остается одним из наиболее надежных,

экономичных и универсальных методов глубокой очистки воды от органических загрязнителей [4–6].

Эффективность углеродного сорбента в отношении конкретного загрязнителя традиционно связывают с его текстурными характеристиками: удельной поверхностью, объемом и распределением пор [7–9]. Однако накопленный экспериментальный материал свидетельствует, что для прогнозирования сорбционной способности, особенно в отношении полярных и ионизирующихся органических соединений, необходимо учитывать химические свойства поверхности адсорбента [10–12]. Ключевыми параметрами, описывающими эти свойства, являются состав и концентрация поверхностных функциональных групп, а также интегральная кислотно-основная характеристика – точка нулевого заряда (pH_{pzc}) [13, 14]. Значение pH_{pzc} определяет знак и плотность заряда поверхности в водной среде при заданном pH, предопределяя возможность и силу электростатических взаимодействий с ионизированными формами адсорбатов [15]. В то же время, природа функциональных групп (карбоксильные, фенольные и др.) обуславливает возможность специфических взаимодействий, таких как образование водородных связей, донорно-акцепторных и π - π взаимодействий [13, 16].

Несмотря на общее понимание важности этих факторов, в научной литературе до сих пор отсутствует систематический сравнительный анализ, позволяющий количественно разделить и сопоставить вклад электростатических (контролируемых pH_{pzc}) и специфических (обусловленных функциональными группами) взаимодействий в общую адсорбционную эффективность углеродных материалов, особенно в отношении сложных многофункциональных молекул, подобных пиклораму [17, 18]. Большинство работ сфокусировано либо на влиянии пористой структуры, либо на модификации поверхности, без комплексной оценки их синергетического эффекта для конкретного, сложного по своей реакционной способности сорбата [7, 19, 20]. В частности, для амфотерного соединения пиклорама, способного существовать в виде катиона, аниона или цвиттер-иона в зависимости от pH среды, остается невыясненным, какой из факторов – электростатический или специфический – является лимитирующим на кинетической стадии и какой определяет значение равновесной емкости. Не существует также четких критериев выбора или направленного дизайна сорбента на основе его поверхностных характеристик для удаления подобных соединений.

Таким образом, новизна настоящего исследования заключается в комплексном, сравнительном изучении взаимосвязи между pH_{pzc} , химической функциональностью поверхности, текстурой углеродных сорбентов и их адсорбционными характеристиками (кинетикой и сорбционной емкостью) по отношению к амфотерной молекуле пиклорама, с целью выявления доминирующих механизмов на разных стадиях процесса.

Цель работы – установление количественных взаимосвязей между кислотно-основными и химическими характеристиками поверхности, текстурными параметрами углеродных сорбентов различного происхождения и их адсорбционной активностью в отношении гербицида пиклорама, а также определение доминирующих механизмов сорбции на кинетической и равновесной стадиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) охарактеризовать сорбенты комплексом физико-химических методов (адсорбция N_2/CO_2 , потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, РФА) для определения их текстурных параметров, pH_{pzc} и химического состава поверхности;
- 2) исследовать кинетику и равновесие адсорбции пиклорама на выбранных сорбентах в статических условиях, определив время установления равновесия и величину адсорбционной емкости;
- 3) провести сравнительный анализ полученных данных для выявления корреляций между pH_{pzc} и кинетическими параметрами, а также между текстурно-химическими характеристиками и равновесной емкостью;
- 4) на основе установленных корреляций предложить обобщенную модель механизма адсорбции пиклорама и сформулировать критерии выбора углеродных сорбентов для решения практических задач водоочистки.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке научно обоснованных принципов для направленного подбора и дизайна углеродных адсорбентов. Результаты работы позволяют:

– для технологий быстрого реагирования (например, ликвидация аварийных разливов) рекомендовать сорбенты с определенным значением pH_{pzc} , обеспечивающим максимальную скорость удаления загрязнителя;

– для процессов глубокой и финишной очистки вод рекомендовать сорбенты с оптимальным сочетанием пористой структуры и поверхностной химии, обеспечивающим высокую равновесную емкость и степень извлечения;

– снизить затраты на эмпирический подбор сорбентов за счет использования их фундаментальных поверхностных характеристик в качестве прогностических критериев.

Экспериментальная часть

Характеристика сорбата

В качестве модельного загрязнителя в работе использовали гербицид пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота, $C_6H_3Cl_3N_2O_2$, молекулярная масса 241,46 г/моль, Sigma-Aldrich, чистота > 98 %). Пиклорам является амфотерным соединением, значения pK_a для карбоксильной группы и аминогруппы составляют 2,3 и 4,6 соответственно. Вследствие этого при нейтральных значениях pH (5,0–7,0), характерных для природных вод, молекула пиклорама преимущественно существует в виде цвиттер-иона или аниона, что обуславливает важность учета электростатических взаимодействий при адсорбции. Рабочие растворы различной начальной концентрации ($C_0 = 20, 100$ и 200 мг/л) готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде.

Характеристика сорбентов

В работе исследовали четыре промышленных и лабораторных углеродных сорбента с различным происхождением и, как следствие, контрастными поверхностными свойствами. АУКО – активированный уголь на основе скорлупы кокосового ореха (производство ООО «Сорбент», Россия), характеризуется микропористой структурой. МНУМ-2 – углеродный мезопористый сорбент. Сибунит – высокочистый макропористый углеродный материал, используемый в качестве референс-сорбента. MO₈₀₀₋₆₀ – активированный уголь на основе скорлупы ореха макадамия, полученный в лабораторных условиях.

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газоадсорбционном анализаторе ASAP-2020 (Micromeritics, США). Удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) рассчитывали по методу БЭТ в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0,05–0,25$ [21]. Общий объем пор ($V_{общ}$) оценивали по количеству адсорбированного азота при $P/P_0 = 0,99$. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу ВЖН [19, 21]. Для анализа ультрамикропор (< 0,7 нм) использовали адсорбцию CO_2 при 273 К.

Определение точки нулевого заряда (pH_{pzc}) проводили методом кислотно-основного титрования 0,1 н раствора NaCl после удаления сорбента путем добавления титранта по каплям из бюретки [15].

ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали на спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Scientific, США) в диапазоне $400–4000$ cm^{-1} методом диффузного отражения (DRIFT) с использованием порошка KBr в качестве стандарта. Анализ спектров позволял идентифицировать присутствие кислородсодержащих групп (валентные колебания C=O в карбоксилах и карбонилах ~ 1700 cm^{-1} , ароматических C=C ~ 1600 cm^{-1} , валентные и деформационные колебания C–O в кислотах, фенолах, эфирах $\sim 1000–1300$ cm^{-1}), а также гидроксильных групп, связанных с адсорбированной водой (~ 3400 cm^{-1}).

Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским анализом (SEM-EDX) определяли морфологию и полуколичественный элементный состав поверхности (содержание углерода и кислорода, O/C) с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA-3 с детектором INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Великобритания). Исследование образцов проводилось при ускоряющем напряжении 10 кВ, диапазон разрешения $500 \div 20000$.

Кинетику и равновесие адсорбции пиклорама изучали в статических условиях. Соотношение массы сорбента к объему раствора варьировали от 0,25 до 3,0 г/л. Суспензии перемешивали на лабораторном шейкере при 25 ± 1 °С. Через фиксированные промежутки времени (от 1 до 200 ч) отбирали аликвоты раствора, которые центрифугировали для отделения сорбента. Остаточную концентрацию пиклорама (C_t) определяли спектрофотометрически на приборе U-1900 (Hitachi, Япония) по калибровочной зависимости при длине волны максимального поглощения ($\lambda_{max} = 280$ нм).

Количество адсорбированного вещества в момент времени t (q_t , мг/г) и при достижении равновесия (q_e , мг/г) рассчитывали по уравнениям:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , C_t , C_e – концентрации пиклорама (мг/л) начальная, в момент времени t и равновесная соответственно; V – объем раствора (л); m – масса адсорбента (г).

Степень извлечения (R , %) рассчитывали по формуле

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \%. \quad (3)$$

Каждый эксперимент проводили в двух параллельных сериях; относительная погрешность определения концентрации не превышала 5 %.

Обсуждение результатов

Сравнительная характеристика текстурных и поверхностных свойств сорбентов

Для выявления ключевых факторов, определяющих адсорбционное поведение, были всесторонне охарактеризованы текстурные и химические свойства четырех углеродных сорбентов: АУКО, МНУМ-2, МО₈₀₀₋₆₀ и Сибунит. Отношение среднего содержания количества кислорода к углероду (О/С) по всей поверхности образца вычисляли по результатам SEM-EDX. Основные параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1
Сводные текстурные и поверхностные характеристики исследуемых углеродных сорбентов

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	pH_{pzc}	О/С	Ключевые полосы в ИК-спектре, см ⁻¹
АУКО	1150	0,48	0,35	4,80	0,15	3400 (О-Н), 1720 (С=О), 1260 (С-О)
МНУМ-2	980	0,65	0,21	8,50	0,12	1585 (аром. С=C), 1168 (С-О), 557 (аром. скелет)
МО ₈₀₀₋₆₀	790	0,33	0,29	7,00	0,10	3400 (О-Н), 1600 (С=О/аром. С=C), 1050 (С-О)
Сибунит	420	0,85	0,05	6,65	0,03	1580 (аром. С=C)

Данные адсорбции азота показали, что все исследуемые материалы обладают развитой удельной поверхностью, однако их пористая структура существенно различается. Сорбент АУКО имеет максимальное значение $S_{БЭТ}$ (1150 м²/г) и наибольший объем микропор по данным адсорбции СО₂ (0,35 см³/г), что характерно для активных углей из кокосовой скорлупы [8, 9]. МНУМ-2 и МО₈₀₀₋₆₀ характеризуются сопоставимыми значениями $S_{БЭТ}$ (980 и 790 м²/г соответственно) и демонстрируют сбалансированное сочетание микропор и мезопор, что подтверждается значительным общим объемом пор $V_{общ}$ у МНУМ-2. Сибунит, в свою очередь, обладает наименьшей удельной поверхностью (420 м²/г) и ярко выраженной макропористой структурой ($V_{общ} = 0,85$ см³/г) при минимальном объеме микропор [7].

Наиболее важным для данного исследования является контраст в кислотно-основных и химических свойствах поверхности. Измеренные значения точки нулевого заряда (pH_{pzc}) образуют широкий спектр от кислотного до основного. АУКО обладает ярко выраженной кислотной поверхностью ($pH_{pzc} = 4,80$), что указывает на преобладание кислотных кислородсодержащих групп, таких как карбоксильные. Напротив, МНУМ-2 имеет основную поверхность ($pH_{pzc} = 8,50$), что свидетельствует о наличии основных центров, которыми могут выступать пириновые структуры или восстановленные края графеновых слоев. Поверхности МО₈₀₀₋₆₀ ($pH_{pzc} = 7,00$) и Сибунита ($pH_{pzc} = 6,65$) близки к нейтральным, что говорит о сбалансированном содержании кислотных и основных групп или об их минимальном количестве.

Эти выводы находят прямое подтверждение в данных элементного (EDX) и ИК-Фурье анализа. Высокое значение параметра О/С, характеризующего поверхность образца, и интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильных (1720 см⁻¹) и сложнэфирных/фенольных (1260 см⁻¹) связей в спектре АУКО, однозначно указывают на высокую концентрацию кислотных кислородсодержащих функциональных групп [13, 14]. Спектр МО₈₀₀₋₆₀ также содержит характерные полосы в областях 1600 см⁻¹ (сопряженные С=О/ароматические

C=C) и 1050 см^{-1} (C-O), подтверждающие наличие поверхностных оксидов [22]. В то же время, ИК-спектры МНУМ-2 и Сибунита значительно беднее: у МНУМ-2 фиксируются полосы, связанные преимущественно с ароматическим скелетом углеродной матрицы, а спектр Сибунита практически лишен полос, характерных для поверхностных оксидов, что согласуется с его минимальным отношением O/C (0,03) и нейтральным pH_{pzc} [14].

Таким образом, для проверки выдвинутой гипотезы сформирована группа материалов, позволяющая разделить влияние ключевых факторов:

- текстура: АУКО и МНУМ-2 обладают сопоставимо высокой удельной поверхностью, но разной пористостью (микро-, мезо-);
- кислотно-основные свойства: контрастный ряд pH_{pzc} от 4,80 (АУКО) до 8,50 (МНУМ-2);
- химия поверхности: от сорбента с высоким содержанием кислотных групп (АУКО) до материала с инертной, углеродной поверхностью (Сибунит).

Такое сочетание характеристик делает данную систему идеальной моделью для оценки раздельного и совместного вклада электростатических (через pH_{pzc}) и специфических (через функциональные группы) взаимодействий в адсорбцию амфотерного пиклорама.

Кинетика адсорбции пиклорама: корреляция с точкой нулевого заряда

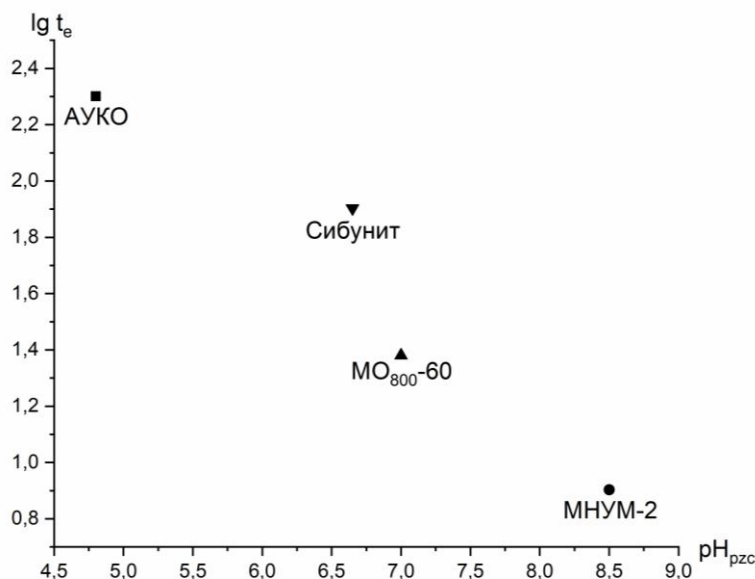
Результаты кинетических экспериментов по адсорбции пиклорама выявили выраженные различия в скорости достижения равновесия для исследуемых сорбентов. Как видно из данных, представленных в табл. 2, время, необходимое для установления адсорбционного равновесия (t_e), изменяется в широком диапазоне от 8 до 200 часов.

Таблица 2

Кинетические параметры и емкость адсорбции пиклорама на углеродных сорбентах
($C_0 = 100\text{ мг/л}$, отношение массы сорбента к объему раствора адсорбата – $0,25\text{ г/л}$)

Образец	Время равновесия, t_e , ч	Равновесная емкость, q_e , мг/г	Степень извлечения, R, %	pH_{pzc}
АУКО	200	207	52	4,80
МНУМ-2	8	151	38	8,50
МО ₈₀₀ -60	24	56	14	7,00
Сибунит	80	140	35	6,65

Наиболее показательным является прямое сопоставление времени установления равновесия (t_e) со значением точки нулевого заряда каждого сорбента (см. рисунок). Наблюдается обратная пропорциональная зависимость времени достижения равновесия от значений pH_{pzc} .



Зависимость времени достижения адсорбционного равновесия пиклорама (t_e)
от точки нулевого заряда (pH_{pzc}) сорбентов

Сорбент с основными свойствами МНУМ-2 ($pH_{pzc} = 8,50$) демонстрирует наиболее быструю кинетику, достигая равновесия всего за 8 часов. В условиях эксперимента (pH раствора $\sim 5,5-6,0$) его поверхность заряжена положительно (pH среды $< pH_{pzc}$), что создает благоприятные электростатические условия для притяжения анионных форм пиклорама, преобладающих в этом диапазоне pH . Это способствует быстрому приближению молекул сорбата к поверхности и ускоряет начальную стадию адсорбции.

В противоположность этому, сорбент с кислотной поверхностью АУКО ($pH_{pzc} = 4,80$) характеризуется исключительно медленной кинетикой ($t_e = 200$ ч). При рабочем pH среды, превышающем его pH_{pzc} , поверхность АУКО приобретает отрицательный заряд. Это приводит к возникновению электростатического отталкивания между поверхностью и отрицательно заряженными молекулами пиклорама, создавая значительный энергетический барьер для их приближения. Как следствие, процесс лимитируется медленной диффузией молекул сквозь электростатический барьер к активным центрам, что резко увеличивает время установления равновесия.

Сорбенты с близкими к нейтральным значениями pH_{pzc} (Сибунит – 6,65, MO_{800-60} – 7,00) занимают промежуточное положение по кинетике. Их поверхности в рабочей среде близки к незаряженным, поэтому электростатические эффекты выражены слабо. Время достижения равновесия для них (80 и 24 ч соответственно) определяется, главным образом, диффузионными ограничениями, связанными с текстурой, и доступностью активных центров.

Таким образом, полученные данные однозначно подтверждают, что значение pH_{pzc} является ключевым фактором, контролирующим кинетику адсорбции ионизирующегося органического соединения, каким является пикlorам. Контроль осуществляется через модуляцию электростатических взаимодействий на границе раздела фаз. Чем выше pH_{pzc} сорбента относительно pH среды, тем благоприятнее электростатика для адсорбции анионов и, как следствие, тем быстрее протекает процесс. Это объясняет парадоксальную, на первый взгляд, ситуацию, когда сорбент с максимальной удельной поверхностью (АУКО) демонстрирует и самую медленную кинетику – его высокий адсорбционный потенциал нивелируется сильным электростатическим отталкиванием. Данный вывод подтверждается результатами других исследований, где значение pH_{pzc} использовалось как критерий для предсказания эффективности адсорбции некоторых красителей и фармацевтических препаратов [15, 23, 24].

Равновесная адсорбционная емкость: вклад текстуры и специфической химии поверхности

В отличие от кинетики, равновесная адсорбционная емкость (q_e) не подчиняется простой корреляции с pH_{pzc} . Как следует из данных табл. 2, максимальную емкость по пикlorаму ($q_e = 207$ мг/г) демонстрирует сорбент АУКО, обладающий самой медленной кинетикой. Сорбенты МНУМ-2 и Сибунит показывают близкие значения q_e (151 и 140 мг/г соответственно), хотя их пористая структура и pH_{pzc} существенно различаются. Наименьшей емкостью характеризуется MO_{800-60} ($q_e = 56$ мг/г). Для объяснения этого распределения необходимо рассмотреть синергию текстурных характеристик и химической природы поверхности. Если бы емкость определялась исключительно доступной удельной поверхностью, следовало бы ожидать ряда:

АУКО ($S_{БЭТ} = 1150$ м²/г) > МНУМ-2 (980 м²/г) > MO_{800-60} (790 м²/г) > Сибунит (420 м²/г).

Однако фактический ряд явно нарушает эту зависимость:

АУКО > МНУМ-2 \approx Сибунит > MO_{800-60} .

Это указывает на то, что наряду с удельной поверхностью, критическую роль играет энергия взаимодействия между молекулой пиклорама и активными центрами сорбента. Высокая равновесная емкость АУКО, несмотря на неблагоприятную электростатику, может быть объяснена преобладанием специфических (неэлектростатических) взаимодействий. Инфракрасная спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским анализом подтвердили наличие на его поверхности значительного количества кислотных кислородсодержащих групп (карбокислых, фенольных). Пикlorам, будучи амфотерной молекулой, содержит как карбокислый фрагмент, так и аминогруппу. Это создает возможность для образования прочных водородных связей между кислотными группами поверхности АУКО и основными центрами молекулы сорбата, а также между атомами кислорода пиклорама и гидроксильными группами угля [12, 25]. Кроме того, ароматическое ядро пиклорама может эффективно участво-

вать в π - π взаимодействиях с полиароматическими кластерами углеродной матрицы АУКО [16]. Совокупность этих специфических взаимодействий, энергия которых значительно превышает энергию электростатического отталкивания, обеспечивает высокую энергию связи и, как следствие, большую равновесную емкость. Микропористая структура АУКО (большой объем микропор $V_{\text{микро}}$) также способствует удержанию молекул за счет эффекта «супернаполнения» в узких порах [7, 21].

Сорбент МНУМ-2, обладающий основными свойствами ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,50$), демонстрирует высокую емкость благодаря иному механизму. Здесь положительно заряженная поверхность эффективно притягивает анионные формы пиклорама за счет электростатических сил, что обеспечивает быструю и высокоэффективную начальную адсорбцию. Развитая мезопористая структура (большой $V_{\text{общ}}$) предоставляет обширное пространство для размещения адсорбированных молекул. Таким образом, для МНУМ-2 достигается синергия благоприятной электростатики и развитой поверхности, что и приводит к высокой равновесной емкости.

Относительно высокая емкость Сибунита (140 мг/г) при его низкой удельной поверхности ($420 \text{ м}^2/\text{г}$) и нейтральной, практически лишенной функциональных групп поверхности ($\text{O/C} = 0,03$), требует отдельного объяснения. В данном случае доминирующим механизмом, по-видимому, являются дисперсионные взаимодействия (силы Лондона) и π - π взаимодействия между ароматической системой пиклорама и графеноподобной структурой Сибунита [16]. Значительный общий объем пор ($V_{\text{общ}} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$) может способствовать адсорбции за счет образования полимолекулярных слоев или конденсации в макропорах при высоких равновесных концентрациях [20].

Низкая емкость MO_{800-60} может быть обусловлена комплексом факторов. Его нейтральная поверхность ($\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 7,00$) не обеспечивает электростатического преимущества. В то же время, несмотря на наличие кислородсодержащих групп (по данным ИК-спектров), их состав и количество, вероятно, недостаточны для формирования прочных специфических связей с пиклорамом, сравнимых по энергии с таковыми для АУКО. В результате, при отсутствии как сильных электростатических, так и интенсивных специфических взаимодействий, емкость данного сорбента определяется в основном дисперсионными силами и доступной поверхностью, что и приводит к минимальному значению q_e среди исследуемой серии.

Таким образом, равновесная адсорбционная емкость пиклорама является функцией не одного, а двух ключевых параметров: доступного сорбционного объема (определяемого текстурой) и энергии связи молекулы сорбата с поверхностью (определяемой ее химической функциональностью) [5, 7, 18]. Максимальная емкость достигается при сочетании развитой микропористой структуры с поверхностью, богатой специфическими центрами для сильного неэлектростатического взаимодействия (как в случае АУКО), либо при сочетании благоприятной электростатики с развитой пористостью (как в случае МНУМ-2).

Обобщенная модель взаимосвязи свойств поверхности и адсорбционного поведения

Полученные результаты позволяют предложить обобщенную модель, описывающую взаимосвязь между характеристиками поверхности углеродных сорбентов и их адсорбционной активностью в отношении амфотерных органических соединений, таких как пиклорам. Ключевым положением модели является разделение факторов, доминирующих на кинетической стадии и в условиях равновесия, что согласуется с современными представлениями о многостадийности процесса адсорбции [9, 18].

На кинетической стадии доминирующее влияние оказывает электростатическое взаимодействие между зарядом поверхности сорбента и зарядом молекулы сорбата в данных условиях pH . Этот этап лимитируется диффузией молекул к поверхности, и энергетический барьер этой диффузии напрямую модулируется электростатикой [23, 24]. Полученные результаты показали, что значение pH_{pzc} служит надежным прогностическим критерием скорости процесса, а именно высокое значение pH_{pzc} ($> \text{pH}$ среды) обеспечивает благоприятное притяжение для анионов, резко ускоряя кинетику (пример МНУМ-2), в то время как низкое pH_{pzc} ($< \text{pH}$ среды) создает электростатический барьер, существенно замедляющий процесс (пример АУКО). Наше исследование также подтверждает, что возникающее электростатическое взаимодействие между молекулами адсорбата и заряженной поверхностью сорбента оказывает влияние на процесс сорбции, что ранее было показано в работе [15], авторы которой выявили взаимосвязь между кислотно-

стью/щелочностью поверхности сорбента и его максимальной сорбционной емкостью по отношению к кислотным и основным красителям. Таким образом, на данной кинетической стадии проявляется влияние величины точки нулевого заряда на скорость процесса поглощения и значение равновесной сорбционной емкости.

На следующей стадии установления равновесия картина становится многомерной. Электростатическое взаимодействие теряет свою доминирующую роль, и на первый план выходит синергия между двумя группами факторов:

– текстурные параметры (вместимость): удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) и, что особенно важно для микропористых материалов, объем микропор ($V_{\text{микро}}$) определяют максимально возможное количество сорбата, которое может быть размещено в пористой матрице [7, 21]. Однако этот потенциал реализуется в полной мере только при выполнении второго условия;

– химическая природа поверхности (энергия связи): наличие и тип поверхностных функциональных групп определяют силу взаимодействия с конкретной молекулой сорбата. Как продемонстрировано в классических работах *Boehm* [13, 14], кислородсодержащие группы являются центрами специфической сорбции. В случае пиклорама, кислотные группы на поверхности АУКО обеспечивают образование водородных связей, что приводит к высокому значению энергии связи и, несмотря на слабое электростатическое взаимодействие, к высокой равновесной емкости. Этот механизм усиления адсорбции за счет специфических взаимодействий широко описан в литературе для различных пар сорбат-сорбент [6, 11, 12]. Напротив, для сорбентов с инертной поверхностью (например, Сибунит) емкость лимитируется более слабыми неспецифическими (дисперсионными) взаимодействиями, что объясняет ее сравнительно низкое значение даже при наличии большого объема пор [16, 20].

Таким образом, полученные данные позволяют конкретизировать выдвинутую в начале исследования гипотезу. Установлено, что кинетика адсорбции ионизирующихся органических соединений действительно в значительной степени коррелирует со значением pH_{pzc} сорбента. Равновесная же адсорбционная емкость определяется синергией текстурных параметров, обеспечивающих сорбционный объем, и химического состава поверхности, обеспечивающего высокую энергию связи за счет специфических взаимодействий (водородных связей, π - π -взаимодействий). Важным практическим следствием является то, что высокая удельная поверхность сама по себе не гарантирует высокой эффективности сорбента. Материал может обладать огромным адсорбционным потенциалом (как АУКО), но его реализация будет кинетически затруднена из-за неподходящего заряда поверхности. И наоборот, материал с умеренной площадью поверхности, но с благоприятным зарядом (МНУМ-2) или с поверхностными функциональными группами, обладающими высоким сродством к молекуле сорбата, может демонстрировать как высокую скорость, так и значительную емкость.

Предложенная модель дает основу для направленного дизайна углеродных адсорбентов, что является ключевым для экономики адсорбционных процессов [20, 26]. Для задач оперативного удаления загрязнителей (например, в случае аварийных разливов) целесообразно применять сорбенты с высоким значением pH_{pzc} , обеспечивающим быструю кинетику. Для задач глубокой доочистки (например, на финишной стадии водоочистки) более эффективными могут оказаться сорбенты с развитой микропористостью и кислотной поверхностью, способные к прочному удержанию молекул за счет специфических взаимодействий, даже если для достижения равновесия потребуются больше времени.

Заключение

В результате комплексного исследования адсорбции амфотерного гербицида пиклорама на углеродных сорбентах с контрастными поверхностными свойствами установлены ключевые взаимосвязи между характеристиками адсорбентов и параметрами сорбционного процесса.

1. На основании комплекса методов (низкотемпературная адсорбция азота и CO_2 , потенциометрическое титрование, ИК-Фурье спектроскопия, РФА) охарактеризована серия из четырех углеродных материалов, образующих модельную систему с варьируемыми текстурными параметрами ($S_{БЭТ}$ от 420 до 1150 m^2/g) и кислотно-основными свойствами поверхности (pH_{pzc} от 4,80 до 8,50). Полученные данные позволили провести сравнительный анализ отдельного вклада электростатических и специфических взаимодействий.

2. Установлено, что кинетика адсорбции ионизирующегося органического соединения в нейтральной водной среде контролируется в первую очередь электростатическими взаимодействиями на границе раздела фаз. Показано, что точка нулевого заряда (pH_{pzc}) является надёжным предиктором скорости процесса: высокое значение pH_{pzc} ($> pH$ среды) обеспечивает благоприятное притяжение для анионных форм сорбата и резко ускоряет достижение равновесия, в то время как низкое значение pH_{pzc} создаёт энергетический барьер, лимитирующий процесс медленной диффузией.

3. Равновесная адсорбционная емкость не коррелирует напрямую ни с удельной поверхностью, ни с pH_{pzc} . Предельная величина адсорбции определяется синергией двух групп факторов: сорбционной ёмкости, задаваемой развитой пористой структурой (объёмом микропор), и энергии связи молекулы сорбата с поверхностью, которая зависит от её химической функциональности. Максимальная емкость достигается либо за счёт прочных специфических взаимодействий (водородные связи, π - π -взаимодействие) с кислотными кислородсодержащими группами, либо за счёт комбинации благоприятной электростатики и развитой мезопористой структуры.

4. На основе установленных закономерностей предложена стратегия направленного выбора углеродного адсорбента для решения практических задач водоочистки. Для оперативного удаления загрязнителя (например, в случае аварийных разливов) целесообразно применять сорбенты с основными свойствами (высокий pH_{pzc}), обеспечивающие высокую скорость процесса. Для глубокой (окончательной) очистки до предельно низких концентраций рекомендуются микропористые сорбенты с кислотной поверхностной функциональностью, способные к прочному удержанию молекул за счёт специфических взаимодействий.

Полученные результаты вносят вклад в фундаментальные представления о связи структуры и свойств углеродных адсорбентов и имеют практическое значение для направленного синтеза и оптимизации сорбционных материалов под конкретные технологические задачи водоочистки.

Список источников

1. *Carvalho F.P.* // Food Energy Secur. 2017. V. 6. P. 48. DOI: 10.1002/fes3.108.
2. *Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S. et al.* // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 191. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.120
3. *Bulkin S.A., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. et al.* // Solid Fuel Chem. 2025. V. 59, No. 2. P. 150. DOI: 10.3103/S0361521924700551.
4. *Веденяпина М.Д., Ракишев А.К., Курмышева А.Ю. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 73, № 5. С. 1149. DOI: 10.1007/s11172-024-4229-3.
5. *Bhatnagar A., Hogland W., Marques M. et al.* // Chem. Eng. J. Vol. 219. P. 499. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
6. *Gwenzi W., Chaukura N., Noubactep C. et al.* // J. Environ. Manage. 2017. V.197. P. 732. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.087.
7. *Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Gómez-Serrano V. et al.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 187, No. 1-3. P. 1. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
8. *Jjagwe J., Olupot P.W., Menya E. et al.* // J. Bioresour. Bioprod. 2021. V. 6(4). P. 292. DOI: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.
9. *Danish M., Ahmad T.* // Renewable Sustainable Energy Rev. 2018. V. 87. P. 1. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.003.
10. *Iheanacho O.C., Nwabanne J.T., Obi C.C. et al.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2023. V. 2023. P. 1. DOI: 10.1155/2023/2813663.
11. *Neusatz Guilhen S., Mašek O., Pylypchuk I.V. et al.* // Recent Progr. Mater. 2022. V. 4, No. 2. P. 1. DOI: 10.21926/rpm.2202008.
12. *Martins A.C., Pezoti O., Cazetta A.L. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 291. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.017.
13. *Boehm H.P.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 145. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
14. *Boehm H.P.* // Carbon. 1994. V.32 (5). P.759. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
15. *Faria P.C., Órfão J.J., Pereira M.F.* // Water Research. 2004. V. 38 (8). P. 2043. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.034.

16. *Chen B., Zhou D., Zhu L.* // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42 (14). P.5137. DOI: 10.1021/es8002684
17. *Kabiri S., Navarro D.A., Hamad S.A. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 875. P. 162653. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162653.
18. *Brião G.V., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. et al.* // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2022. V. 46. P. 100557. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100557.
19. *Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б.* // *Успехи химии.* 2022. Т. 91, № 1. С. 78. DOI: 10.1070/RCR5017.
20. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156 (1). P. 2. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
21. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl Chem.* 2015. V. 87, No. 9-10. P. 1051. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
22. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al.* // *Carbon.* 1999. V. 37, No. 9. P. 1379. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
23. *Седанова А.В., Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г. и др.* // *Физ.-хим. пов-ти и защита матер.* 2025. Т. 61, № 1. С. 3. DOI: 10.31857/S0044185625010018.
24. *Седанова А.В., Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г. и др.* // *Физ.-хим. пов-ти и защита матер.* 2025. Т. 61, № 1. С. 11. DOI: 10.31857/S0044185625010029.
25. *Zhang S., Dong Y., Yang Z. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 304. P. 325. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.087
26. *Dai Y., Zhang N., Xing C. et al.* // *Chemosphere.* 2019. V. 223. P. 12. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161

Булкин Сергей Александрович – соискатель ученой степени, старший преподаватель кафедры химии и материаловедения, Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия. E-mail: S.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru

Шарифуллина Лилия Ринатовна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и материаловедения, Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия. E-mail: L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

*Статья поступила в редакцию 24 февраля 2026 г.
The article was submitted 24 February 2026.*

Научная статья

УДК 543.26:543.43:547.281.1

DOI: 10.14529/chem260214

РАЗРАБОТКА БУМАЖНОГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОЗДУХЕ ПОМЕЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ С ФУКСИНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Г.В. Лычкин[✉], И.Т. Шарапова, И.М. Турышев, О.В. Ракова, Т.Г. Крупнова
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] lychkingleb@mail.ru

Аннотация. Представлена разработка и исследование недорогого бумажного колориметрического сенсора для определения формальдегида (НСНО) в воздухе помещений. Сенсорный элемент изготовлен на основе хлопковой бумаги, пропитанной смесью фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа) и фосфорной кислоты. Механизм детектирования основан на селективной реакции окрашенного реагента Шиффа с формальдегидом в сильнокислой среде, что обеспечивает высокую специфичность сенсора к целевому аналиту. При воздействии паров формальдегида происходит последовательное изменение окраски сенсора: от исходного ярко-желтого цвета через промежуточное обесцвечивание до интенсивного фиолетового. Кинетика и интенсивность окрашивания зависят как от концентрации формальдегида в воздухе, так и от времени экспозиции. Показана возможность применения сенсора в двух режимах: для оперативного визуального контроля в течение 1 часа и для количественного накопительного измерения при экспозиции 24 часа. Количественная оценка проведена как визуально по цветовой шкале, так и с помощью цифровой обработки изображений с использованием смартфона и специализированного приложения PhotoMetrix PRO®, что позволило построить калибровочные зависимости с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0,98$). Сенсор позволяет детектировать формальдегид в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,5 мг/м³, охватывающем как среднесуточные (0,01 мг/м³), так и максимально разовые (0,05 мг/м³) предельно допустимые концентрации. Простота изготовления, низкая стоимость и возможность интеграции с мобильными технологиями делают разработанный сенсор перспективным инструментом для мониторинга качества воздуха в жилых, офисных и производственных помещениях.

Ключевые слова: формальдегид, колориметрический сенсор, реакция Шиффа, мониторинг воздуха

Для цитирования: Разработка бумажного колориметрического сенсора для определения формальдегида в воздухе помещений на основе реакции с фуксином в кислой среде / Г.В. Лычкин, И.Т. Шарапова, И.М. Турышев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 161–169. DOI: 10.14529/chem260214

DEVELOPMENT OF A PAPER-BASED COLORIMETRIC SENSOR FOR DETERMINATION OF FORMALDEHYDE IN INDOOR AIR BASED ON THE REACTION WITH FUCHSIN IN AN ACIDIC MEDIUM

G.V. Lychkin✉, I.T. Sharapova, I.M. Turyshev, O.V. Rakova, T.G. Krupnova
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
✉ lychkingleb@mail.ru

Abstract. This paper presents the development and study of a low-cost paper-based colorimetric sensor for the determination of formaldehyde (HCHO) in indoor air. The sensing element is fabricated from cotton paper impregnated with a mixture of fuchsin-sulfurous acid (Schiff's reagent) and phosphoric acid. The detection mechanism is based on the selective reaction of the colored Schiff's reagent with formaldehyde in a strongly acidic medium, ensuring high specificity of the sensor towards the target analyte. Upon exposure to formaldehyde vapors, the sensor undergoes a sequential color change: from the initial bright yellow color, through intermediate decoloration, to an intense violet hue. The kinetics and intensity of the coloration depend both on the formaldehyde concentration in the air and the exposure time. The possibility of using the sensor in two modes is demonstrated: for rapid (screening) visual control within 1 hour and for quantitative cumulative measurement during a 24-hour exposure. Quantitative assessment was performed both visually using a color scale and through digital image processing using a smartphone and the specialized application PhotoMetrix PRO®, which enabled the construction of calibration curves with high coefficients of determination ($R^2 > 0.98$). The sensor allows for the detection of formaldehyde in the concentration range from 0.02 to 0.5 mg/m³, covering both the average daily (0.01 mg/m³) and maximum single (0.05 mg/m³) permissible concentration limits. The simplicity of manufacturing, low cost, and potential for integration with mobile technologies make the developed sensor a promising tool for monitoring air quality in residential, office, and industrial premises.

Keywords: formaldehyde, colorimetric sensor, Schiff reaction, air monitoring

For citation: Lychkin G.V., Sharapova I.T., Turyshev I.M., Rakova O.V., Krupnova T.G. Development of a paper-based colorimetric sensor for determination of formaldehyde in indoor air based on the reaction with fuchsin in an acidic medium. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):161–169. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260214

Введение

Формальдегид (HCHO) представляет собой один из наиболее распространённых и опасных загрязнителей воздуха в помещениях различного назначения – от жилых и офисных до производственных. Высокая летучесть, химическая активность и повсеместность источников выделения, к которым относятся строительные материалы на основе карбамидо- и фенолформальдегидных смол, древесные плиты (ДСП, ДВП), клеи, лаки, текстиль и бытовая химия, превращают его в постоянный компонент воздушной среды [1–3]. Токсикологическая опасность формальдегида носит комплексный характер: он обладает выраженным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, верхних дыхательных путей, может провоцировать аллергические реакции, головные боли, астматические приступы [4]. Наиболее серьёзную угрозу представляет его доказанная канцерогенность для человека (группа 1 по классификации Международного агентства по изучению рака, IARC), в частности, связь с повышенным риском развития опухолей носоглотки и лейкозов [4, 5].

Нормативное регулирование содержания формальдегида в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны отражает высокую степень его опасности. Согласно [5] формальдегид относится к веществам 2 класса опасности. Для атмосферного воздуха его максимально разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{м.р.}) составляет 0,05 мг/м³, а среднесуточная (ПДК_{с.с.}) – 0,01 мг/м³. Для воздуха рабочей зоны установлена ПДК_{р.з.} на уровне 0,5 мг/м³, также для одного из наиболее частных источников формальдегида – фенолформальдегидных смол – при контроле их содержания по формальдегиду концентрация не должны превышать ПДК_{р.з.} 0,05 мг/м³, [6].

Во многих российских городах существует проблема загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом, так как он является вторичным загрязнителем, и идентификация источников загрязнения является сложной научной задачей, в том числе это было показано в наших предыдущих работах по городу Челябинску [6]. Учитывая, что установленные нормативы ниже порога обнаружения формальдегида по запаху ($0,07 \text{ мг/м}^3$ [5]), и длительный латентный период многих заболеваний, вызываемых загрязнением воздуха формальдегидом, постоянный мониторинг и поддержание его концентраций на безопасном уровне приобретает критическое значение для охраны здоровья населения и обеспечения безопасных условий труда.

Существует большое количество методов определения содержания формальдегида в газовой фазе. Традиционные инструментальные методы анализа формальдегида, такие как газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), остаются «золотым стандартом» для получения точных и юридически значимых результатов [7, 8]. Однако эти методы обладают рядом фундаментальных ограничений, препятствующих их широкому использованию для задач оперативного, скринингового и, тем более, персонального мониторинга. К ним относятся громоздкость и высокая стоимость оборудования, необходимость в квалифицированном лабораторном персонале, сложная и длительная пробоподготовка, а также стационарность установок, не позволяющая проводить измерения непосредственно на месте. Для оперативного контроля обычно используются более простые фотометрические методы анализа [9], а автоматический мониторинг формальдегида в воздухе затруднен, в том числе, как было показано в нашей предыдущей работе [6] в связи с ограничениями, связанными с отсутствием необходимой приборной базы.

В настоящее время наблюдается устойчивый глобальный тренд на разработку альтернативных аналитических решений, ориентированных на принципы простоты, портативности, низкой стоимости и возможности использования в «полевых» условиях [10, 11]. Проведенный нами ранее патентный анализ [12] показал, что колориметрические методы при разработке сенсоров для контроля содержания формальдегида в воздухе занимают одну из лидирующих позиций, располагаясь на втором месте после электрохимических методов.

Базовый принцип колориметрии заключается в регистрации изменения окраски сенсорного элемента, происходящего в результате специфической химической реакции между иммобилизованным реагентом и целевым аналитом. Современное развитие этого направления, часто называют «цифровой колориметрией», поскольку кроме возможности визуальной регистрации изменения окраски и использования в виде пассивных бейдж-сенсоров, существует простая возможность обработки цифровых изображений, когда смартфон, оснащённый качественной камерой и процессором, превращается в универсальный детектор, способный не только фиксировать цветное изменение, но и проводить сложную математическую обработку данных в различных цветовых пространствах (RGB, HSV, CIELAB), строить калибровочные зависимости [12].

В настоящее время разработаны высокоселективные гидрогелевые колориметрические сенсоры на основе реакции Манниха формальдегида с природным полимером альгината натрия с синтетическим полимером полиэтиленимином [13]. Благодаря пористой поверхности сенсора, создаваемой за счет контролируемых условий сушки и замораживания, молекулы формальдегида быстро проникают вглубь материала, обеспечивая быстрый отклик (несколько минут) и низкий порог обнаружения ($0,02 \text{ мг/м}^3$). Однако, сложные условия синтеза, являются сдерживающим фактором для производства таких устройств. Разработанные микрожидкостные аналитические устройства на бумаге (μ PADs, microfluidic Paper-Based Analytical Devices) легко используются для визуального качественного и полуколичественного анализа. Система использует два независимых рН-индикатора (тимоловый синий и бромфеноловый синий) для создания надежного цветового отклика [14]. Принцип работы основан на непрямой детекции высвобождаемой кислоты, например, при реакции формальдегида с сульфатом гидроксиламина ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). В ходе этой реакции альдегидная группа окисляется, а в среду высвобождается серная кислота. Однако, другие альдегиды, могут мешающее влияние. Основой еще одного сенсора [15] служит микрожидкостный чип, изготовленный из полидиметилсилоксана методом мягкой литографии. В основе методологии лежит классическая реакция Нэша, когда в качестве реагента используется смесь на основе ацетилацетона, ацетата аммония и уксусной кислоты, приводящая в присутствии формальдегида к образованию желтого флуоресцентного соединения 3,5-диацетил-1,4-

дигидролутидина. Однако, метод обладает очевидными недостатками: реакция Нэша обычно используется не в колориметрическом, во флуоресцентном исполнении, кроме того, она характеризуется низкой скоростью и для полного протекания требуется нагрев до 50-60 °С.

Был разработан чувствительный элемент для определения формальдегида, на основе реактива Шиффа, помещенного на пористый мембранный стеклянный материал [16]. Реактив Шиффа является недорогим и доступным реагентом, однако мембранное стекло, используемое авторами, является дорогим и сводит на нет основное достоинство колориметрии – простоту и доступность. Целью данной работы было разработать недорогой бумажный колориметрический сенсор для оперативного контроля содержания формальдегида в воздухе помещений на основе реакции Шиффа с использованием визуального наблюдения и цифровой обработки на смартфоне.

Экспериментальная часть

Приготовление и стандартизация раствора фуксинсернистой кислоты

Основой для создания колориметрического сенсора послужил классический реагент Шиффа – фуксинсернистая кислота. Для приготовления реагента Шиффа использовали стандартные химические реагенты квалификации х.ч. Навеску основного фуксина массой 1 г растворяли в 200 мл дистиллированной воды на кипящей водяной бане. После полного растворения красителя и охлаждения полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр в мерную колбу на 1 л. К охлажденной и профильтрованной основе добавляли 30 мл 20 % водного раствора калия метабисульфита. Смесь тщательно перемешивали и выдерживали в течение 20 минут для завершения реакции. Затем для стабилизации образующегося соединения и создания оптимальной кислой среды добавляли 10 миллилитров концентрированной соляной кислоты. Объем раствора доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и оставляли не менее чем на 24 часа в темноте. Перед каждой серией экспериментов проводили стандартизацию методом йодометрического титрования. В коническую колбу отбирали 3 мл приготовленного реактива, добавляли крахмальный индикатор и титровали 0,05 М раствором йода до появления устойчивого синего окрашивания. Нормальным считался расход титранта в интервале от 3 до 4 мл. Отклонение от этого диапазона указывало на нарушение баланса компонентов. Если расход йода был меньше 3 мл, к реактиву добавляли расчетное количество метабисульфита калия для восполнения дефицита сульфит-ионов. Если же расход превышал 4 мл, что свидетельствовало об избытке сульфитирующего агента, способного замедлять реакцию с формальдегидом, проводили корректировку добавлением дополнительного количества раствора основного фуксина. После корректировки реактив снова выдерживали сутки и повторяли титрование для подтверждения его готовности. Стандартизированный раствор хранили в склянке из темного стекла с притёртой пробкой, что обеспечивало его стабильность в течение нескольких недель.

Изготовление бумажных колориметрических сенсоров

Хлопковую бумагу нарежали на полоски размером 40 мм на 20 мм. Для пропитки бумаги был приготовлен раствор, содержащий 50 мл реактива Шиффа, 50 мл воды и 10 мл фосфорной кислоты. Реакция самой фуксинсернистой кислоты с формальдегидом не специфична, в нее вступают и другие альдегиды, однако в сильнокислой среде в реакцию вступает только формальдегид. Предыдущие исследования [18, 19] и наши предварительные опыты показали, что наиболее яркое окрашивание образуется при использовании для подкисления среды фосфорной кислоты. Бумагу погружали в приготовленный раствор на 1 минуту, а затем быстро высушивали горячим воздухом в течение 2–3 минут.

Проведение эксперимента по калибровке сенсоров

Эксперименты проводили с использованием эксикаторов диаметром 240 мм. На рис. 1 продемонстрирована схема эксперимента.

На дно эксикатора помещали растворы формалина с рассчитанной концентрацией, обеспечивающей заданную концентрацию формалина в газовой среде. В табл. 1 приведены концентрации водных растворов и концентрации газообразного формальдегида.

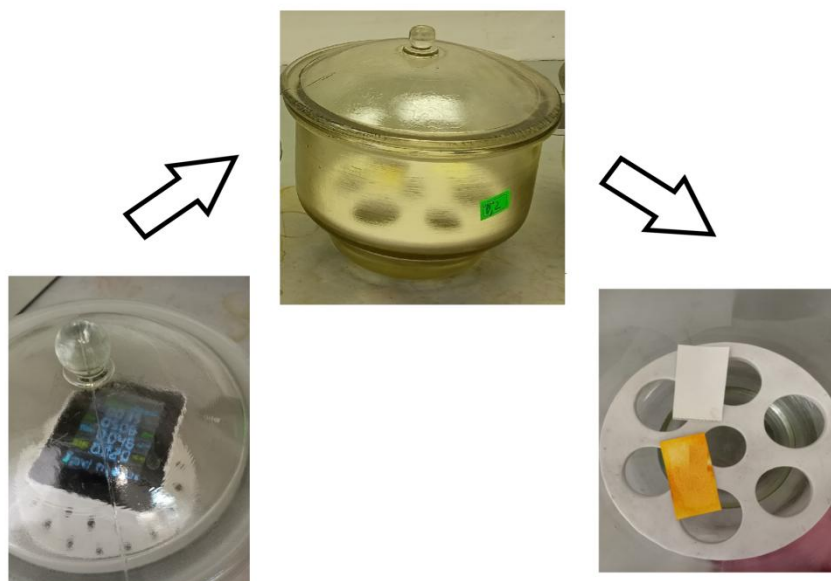


Рис. 1. Схема эксперимента

Расчёт концентраций растворов для перехода формальдегида из жидкости в газ

Таблица 1

Объём раствора формальдегида 1,5 мг/л, мл	Концентрация HCHO в водном растворе, моль/л	Концентрация газообразного HCHO, мг/м ³
0,20	$8,22 \times 10^{-5}$	0,02
0,53	$2,69 \times 10^{-4}$	0,06
2,00	$9,86 \times 10^{-4}$	0,20
5,20	$2,60 \times 10^{-3}$	0,50

Контроль концентрации формальдегида производили с помощью портативного анализатора воздуха (Air Quality Detector, Китай). Исходный раствор формальдегида с концентрацией 1,5 мг/л получали разбавлением формалина, для этого 3,8 мл концентрированного раствора (37%-ного) разбавляли в колбе на 1 л. Путем последовательных разбавлений готовили рабочие растворы, обеспечивающие в замкнутом объёме (эксикаторе) равновесную концентрацию паров формальдегида в диапазоне от 0,025 до 0,5 мг/м³. Подготовленные бумажные колориметрические сенсоры размещали на решётке в верхней части эксикатора. После размещения образцов эксикатор немедленно закрывали герметичной крышкой. Все опыты проводились при постоянной комнатной температуре (20 ± 2 °C) и естественном освещении, исключая прямое попадание солнечных лучей на эксикаторы.

Использовали приложение для смартфонов PhotoMetrix PRO® на платформе Android предназначено для одномерного (зависимость аналитического сигнала от одного параметра) и многомерного (зависимость аналитического сигнала от многих параметров – цветовых каналов) цветометрического анализа различных объектов [20–25]. Съёмка окраски сенсора проводилась на белом матовом фоне. Смартфон (Redmi note 10 pro) фиксировался на расстоянии 10–12 см от образца. Для устранения влияния автоматических настроек камеры использовались ручной режим съёмки. В приложении проводили многомерный анализ с использованием цветометрических каналов R, G, B, реализуя алгоритм частичной регрессии метода наименьших квадратов (PLS) [21–23]. Используя данный алгоритм, можно определить концентрацию действующего вещества по градуировочной зависимости, рассчитанной методом PLS. На рис. 2 представлена установка параметров в приложении PhotoMetrix PRO®.

Спектры поглощения образцов были сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-2700 с использованием приставки модели ISR-2600 для твердотельных образцов.

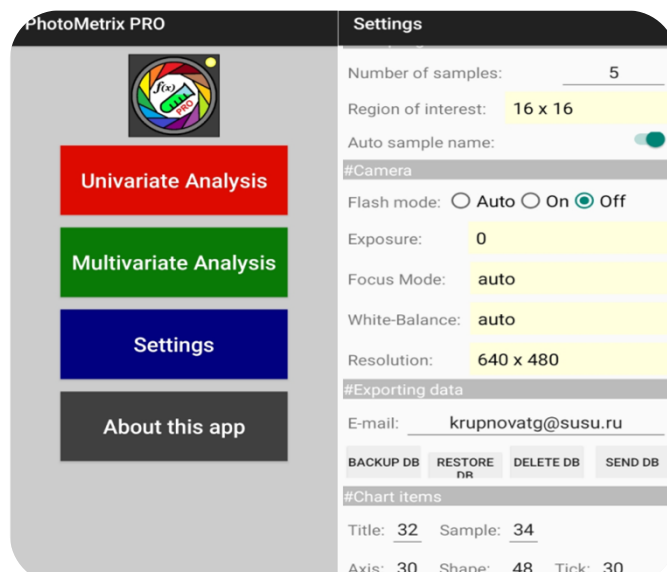


Рис. 2. Установка параметров в приложении PhotoMetrix PRO®

Результаты и их обсуждение

После обработки бумаги раствором фуксинсерной и фосфорной кислот и высушивания появляется ярко-желтая окраска, которая согласно литературным данным вызвана основным фуксином с двумя бензольными кольцами в одной плоскости [18]. После помещения в воздушную среду, содержащую формальдегид, окраска в течение часа исчезает пропорционально концентрации формальдегида. На рис. 3 показана шкала изменения окраски сенсора в течение 1 часа.



Рис. 3. Изменение окраски бумажного колориметрического сенсора в течение 1 ч воздействия формальдегида

На рис. 4 представлена регрессионная зависимость, R^2 равная 0,9847, с использованием мобильного приложения PhotoMetrix.

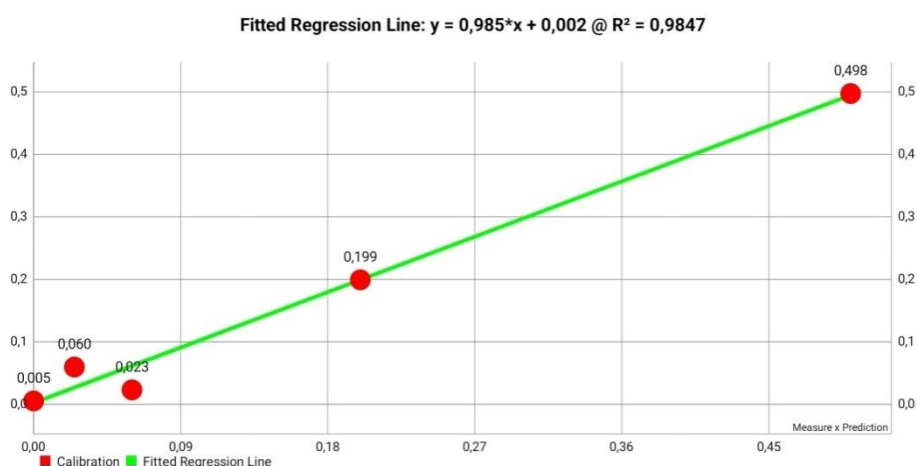


Рис. 4. Регрессионная зависимость, полученная в приложении PhotoMetrix при одночасовом воздействии

Данная колориметрическая шкала может быть использована для детектирования формальдегида при короткосрочном воздействии.

Далее при воздействии формальдегида в течение 24 часов происходит появление ярковыраженной фиолетовой окраски, интенсивность которой пропорциональна концентрации формальдегида. На рис. 5 показана шкала изменения окраски сенсора в течение 24 часов.

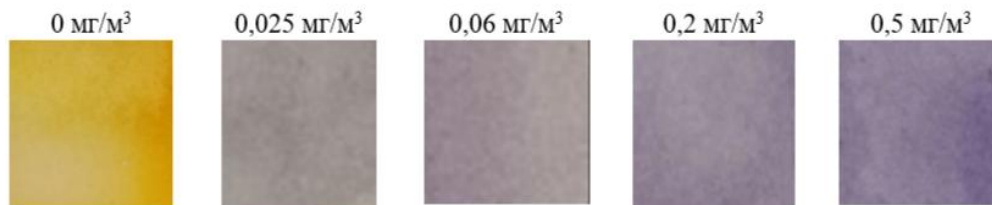


Рис. 5. Изменение окраски бумажного колориметрического сенсора в течение 24 ч воздействия формальдегида

На рис. 6 продемонстрирована регрессионная зависимость, R^2 равная 0,9927, которая может быть использована в качестве калибровочной прямой при 24 часов воздействии формальдегида.

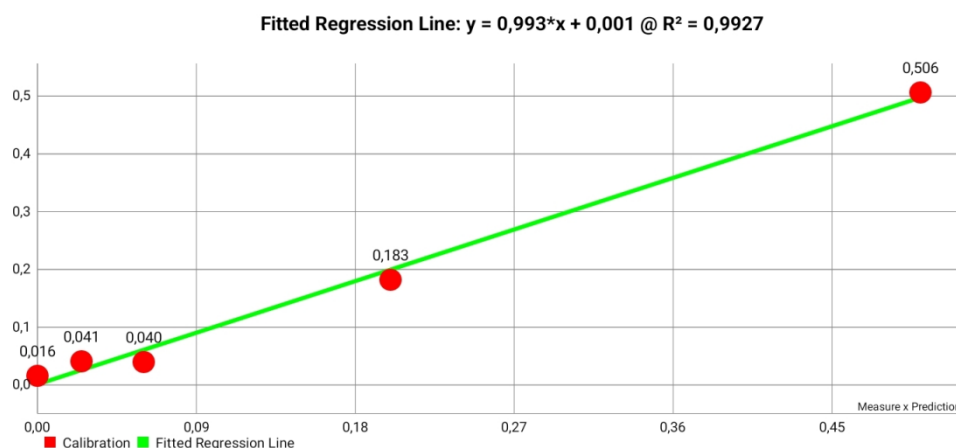


Рис. 6. Регрессионная зависимость, полученная в приложении PhotoMetrix при 24-часовом воздействии

На схеме представлена химическая реакция фуксинсерной кислоты с формальдегидом.

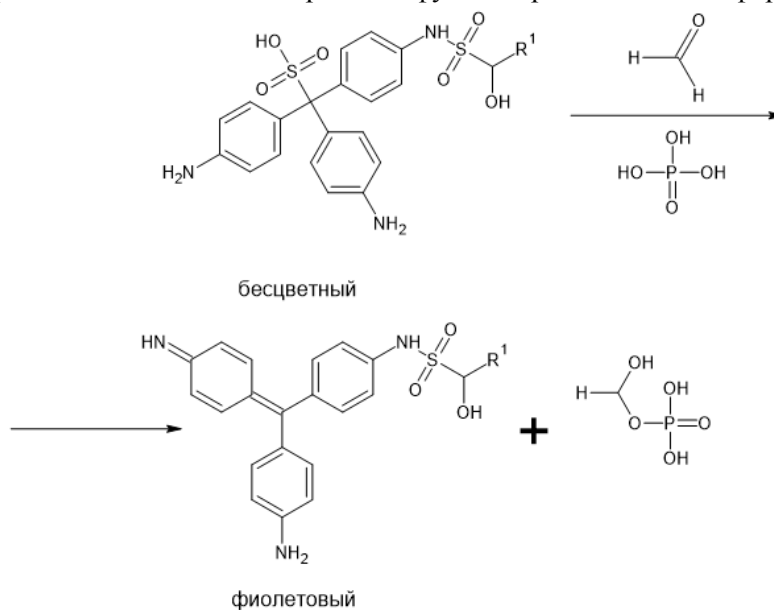


Схема. Уравнение химической реакции фуксинсерной кислоты с формальдегидом

В ходе реакции происходит переход из молекулы с двумя бензольными кольцами в одной плоскости (желтая окраска) в молекулу с тремя бензольными кольцами в одной плоскости (обесцвечивание) и образование хиноидной формы красителя в присутствии фосфорной кислоты (фиолетовая окраска) с максимумом поглощения 570 нм. На рис. 7 представлен спектр поглощения сенсора, спустя 24 часов нахождения в среде формальдегида с концентрацией 0,5 мг/м³.

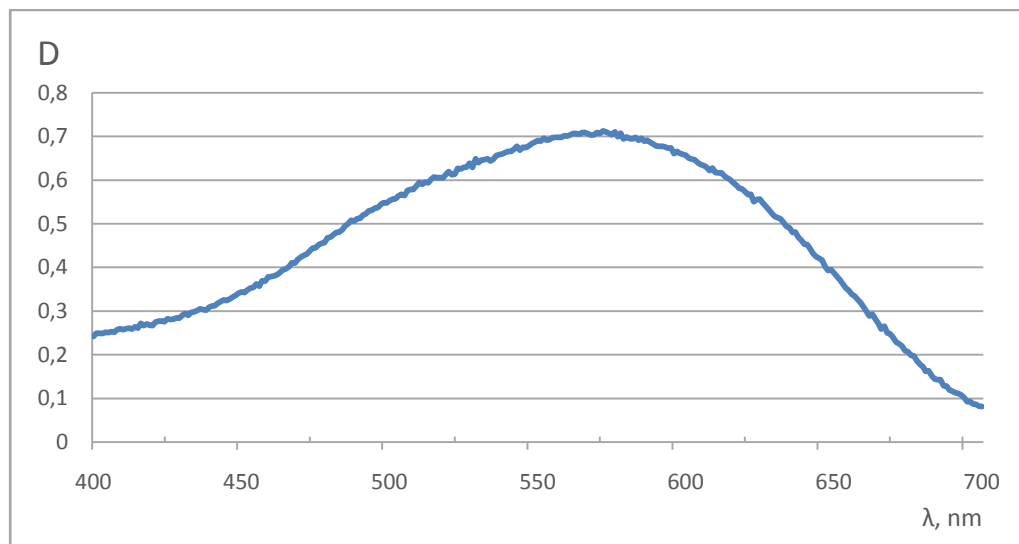


Рис. 7. Спектр поглощения образца через 24 ч воздействия формальдегида с концентрацией 0,5 мг/м³

Накопительный эффект появления фиолетового окрашивания в течение 24 часов с квазилинейным увеличением интенсивности окраски в зависимости от концентрации формальдегида можно использовать для оценки превышения ПДК среднесуточной.

Заключение

Был разработан бумажный колориметрический сенсор для определения формальдегида в воздухе помещений. Сенсор был изготовлен из хлопковой бумаги, пропитанной реактивом Шиффа и фосфорной кислотой. Сенсор после воздействия формальдегида изменял цвет с жёлтого через обесцвечивание на фиолетовый, а пик поглощения появлялся на длине волны 570 нм. Сенсор подходит как для визуального определения наличия формальдегида, так и для цифрового с использованием смартфона. Между интенсивностью окраски сенсора после воздействия формальдегида и величиной концентрации формальдегида, подвергшегося воздействию, существует квазилинейная зависимость. С помощью сенсора определить широкий диапазон концентраций формальдегида, от 0,02 до 0,5 мг/м³ как при краткосрочном воздействии в течение 1 часа, так и при долгосрочном воздействии в течение 24 ч.

Список источников

1. Халиков И.С. // Журн. экологическая химия. 2019. № 28(6). С. 307. DOI: 10.25996/6854.2024.24.75.001.
2. Salthammer T., Mentese S., Marutzky R. // Chem. Rem. 2010. V. 110, No. 4. P. 2536. DOI: 10.1021/cr800399g.
3. Meshalkina M., Sushnikov V., Kryzhova N. // MATEC Web Conf. 2018. V. 245. Art. No. 03003. DOI: 10.1051/mateconf/201824503003.
4. Villadiego-Molinares M.M., Ramirez-Martinez J.A., Rodriguez-Pulido A.I. // Revista de la Facultad de Medicina. 2020. V. 68, No. 3. DOI: 10.15446/revfacmed.v68n3.73188.
5. Golden R. // Crit Rev Toxicol. 2011. V. 41, No. 8. P. 672. DOI: 10.3109/10408444.2011.573467.
6. Collins J.J., Lineker G.A. // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2004. V. 40, No. 2. P. 81. DOI: 10.1016/j.yrtph.2004.04.006
7. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

8. Крупнова Т.Г., Ракова О.В., Кочегоров В.М. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2022. Т. 14, № 3. С. 139. DOI: 10.14529/chem220315.
9. Su T., He R. // Formaldehyde and Cognition. Dordrecht: Springer Netherlands. 2017. P. 271. DOI: 10.1007/978-94-024-1177-5_14.
10. Gao X., Zhang X., Nie Y., Bao J. // Atmosphere. 2025. V. 16, No. 1. P. 107. DOI: 10.3390/atmos16010107.
11. РД 52.04.824-2015 «Массовая концентрация формальдегида в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с фенол гидразином». [Электронный ресурс] // <http://libnorm.ru/Files2/1/4293755/4293755244.pdf>
12. Yang F., Ge L. // Sensors. 2023. V. 23, No. 24. P. 9887. DOI: 10.3390/s23249887.
13. Sui Z., Fang M., Lin H. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 635. P. 14. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.12.133.
14. Krupnova T., Rakova O., Bondarenko K. // International Journal of GEOMATE. V 25, No. 108. P. 208. DOI: <https://doi.org/10.21660/2023.108.3892>
15. Li F., Tao Z., Yang J. Biomass Hydrogel with Core-Shell Structure for High-Sensitivity Indoor Trace Formaldehyde Detection [Электронный ресурс] // SSRN. 2023. URL: <https://ssrn.com/abstract=4654326>
16. Liao C., Zhang M., Gao N. // Chemosensors. 2021. V. 9, No. 12. P. 335. DOI: 10.3390/chemosensors9120335.
17. Guo X.-L., Chen Y., Jiang H.-L. // Sensors. 2018. V. 18, No. 9. P. 3141. DOI: 10.3390/s18093141.
18. Yamada Y., Nakamura J., Uchiyama M. // Sens. Actuators, B. 2008. V. 129, No. 2. P. 544. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.002.
19. Subasi N.T. // Schiff Base Org., Inorg. Phys. Chem. 2022. DOI: 10.5772/intechopen.108178.
20. Muhen L., Prestes O., Flores M. // Molecules/2022/27.4721. DOI: 10.3390/molecules27154721
21. Ferrão M., Teichmann A., Magnus V. // J. Braz. Chem. Soc. 2016. V. 27, No. 11. DOI: 10.5935/0103-5053.20160182.
22. Helfer G.A., Bock F.C., Tischer B. // J. Braz. Chem. Soc. 2021. V. 32, No. 2. P. 256. DOI: 10.21577/0103-5053.20200199.
23. Wei W., Huang J., Gao W., Lu X. // Chemosensors. 2021. V. 9, No. 2. P. 25. DOI: 10.3390/chemosensors9020025.
24. Liu J., Wu H., Liu Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15, No. 42. DOI: 10.1021/acsaami.3c09940.
25. Mutlu Y., Kilic V., Ozdemir G. // The Analyst. 2017. V. 142, No. 13. DOI: 10.1039/C7AN00741H.

Лычкин Глеб Владимирович – студент магистратуры, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lychkingleb@mail.ru

Шарапова Ирина Тагировна – студент бакалавриата, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: itsevervess@gmail.com

Турышев Илья Михайлович – студент магистратуры, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: turishevil@yandex.ru

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rakovaov@susu.ru

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: krupnovatg@susu.ru

Статья поступила в редакцию 2 февраля 2026 г.

The article was submitted 2 February 2026.

ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЗА СЧЁТ ПРЯМОЙ КАРБОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

**О.В. Ракова^{1✉}, Т.Г. Крупнова¹, А.Н. Ефремов¹, Д.М. Галимов¹,
Д.И. Ракова², Р.З. Шакиров¹, К.С. Карагаева¹**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
Санкт-Петербург, Россия

✉ rakovaov@susu.ru

Аннотация. В связи с увеличением использования топлива в промышленности в атмосферу выбрасывается огромное количество диоксида углерода, что считается одной из основных причин глобального потепления. Шлаки сталелитейной и черной металлургии – это один из видов твердых отходов, который содержит большое количество щелочных минеральных фаз и может эффективно улавливать углекислый газ. Данная работа посвящена изучению и анализу возможности различных видов металлургических шлаков, проанализирована их способность связывать диоксид углерода в процессе прямой карбонизации. Для решения поставленных задач были определены химический и фазовый составы шлаков, дана оценка содержания в шлаках минералов, способных участвовать в процессе карбонизации. Результаты показали, что во внепечных шлаках АКП ККЦ и шлаках ДП присутствуют соединения и фазы, потенциально активные для карбонизации в технологии связывания диоксида углерода. Но, при выбранных условиях (прямая карбонизация, температура среды 20 °С, соотношение жидкой и твердой фаз L/S = 10, времени карбонизации 30 минут) для связывания углекислого газа в устойчивые твердые карбонатные соединения наилучшим образом подходят внепечные шлаки АКП кислородно-конвертерного производства. При этом основными реакционно-способными веществами, способными к карбонизации, в данном виде шлака являются периклаз (MgO) и силикат кальция (C2S), массовая доля которых составляет 4,6 и 60,1 % соответственно.

Ключевые слова: металлургические шлаки, прямая карбонизация, фазовый состав, потенциал карбонизации

Для цитирования: Изучение потенциала улавливания углекислого газа за счёт прямой карбонизации металлургических шлаков / О.В. Ракова, Т.Г. Крупнова, А.Н. Ефремов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 170–178. DOI: 10.14529/chem260215

Original article
DOI: 10.14529/chem260215

STUDY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE POTENTIAL DUE TO DIRECT CARBONATION OF METALLURGICAL SLAGS

**O.V. Rakova^{1✉}, T.G. Krupnova¹, E.N. Efremov¹, D.M. Galimov¹,
D.I. Rakova², R.Z. Shakirov¹, K.S. Karagaeva¹**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

✉ rakovaov@susu.ru

Abstract. Due to the increased use of fuels in industry, a huge amount of carbon dioxide is released into the atmosphere, which is considered one of the main causes of global warming. Steel and ferrous metallurgy slags are a type of solid waste that contains a large number of alkaline mineral phases and can effectively capture carbon dioxide. This work is devoted to the study and analysis of the possibility of various types of metallurgical slags, their ability to bind carbon dioxide in the process of direct carbonation is analyzed. To solve the tasks set, the chemical and phase compositions of the slags were determined, and

the content of minerals in the slags capable of participating in the carbonization process was estimated. The results showed that compounds and phases potentially active for carbonation in the technology of carbon dioxide binding are present in the slags formed in a ladle-furnace unit and blast furnace slags. However, under the selected conditions (direct carbonation, medium temperature 20 °C, ratio of liquid and solid phases L/S = 10, carbonation time 30 minutes), the slags formed in a ladle-furnace are best suited for the binding of carbon dioxide into stable solid carbonate compounds. At the same time, the main reactive substances capable of carbonation in this type of slag are periclase (MgO) and calcium silicate (C2S), the mass fraction of which is 4.6% and 60.1%, respectively.

Keywords metallurgical slags, direct carbonation, phase composition, carbonation potential

For citation: Rakova O.V., Krupnova T.G., Efremov E.N., Galimov D.M., Rakova D.I., Shakirov R.Z., Karagaeva K.S. Study of carbon dioxide capture potential due to direct carbonation of metallurgical slags. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):170–178. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260215

Введение

Актуальность карбонизации промышленных отходов и природных минералов (также известной как минеральное связывание CO₂) стремительно растет в контексте глобальных усилий по декарбонизации и достижению углеродной нейтральности [1]. Это направление находится на стыке нескольких критически важных тем: климат, промышленность и экономика замкнутого цикла. Даже при самом быстром переходе на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) определенные сектора экономики (цементная, металлургическая, химическая промышленность) будут продолжать эмитировать CO₂. Улавливание, использование и хранение углерода (CCS) – это новая стратегия, которая зарекомендовала себя как многообещающий инструмент для долгосрочного решения проблемы выбросов CO₂ [2].

Для связывания углекислого газа в устойчивые твердые карбонатные соединения необходимо наличие в составе исходного сырья реакционноспособных оксидов двухвалентных металлов кальция и магния (Ca²⁺, Mg²⁺), либо таких техногенных минеральных фаз, гидратация которых протекает с образованием данных оксидов [3]. В качестве сырья могут использоваться металлургические шлаки (доменные или сталеплавильные) и природные минералы (оливин ((Mg,Fe)₂SiO₄) и серпентин (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), волластонит (CaSiO₃)), а также отходы горнодобывающей промышленности (нефелиновые хвосты) [4].

В настоящее время связывание углекислого газа в основном осуществляется путём геологического хранения в выработанных пространствах [5, 6] (закачку на газовых и нефтяных месторождениях), повторным использованием в технологических процессах, взаимодействием с природными минералами на основе минеральной карбонизации. Альтернативой использования природных минералов в качестве сырья при минеральной карбонизации является применение промышленных отходов горно-металлургической отрасли [7, 8].

Металлургические шлаки – неизбежные промышленные отходы при производстве стали и чугуна, в мире ежегодно предприятия черной металлургии образуют около 310–380 млн т. шлаков при производстве чугуна, 180–270 млн т. – при получении стали [9]. В настоящий момент, данные шлаки в основном перерабатываются для производства цемента и бетона [10], строительства дорог [11, 12], битумных смесей [13, 14]. Но, использование шлака для этих целей ограничено из-за расширения, связанного с гидратацией и минералогическими изменениями [15]. Одним из эффективных методов решения этих проблем признана карбонизация шлаков с одновременным улавливанием углекислого газа [16, 17].

При минерализации шлаков углекислым газом используются два основных метода: прямая и непрямая минерализация. Прямая минерализация осуществляется за один этап реакции, в то время как при непрямой минерализации требуется дополнительный этап извлечения реакционноспособного соединения [18, 19]. И прямой, и непрямой методы могут быть реализованы двумя способами: сухим и водным, которые имеют разные характеристики сорбции CO₂. При сухом способе молекулы CO₂ хемосорбируются на твердом теле за счет прочных химических связей или физически сорбируются за счет более слабых межмолекулярных связей в результате взаимодействия между молекулами CO₂ и сорбентом. При водной сорбции CO₂ сначала растворяется в растворителе [20–22].

Экспериментальная часть

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были отобраны следующие шлаки: печные шлаки ККЦ (кислородно-конвертерного цеха), печные шлаки ЭСПЦ (электросталеплавильного цеха), печные шлаки доменной печи, шлаки внепечной обработки после ККЦ из нескольких разных плавков. Эти основные шлаки были сформированы в агрегате ковш-печь (АКП) кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) и агрегате внепечной обработки стали (АКЦ) электросталеплавильного цеха (ЭСПЦ). Шлаки представляют собой гетерогенное техническое образование, в измельченном виде – светло-серый порошок с вкраплениями белого цвета или графитовый порошок, в зависимости от плавки (рис. 1). Шлаки отбирались в остывшем состоянии, предварительно были подвергнуты дроблению, измельчению и сортировке, для проведения эксперимента отбирались пробы размером частиц менее 1 мм.

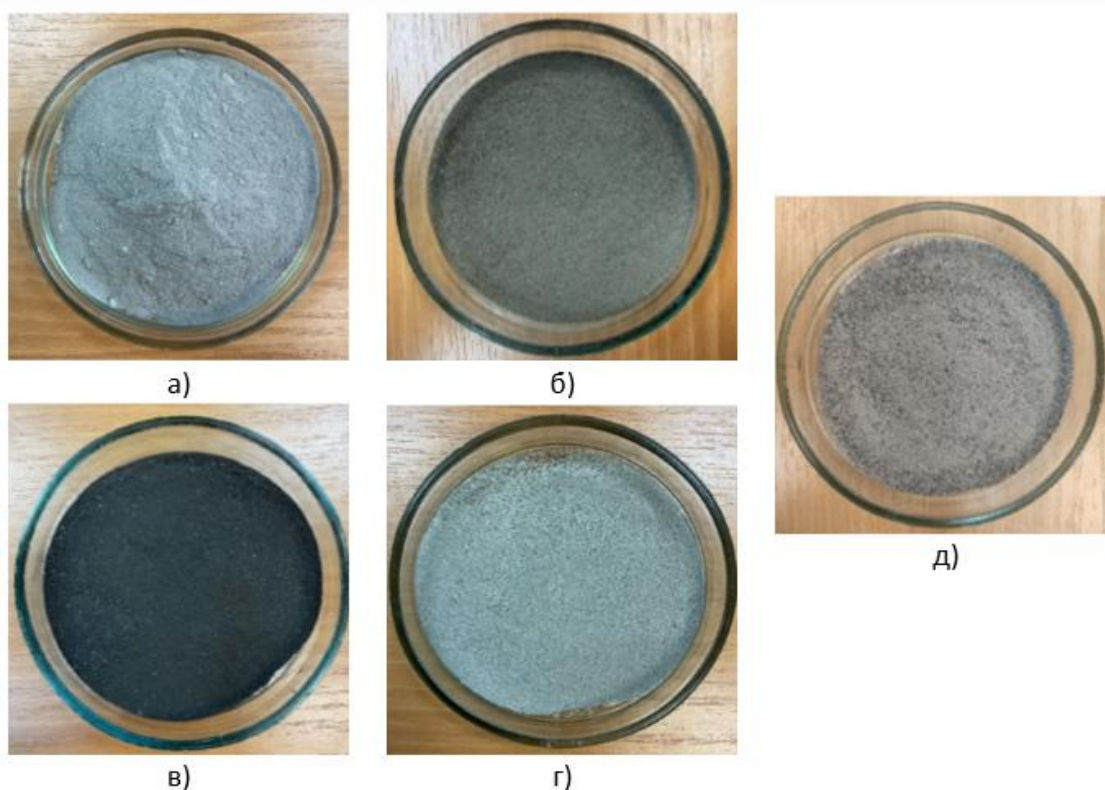


Рис. 1. Изображения различных видов шлаков: а) АКП ККЦ; б) ККЦ; в) ЭСПЦ; г) АКП ЭСПЦ; д) ДП

Методы

Химический состав проб шлаков определен методом рентгеновской флуоресценции (РФА).

Фазовый состав шлака определен с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Сканирование проводилось в диапазоне от 5 до 90 $2\theta^\circ$ со скоростью 5 $2\theta^\circ/\text{мин}$.

Регистрацию ИК-спектров пропускания проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и числом повторений 40. Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с KBr, которые готовили при соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr и прессовали под давлением 2 $\text{т}/\text{см}^2$ в течение 30 с.

Потерю массы и тепловые эффекты оценивали с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия), позволяющего проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC) и термогравиметрический анализ (TGA). Масса шлака составляла 10 мг, исследование проводилось в атмосфере аргона со скоростью около 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ при комнатной температуре до 900 $^\circ\text{C}$.

Карбонизация в жидкой фазе проводилась в реакторе, который был оснащён устройством для магнитного перемешивания. Параметры карбонизации были установлены на $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $L(\text{ж})/S(\text{тв}) = 10$. В процессе карбонизации проводилось измерение pH суспензии. К навеске шлака добавлялась дистиллированная вода в соотношении 1:1 при перемешивании, выдерживалось время для протекания реакции гидролиза (контролировалось изменением pH). Затем, когда pH суспензии переставал изменяться, к полученной суспензии добавлялся углекислый газ, растворенный в воде (концентрация углекислого газа 10 %), объём суспензии доводился до соотношения 1:10. Время карбонизации составило 30 минут. Затем полученную карбонизированную пробу отфильтровывали и сушили на воздухе.

Обсуждение результатов

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) образцов позволил определить их химический состав. Результаты были представлены в виде оксидов и приведены в таблице.

Усредненный химический состав исследуемых шлаков (в оксидах)

Образец	Масс. %							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
АКП ККЦ	3,22	1,51	23,34	0,79	69,12	0,00	0,79	1,23
АКП ККЦ	3,36	1,80	22,17	0,80	69,07	0,00	0,84	1,96
ККЦ	4,78	9,26	15,07	0,81	59,90	0,00	0,85	9,34
ККЦ	5,04	2,33	21,95	1,32	50,24	0,35	9,63	9,14
ЭСПЦ	7,14	2,04	10,40	1,34	31,69	4,99	2,67	39,73
АКП ЭСПЦ	4,40	8,94	16,21	0,71	65,63	0,00	0,38	3,74
АКП ЭСПЦ	4,69	3,39	21,28	1,46	53,28	0,00	6,80	9,10
ДП	11,24	10,76	32,08	1,25	42,89	0,00	0,60	1,17

Все виды шлаков в основном содержат CaO и SiO₂, массовая доля которых превышает 10 %. К второстепенным компонентам с массовой долей менее 10 % относятся MgO, Al₂O₃ (кроме доменных шлаков), FeO, P₂O₅, MnO. В шлаке электродуговой печи и одной из проб конвертерного шлака содержался Cr₂O₃, массовая доля которого составляет 4,99 и 0,35 % соответственно.

На основе полученных данных, из всех представленных проб наиболее перспективными являются шлаки внепечной обработки после ККЦ (АКП ККЦ). Они имеют достаточно постоянный состав и основность по ((CaO + MgO)/SiO₂) порядка 3–4. Именно эти пробы были подвергнуты принудительной прямой водной карбонизации. Так же для карбонизации были взяты доменные шлаки (ДП), так как именно этого типа шлака образуется больше всего на комбинате. По сравнению с прямой газовой карбонизацией шлаков, реакция прямой водной карбонизации имеет более высокую степень химической конверсии. Реакция взаимодействия шлаков с CO₂ в водных растворах состоит из трёх этапов: растворение CO₂ в воде, высвобождение Ca/Mg из шлака в воде и осаждение карбоната кальция или магния [23], данные процессы сопровождаются изменением реакции среды, что и наблюдалось в нашем случае.

Результаты рентгенофазового анализа исходных некарбонизированных шлаков АКП ККЦ и ДП указывают на наличие в них разных кристаллических фаз. Шлаки АКП ККЦ содержат в основном фазы кальция и магния в виде ларнита, периклаза и силиката Ca-Mg-Al. Минеральный состав данного шлака в основном состоит из дикальциевого силиката (Ca₂SiO₄), кальцита (CaCO₃), а также свободных MgO и CaO. Минеральный состав стального шлака оказывает значительное влияние на связывание CO₂, и основными реакционноспособными веществами являются периклаз (MgO) и силикат кальция (Ca₂SiO₄) (рис. 2).

С помощью дифрактограммы шлака ДП (рис. 3) можно подтвердить наличие мелилита (твёрдый раствор акерманита и геленита), так как имеются все рефлексы, характерные для акерманита 2CaO · MgO · 2SiO₂ и геленита 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ [24]. Учитывая химический состав шлака, можно предположить, что присутствующий в нем мелилит ближе по составу к акерманиту, чем к гелениту. Также в шлаке идентифицирован кварц SiO₂, кальцит (CaCO₃), свободные MgO и CaO.

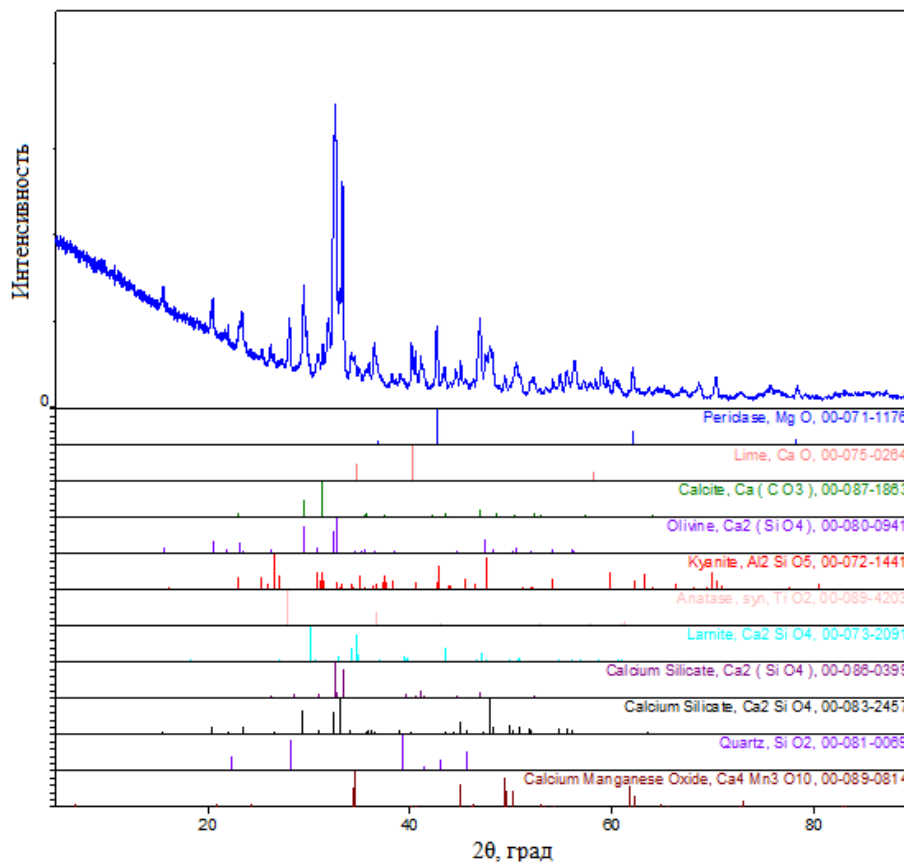


Рис. 2. Рентгенограмма необработанного шлака АКП ККЦ

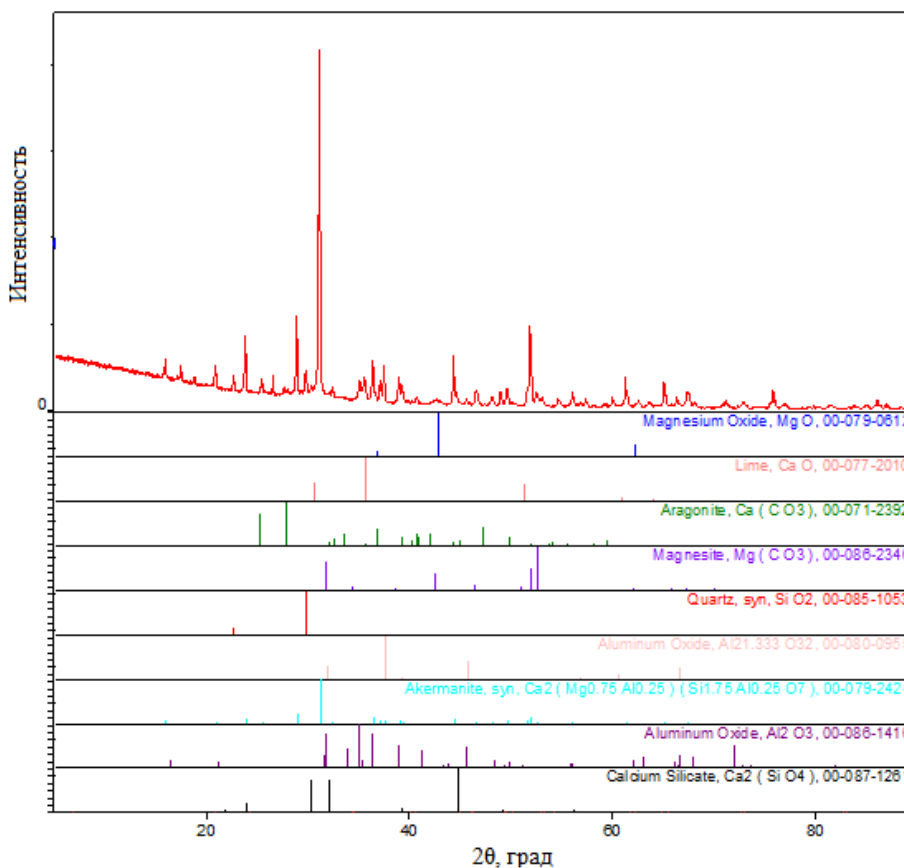


Рис. 3. Рентгенограмма необработанного шлака ДП

Таким образом, РФА показал, что в фазово-минеральном составе шлаков присутствуют фазы, потенциально активные для ускоренной карбонизации в технологии связывания диоксида углерода.

ИК-спектроскопия подтверждает результаты РФА. В ИК-спектре поглощения шлака (рис. 4) для всех выявленных соединений отмечены характерные полосы поглощения. Основой структуры любых силикатов являются кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{2-}$. Поэтому в ИК-спектре шлака имеются интенсивные полосы поглощения, обусловленные колебаниями атомов в кремнекислородных тетраэдрах: симметричные и асимметричные валентные колебания при $780\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и деформационные при $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ [25].

В ИК-спектре присутствуют также полосы поглощения кальцита: обусловленные колебаниями иона CO_3^{2-} полоса при 880 см^{-1} , и отчетливо выраженная полоса при $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ (в шлаке ДП эта полоса находится изначально, до карбонизации, а в шлаке АКП ККЦ появляется уже после с максимумом поглощения при 1425 см^{-1}).

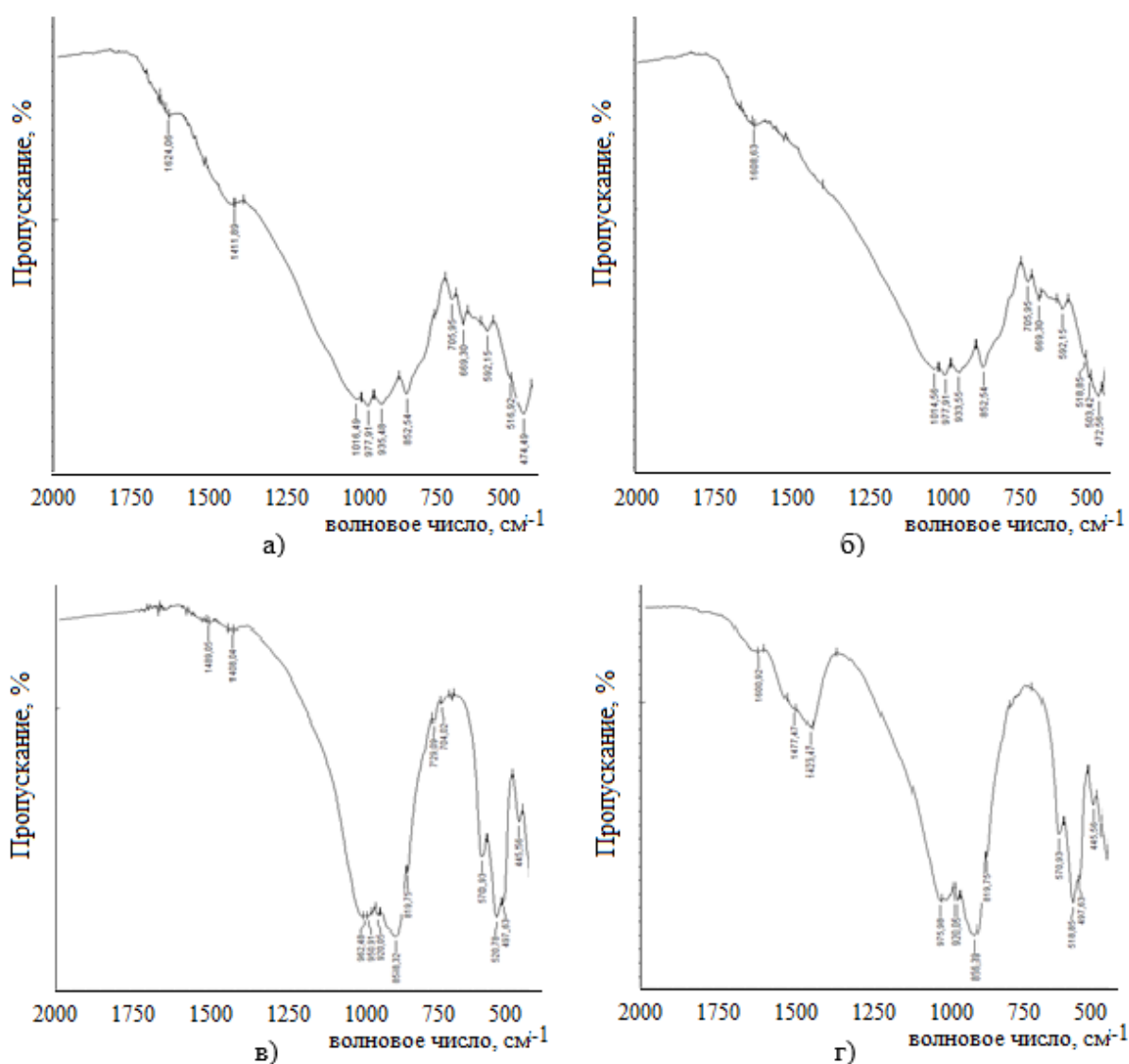


Рис. 4. ИК-спектры образцов исходных и карбонизированных шлаков ДП (а и б соответственно) и образцов исходных и карбонизированных шлаков АКП ККЦ (в и г соответственно)

Для оценки эффективности карбонизации различных строительных материалов и твердых отходов широко используется дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ.

На кривых ТГ исходных шлаков (рис. 5а, в) не наблюдалось пиков в диапазоне температур, характерном для карбонизованных шлаков. Для доменных шлаков кривая до и после карбонизации (рис. 5б) так же не изменилась, что указывает на отсутствие реакции карбонизации либо незначительном ее течении. После карбонизации шлаков АКП ККЦ (рис. 5г) на кривой ТГ наблюдается с реакция термического разложения кальцита, сопровождающаяся потерей массы, эндоэффект при температуре 650–750 °С. Потеря массы на данном этапе составила 2,1 %.

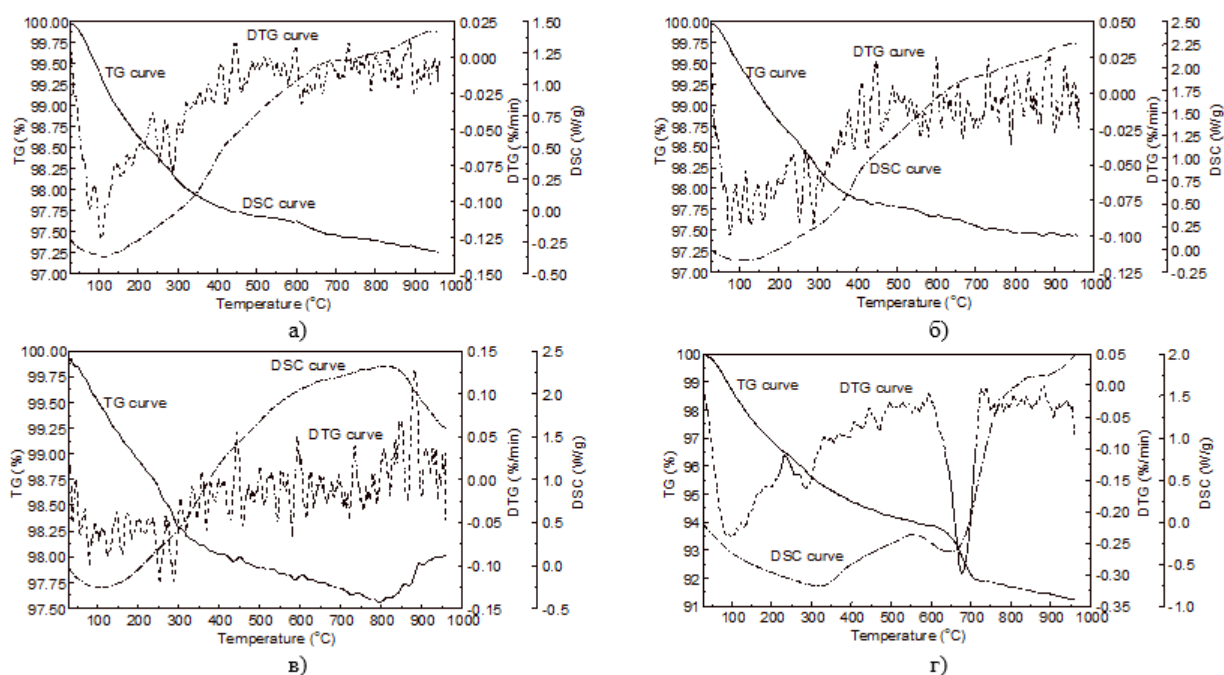


Рис. 5. Кривые ТГ-ДСК образцов исходных и карбонизованных шлаков ДП (а и б соответственно) и образцов исходных и карбонизованных шлаков АКП ККЦ (в и г соответственно)

Заключение

В ходе этого исследования изучалась возможность процесса прямой карбонизации в водной фазе шлаков АКП ККЦ и ДП и последующие изменения их характеристик. Было показано, что и в шлаках АКП ККЦ и шлаках ДП присутствуют соединения и фазы, потенциально активные для карбонизации в технологии связывания диоксида углерода. Но при выбранных условиях (прямая карбонизация, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L(\text{ж})/S(\text{тв}) = 10$, времени карбонизации 30 минут) для связывания углекислого газа в устойчивые твёрдые карбонатные соединения наилучшим образом подходят внепечные шлаки АКП кислородно-конвертерного производства.

Необходимо продолжить изучение процесса карбонизации других видов шлаков, рассмотреть протекание процесса косвенной карбонизации, подобрать оптимальные условия. Дальнейшая работа должна быть направлена на разработку технологического оформления процесса улавливания выбросов и карбонизации металлургических шлаков, уточнение параметров и характеристик протекания реакций в реальных условиях.

Список источников

1. Li J., Hitch M., Power I.M. et al. // Minerals. 2018, V. 8, No. 4. P. 147. DOI: 10.3390/min8040147.
2. Pacala S, Socolow R. // Science. 2004. V. 305. P. 968. DOI: 10.1126/science.1100103.
3. Sanna A., Uibu M., Caramanna G. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 4. P. 8049. DOI: 10.1039/C4CS00035H.

4. Lackner K., Wendt C., Butt D. et al. // Energy. 1995. V.20, No. 11. P. 1153. DOI: 10.1016/0360-5442(95)00071-N.
5. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. // Баш. хим. ж. 2020. Т. 27, № 3. С. 103. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-103-115.
6. Ansarizadeh M., Dodds M., Gurpinar O. et al. // Oilfield Rev. 2015. V. 27, No. 2. P. 36. <https://scholar.google.com/scholar?oi=bibs&cluster=5083475723282553621&btnI=1&hl=en>
7. Колодежная Е.В., Гаркави М.С., Воробьев К.А. и др. // Недропользование и транспортные системы. 2023. Т. 13, № 1. С.22. DOI: 10.18503/SMTS-2023-13-1-22-29.
8. Azadi M., Edraki M., Farhang F. et al. // Sustainability. 2019. V. 11, No. 5. P. 1250. DOI: 10.3390/su11051250.
9. Yang J., Firsbach F., Sohn I. // Resour. Conserv. Recycl. 2022. V. 178. Art. no. 106021. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.106021.
10. Золотова Е.С. // Изв. УГГУ. 2024. Т. 1, № 73. С. 97. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-97-105.
11. Pasetto M., Baldo N. // Constr. Build. Mater. 2016. V. 108. P. 112. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.023.
12. Pasetto M., Baldo N. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. P. 938. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.104
13. Pasetto M., Pasquini E., Giacomello G. et al. Life-Cycle Assessment of road pavements containing marginal materials: comparative analysis based on a real case study. In: Pavement Life-Cycle Assess. NY, USA: CRC Press. 2017. P. 199.
14. Skaf M., Manso J.M., Aragon A. et al. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 120. P. 176. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.12.009.
15. Рузавин А.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2018. Т. 18, № 4. С.58. DOI: 10.14529/build180409.
16. Li L., Ling T.C., Pan S.Y. // Sci. Total. Environ. 2022. V. 806. art. no. 150280. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150280.
17. Luo Y., He D. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 49383. DOI: 10.1007/s11356-021-15254-x.
18. Azdarpour A., Asadullah M., Mohammadian E. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 279. P. 615. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.064.
19. Gerdemann S.J., O'Connor W.K., Dahlin D.C. et al. // Environ. Sci. Tech. 2007. V. 41, No. 7. P. 2587. DOI: 10.1021/es0619253.
20. Kwon S., Fan M., Dacosta H.F.M. et al. CO₂ sorption. In: Coal Gasification and Its Applications. NY, USA: Elsevier Inc. 2011. P. 293–339.
21. Guthrie G.D., Carey J.W., Bergfeld D., Byler D., Chipera S., Ziock H., Lackner K.S. Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium. NM, USA: Los Alamos National Laboratory. 2001.
22. Zhao Q., Li J., You K. et al. // Process. Saf. Environ. Prot. 2019. V. 135. P. 81. DOI: 10.1016/j.psep.2019.12.012.
23. Zhao Q., Chu X., Mei X. et al. // Front. Chem. 2020. V. 16, No. 8. art. no. 571504. DOI: 10.3389/fchem.2020.571504.
24. Lafuente B., Downs R.T., Yang H. et al. The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography. Germany, Berlin: W. De Gruyter. 2020. P. 1.
25. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1976. 175 с.

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rakovaov@susu.ru

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: krupnovatg@susu.ru

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

Галимов Дамир Муратович – преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: galimovdm@susu.ru

Ракова Дарья Игоревна – студент, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия.

Шакиров Рустам Золфатович – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Карагаева Карина Сергеевна – студент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Статья поступила в редакцию 23 декабря 2025 г.
The article was submitted 23 December 2025.

Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение
УДК 546.185+546.141+548.3+548.312.2
DOI: 10.14529/chem260216

СТРОЕНИЕ БРОМИДА ГИДРОКСИБУТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин^{1✉}, М.В. Кудряшов², Н.В. Сомов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Структурно охарактеризован ионный комплекс фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]\text{Br}$ (**1**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. По данным РСА **1** $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrOP}$, M 414,28; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,2489(2)$, $b = 10,12300(10)$, $c = 17,4237(3)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,070(2)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 1924,56(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,430$ г/см³, $\mu = 2,226$ мм⁻¹, $F(000) = 852,0$, диапазон сбора данных по θ , град: $2,666$ – $30,507$, размер кристалла $0,443 \times 0,417 \times 0,194$ мм; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 24$; всего отражений 51385; независимых отражений 5297; $R_{\text{int}} = 0,0300$; $GOOF$ 1,043; $R_1 = 0,0246$, $wR_2 = 0,0633$; остаточная электронная плотность $0,740/-0,250$ е/Å³. В катионах гидроксибутилтрифенилфосфония **1** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы CPC в которых изменялись в интервале $106,50(6)^\circ$ – $110,86(6)^\circ$, расстояния P–C составляли $1,7931(12)$ – $1,8004(12)$ 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 2533439 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид, гидроксибутилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Кудряшов М.В., Сомов Н.В. Строение бромид гидроксибутилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 179–182. DOI: 10.14529/chem260216

Brief report
DOI: 10.14529/chem260216

STRUCTURE OF HYDROXYBUTYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

V. V. Sharutin^{1✉}, 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. The ionic phosphorus complex $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]\text{Br}$ (**1**), in whose phosphonium cations the phosphorus atoms have a distorted tetragonal coordination, has been structurally characterized. According to X-ray diffraction data, **1** $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrOP}$, M 414,28; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 11,2489(2)$, $b = 10,12489(2)$, $c = 17,4237(3)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,070(2)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 1924,56(5)$ Å³, $Z = 4$, $\sigma_{\text{calc}} = 1,430$ g/cm³, $\mu = 2,226$ мм⁻¹, $F(000) = 852,0$, θ data acquisition range, deg: $2,666$ – $30,507$, crystal size $0,443 \times 0,417 \times 0,194$ mm; reflection index ranges $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 24$; total reflections 51385; independent reflections 5297; $R_{\text{int}} = 0,0300$; $GOOF$ 1,043; $R_1 = 0,0246$, $wR_2 = 0,0633$; residual electron density $0,740/-0,250$ e/Å³. In hydroxybutyl triphenylphosphonium cations **1**, the phosphorus atoms have tetragonal coordination, the CPC angles in which varied

© Шарутин В.В., Кудряшов М.В., Сомов Н.В., 2026.

in the range of 106,50(6)–110,86(6)°, the P–C distances were 1,7931(12)–1,8004(12) Å, which is slightly lower than the sum of the covalent radii of the 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. 2533439 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: bromide, hydroxybutyltriphenylphosphonium, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Kudryashov M.V., Somov N.V. Structure of hydroxybutyltriphenylphosphonium bromide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):179–182. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260216

Введение

В банке структурных данных Кембриджского университета задепонировано более 1000 структур бромидов алкилтрифенилфосфония [1], особенности строения которых обсуждались в ряде работ, например, в [2–10]. Ранее сообщалось об использовании галогенидов тетраорганилфосфора в элементоорганическом синтезе для получения нитратов органилтрифенилфосфония [11, 12] и аренсульфонатов органилтрифенилфосфония [13–18]. Весьма интересные реакции бромидов органилтрифенилфосфония, приводящие к преобразованию алкильных групп при трифенилфосфиновом фрагменте приведены в [19], поэтому исследование строения бромидов органилтрифенилфосфония весьма актуально. Так, например, были изучены структуры сольвата бромида бензилтрифенилфосфония с диметилсульфоксидом [20], $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ [21] и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]\text{Br}$ [22], определенной с меньшей точностью, чем в настоящей работе.

В приведенной публикации приведены результаты рентгеноструктурного анализа бромида гидроксibuтилтрифенилфосфония (1).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединения 1 производства фирмы Alfa Aesar.

Рентгеноструктурный анализ кристалла 1 проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100°K. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [23], *ShelXle* [24]. 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. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 1 приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2533439); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Таблица

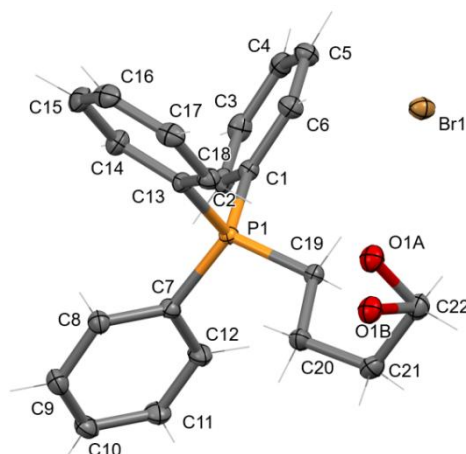
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{POBr}$
M	414,28
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a , Å	11,2489(2)
b , Å	10,12300(10)
c , Å	17,4237(3)
α , град.	90,00
β , град.	104,070(2)
γ , град.	90,00
V , Å ³	1924,56(5)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,430
μ , мм ⁻¹	2,226
$F(000)$	856,0
Размер кристалла (мм)	0,443 × 0,417 × 0,194

Параметр	Значение
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ / MicroMax-003 / ω -сканирование
Область сбора данных по θ , град.	2,666–30,507
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	51385
Независимых отражений	5297
Число уточняемых параметров	299
R_{int}	0,030
$GOOF$	1,043
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0246, wR_2 = 0,0633$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0291, wR_2 = 0,0650$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	-0,250/0,740

Обсуждение результатов

Показано, что структура бромид гидроксibuтилтрифенилфосфония (**1**) состоит из катионов гидроксibuтилтрифенилфосфония и бром-анионов (см. рисунок).



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

Атом кислорода разупорядочен по двум положениям. В катионах атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС изменялись в интервале $106,50(6)^\circ$ – $110,86(6)^\circ$, а длины связей Р–С составляли $1,7931(12)$ – $1,8004(12) \text{ \AA}$, при максимальном удалении алкильного лиганда от атома фосфора. Геометрические параметры комплекса **1** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [1], длины связей Р–С несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров ($1,83 \text{ \AA}$) [25].

Заключение

Таким образом, бромид гидроксibuтилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{OH}][\text{Br}]$ 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. 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
3. Ong H.C., Coimbra J.T.S., Kwek G. et al. // RSC Chem. Biol. 2021. V. 2. P. 1643. DOI: 10.1039/d1cb00099c

4. *De Marco R., Giuso V., Achard T. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. 26, DOI: 10.1002/ejic.202300184
5. *Benaissa I., Taakili R., Lugan N., Canac Y.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 12293. DOI: 10.1039/C7DT02759A
6. *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
7. *Mancinelli J.P., Liu S., Wilkerson-Hill S.M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2022. V. 20. P. 6183. DOI: 10.1039/D2OB00505K
8. *Darmandeh H., Scherpf T., Feichtner K.-S. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2019. V. 25. P. 2793. DOI: 10.1002/zaac.201900333
9. *Sengoden M., Bhat G.A., Darensbourg D.J.* // *RSC Advances.* 2022. V. 12. P. 32440. DOI: 10.1039/D2RA06358A
10. *Hui J., Wang X., Yao X., Li Z.* // *Polym. Chem.* 2022. V. 13. P. 6551. DOI: 10.1039/D2PY01001A
11. *Шевченко Д.П., Шарутин В.В.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14, № 3. С. 62. DOI: 10.14529/chem220307
12. *Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Хажиева К.Р.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2025. Т. 17, № 1. С. 70. DOI: 10.14529/chem250104
13. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
14. *Механошина Е.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
15. *Механошина Е.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
16. *Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
17. *Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А., Захарченкова В.П.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
18. *Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106
19. *Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К., Баранов Е.В.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2025. Т. 17, № 3. С. 97–105. DOI: 10.14529/chem250309
20. *Шарутин В.В.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
21. *Шарутин В.В.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2026. Т. 18, № 1. С. 35. DOI: 10.14529/chem260104
22. *Шарутин В.В., Слепухин П.А.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2026. Т. 18, № 1. С. 185. DOI: 10.14529/chem260116
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A.* 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
24. *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
25. *Бацанов С.С.* // *Журн. неорган. химии.* 1991. Т. 36. № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник, управление научной и инновационной деятельности, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@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 20 февраля 2026 г.
The article was submitted 20 February 2026.*

СТРОЕНИЕ 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА ТРИЭТИЛАММОНИЯ

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

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Структурно охарактеризован 2,4-динитробензолсульфонат триэтиламмония с катионами триэтиламмония и 2,4-динитробензолсульфонатными анионами, в которых атомы серы имеют искаженную тетрагональную координацию. По данным РСА **1** C₁₂H₁₉N₃O₇S, *M* 349,36; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 7,8092(1), *b* = 8,7035(2), *c* = 12,0245(3) Å; α = 71,790(2)°, β = 78,491(1)°, γ = 87,910(1)°; *V* = 760,44(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{выч} = 1,526 г/см³, μ = 0,255 мм⁻¹, *F*(000) = 368,0, диапазон сбора данных по θ, град: 2,567–33,283, размер кристалла 0,55×0,44×0,27 мм; интервалы индексов отражений -11 ≤ *h* ≤ 11, -13 ≤ *k* ≤ 13, -18 ≤ *l* ≤ 18; всего отражений 31325; независимых отражений 4944; *R*_{int} 0,0221; *GOOF* 1,057; *R*₁ = 0,0261, *wR*₂ = 0,0728; остаточная электронная плотность 0,411/–0,452 е/Å³. В катионах триэтиламмония атомы азота имеют тетрагональную координацию, углы CNC в которых составляли 107,1(7)–111,46(6)°, расстояния N–C равны 1,5065(9)–1,5090(9) Å. В аренсульфонатных анионах углы CSO и OSO составляли 103,91(3)–105,89(3)° и 112,52(4)–114,56(4)° соответственно, расстояние S–C равно 1,8037(7) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2535258 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: 2,4-динитробензолсульфонат триэтиламмония, строение, рентгеноструктурный анализ

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

Для цитирования: Строение 2,4-динитробензолсульфоната триэтиламмония / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, М.В. Кудряшов, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 183–187. DOI: 10.14529/chem260217

Brief report
DOI: 10.14529/chem260217

STRUCTURE OF 2,4-DINITROBENZENE SULFONATE TRIETHYLAMMONIUM

V.V. Sharutin¹✉, D.P. Shevchenko¹, 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. Triethylammonium 2,4-dinitrobenzenesulfonate with tetrahedral triethylammonium cations and 2,4-dinitrobenzenesulfonate anions, in which the sulfur atoms have a distorted tetragonal coordination, has been structurally characterized. According to X-ray diffraction data, **1** C₁₂H₁₉N₃O₇S, *M* 349,36; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 7,8092(1), *b* = 8,7035(2), *c* = 12,0245(3) Å; α = 71,790(2)°, β = 78,491(1)°, γ = 87,910(1)°; *V* = 760,44(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1,526 g/cm³, μ = 0,255 mm⁻¹, *F*(000) = 368,0, θ data acquisition range, deg: 2,567–33,283, crystal size 0,55×0,44×0,27 mm; reflection index ranges -11 ≤ *h* ≤ 11, -13 ≤ *k* ≤ 13, -18 ≤ *l* ≤ 18; total reflections 31325; independent reflections 4944; *R*_{int} 0,0221; *GOOF* 1,057; *R*₁ = 0,0261, *wR*₂ = 0,0728; residual electron density 0,411/–0,452 e/Å³. In triethylammonium cations, the nitrogen atoms have tetragonal coordination, the CNC angles in which were

107,1(7)°–111,46(6)°, the N–C distances were 1,5065(9)–1,5090(9) Å. In arensulfonate anions, the sulfur atoms have tetragonal coordination, the CSO and OSO angles were 103,91(3)–105,89(3)° and 112,52(4)–114,56(4)°, respectively, the S–C distance was 1,8037(7) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structure have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2535258 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: 2,4-dinitrobenzenesulfonate triethylammonium, structure, X-ray structural 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., Kudryashov M.V., Somov N.V. Structure of 2,4-dinitrobenzene sulfonate triethylammonium. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):183–187. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260217

Введение

Известно, что аренсульфонаты тетраорганилфосфония [1–17], -стибония [18–26] и -висмутония [27–33] могут иметь ионное и молекулярное строение, причем для первых характерны только ионные структуры, а для последних могут наблюдаться еще и примеры молекулярных структур, в которых присутствуют полярные связи Sb–O и Bi–O, что обусловлено устойчивостью катионов $[R_4E]^+$, электронным строением атомов E и их размерами. Именно поэтому в настоящей работе опубликована кристаллическая структура 2,4-динитробензолсульфоната триэтиламмония (1).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединения **1** производства фирмы Alfa Aesar.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 °K. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [34], *ShelXle* [35]. 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 2535258); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в таблице.

Таблица

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

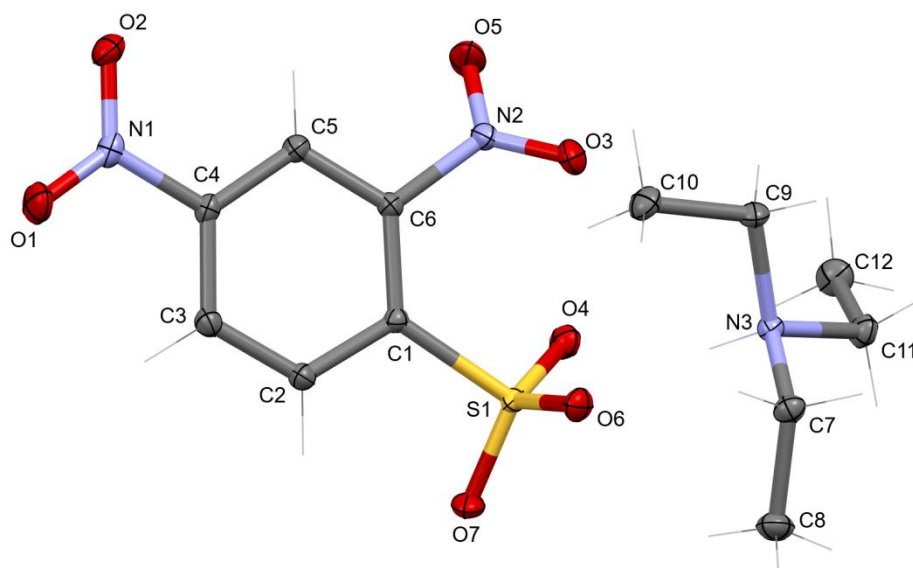
Параметр	Значение
Формула	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₇ S
<i>M</i>	349,36
Сингония	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	7,8092(1)
<i>b</i> , Å	8,7035(2)
<i>c</i> , Å	12,0245(3)
α , град.	71,790(2)
β , град.	78,491(1)
γ , град.	87,910(1)
<i>V</i> , Å ³	760,44(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,526
μ , мм ⁻¹	0,255
<i>F</i> (000)	368,0
Размер кристалла (мм)	0,55×0,44×0,27
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , λ = 0.71073 Å / MicroMax-003 / ω -сканирование
Область сбора данных по θ , град.	2,567–33,283

Параметр	Значение
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	31325
Независимых отражений	4944
Переменных уточнения	265
<i>GOOF</i>	1,057
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0261, wR_2 = 0,0728$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0,452/0,411

Обсуждение результатов

Из приведенных во введении данных следовало, что аренсульфонаты тетраорганилфосфония обладают ионной структурой, поэтому можно предположить, что подобные аренсульфонатные производные тетраорганиламмония также будут иметь в своем составе аренсульфонатные анионы. Однако для подтверждения этой гипотезы следовало определить кристаллическое строение одного из них, тем более что на практике иногда встречались случаи необычных структур [36].

Нами показано, что кристалл 2,4-динитробензолсульфоната триэтиламмония (**1**) состоит из катионов триэтиламмония и 2,4-динитробензолсульфонатных анионов (см. рисунок).



Строение комплекса **1**

В катионах триэтиламмония **1** атомы азота имеют тетрагональную координацию, с углами CNC 107,1(7)–111,46(6)° и длинами связей N–C 1,5065(9)–1,5090(9) Å. В сульфонатной группе аниона углы OSC изменялись в интервале 103,91(3)–105,89(3)°, для углов OSO этот интервал составлял 112,52(4)–114,56(4)°, длины связей S–O равны 1,4471(6), 1,4495(6), 1,4624(6) Å, S–C 1,8037(6) Å. Геометрические параметры комплекса **1** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях азота [36].

Заключение

Таким образом, 2,4-динитробензолсульфонат триэтиламмония имеет ионное строение с тетрагональной координацией атомов азота в катионах тетраорганиламмония и атомов серы в сульфонатной группе аниона.

Список источников

1. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79, No. 1. P. 78. DOI: 10.1134/S1070363209010125

2. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62, No. 2. P. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823
4. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
5. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108. DOI: 10.14529/chem240212
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 45. DOI: 10.14529/chem220404
8. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
9. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
10. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
11. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86. DOI: 10.14529/chem240209
13. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
14. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 61. DOI: 10.14529/chem240404
15. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17 № 1. С. 133. DOI: 10.14529/chem2501
16. Шарутин В.В., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 83. DOI: 10.14529/chem250205
17. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem250309
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513. EDN: ZPNXGO
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. V. 67, No. 9, P. 1531. EDN: LEGVGL
20. Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 25. DOI: 10.14529/chem220203
21. Красносельская В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 33. DOI: 10.14529/chem220204
22. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
23. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 24. DOI: 10.14529/chem220103
24. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 109. DOI: 10.14529/chem230402
25. Шарутин В.В., Морозова К.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 111. DOI: 10.14529/chem240305
26. Шарутин В.В., Дегтярева Д.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 118. DOI: 10.14529/chem240306
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69, No. 9. P. 1414. EDN: LFNAAP
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999, № 12. С. 2350. EDN: TMAFPX

29. Sharutin V.V., Egorova I.V. Ivanenko T.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72, No. 12. P. 1952. DOI: 10.1023/A:1023475615290
30. Красносельская В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 72. DOI: 10.14529/chem220407
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
32. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 32. DOI: 10.14529/chem220104
33. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Штоль Е.Е. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
35. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI:10.1107/S0108767307043930
36. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.

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

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

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 2 марта 2026 г.
The article was submitted 2 March 2026.*

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; gybakovaav@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, № 2
2026

16+

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 20.04.2026. Дата выхода в свет 30.04.2026. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,32. Тираж 500 экз. Заказ 56/89. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.