На правах рукописи

Julh

Андреев Павел Валерьевич

Структура кристаллов некоторых комплексов Sb(V) и Bi(V) и особенности их координационных полиэдров

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского)

- Научный руководитель: Сомов Николай Викторович кандидат физико-математических наук, доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского
- Официальные оппоненты: Громилов Сергей Александрович доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Чаусов Федор Федорович

кандидат химических наук, Удмуртский Федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «26» декабря 2018 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д212.166.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (Конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте http://diss.unn.ru/873.

Автореферат разослан « » ноября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д212.166.01, кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследований

Комплексы пятивалентной сурьмы и пятивалентного висмута являются перспективными материалами с широким спектром применения [1–4]. Одной из наиболее актуальных задач является использование дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута при разработке новых типов полимерных органических сцинтилляторов повышенной радиационной стойкости, применяемых в детекторах адронов и гаммафотонов [5, 6].

Идея применения таких соединений в органических сцинтилляторах изначально связана с перспективой увеличения средней атомной массы полимера. Кроме того, наличие в указанных соединениях кислотных остатков непредельных карбоновых кислот (карбоксилат-анионов) обеспечивает легкую встраиваемость молекул В структуру полимера. Сурьма и висмут являются элементами переменной валентности (III. V). ЧТО обеспечивает возможность присоединения свободных радикалов, образующихся в результате неупругого взаимодействия высокоэнергетических частиц с атомами сцинтиллятора, и продлевает срок службы детектора. Таким образом, представляется актуальным синтез и исследование атомной структуры новых комплексов пятивалентных сурьмы и висмута.

Влияние на свойства кристалла искажений идеальных геометрических форм его атомной структуры или ее частей относится к фундаментальным вопросам структурной кристаллографии. В частности, этот вопрос рассматривается с точки зрения степени симметричности координационного окружения комплексообразователей. Введение численной характеристики, описывающей геометрические искажения координационных абстрактное полиэдров (КП), позволяет дополнить понятие «искаженный координационный полиэдр» количественной оценкой. Применение такого скалярного параметра позволяет оптимизировать процесс кристаллохимического анализа и классификации структурных моделей металлоорганических и координационных соединений.

К настоящему времени известны несколько методов количественной оценки геометрической искаженности (или правильности) КП. Наиболее простым и часто используемым является метод, основанный на расчете степени тригональности пятивершинников, предложенный в [7]. Указанный метод обладает явным недостатком, так как использует только два наибольших несмежных валентных угла внутри КП и не учитывает длины химических связей. Среди более универсальных методов известны метод непрерывной симметрии (Continuous Symmetry Measures, CSM) [8] и метод двугранных углов [9, 10]. Подход, основанный на расчете объемов рассматриваемого и эталонного КП, был предложен в работах [11] и [12]. Метод эллипсоидального анализа, работающий для высокосимметричных структур, был предложен в работе [13]. Большинство из указанных методов рассматривались авторами для решения частных задач, недостатки некоторых методов отмечались в работе [14].

Наиболее универсальным методом исследования геометрических особенностей КП является метод расчета *степени подобия* [15], позволяющий сравнивать произвольные КП с одинаковыми координационными числами (КЧ).

В кристаллической структуре комплексов дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута координационные полиэдры не относятся к геометрически правильным из-за внутримолекулярных взаимодействий между комплексообразователем и карбонильными атомами кислорода карбоксилатных фрагментов, что отмечается в работах [16–18]. В работах [19, 20] было теоретически и экспериментально показано влияние геометрии молекул в структуре кристаллов на частоты характерных колебаний $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$ в комплексах с карбоксилатными лигандами. Представляет научный интерес анализ взаимосвязи частот колебаний $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$, регистрируемых на ИК-спектрах, и степени искаженности КП комплексообразователя в структурах дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута.

Цели и задачи исследования:

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование атомной структуры некоторых комплексов пятивалентных сурьмы и висмута, особенностей координационного окружения комплексообразователя и их взаимосвязи с физическими свойствами кристаллов.

Для этого были решены следующие задачи:

- исследовать атомную структуру и провести кристаллохимическое описание кристаллов ряда новых комплексов пятивалентных сурьмы и висмута;
- предложить методики количественного описания степени геометрического совершенства координационных пятивершинников;
- провести анализ взаимосвязи частот характерных полос поглощения карбоксилатаниона в ИК-спектрах и степени искажения КП комплексообразователя в кристаллах дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута.

Научная новизна

1) Впервые установлена В анизотропном (для неводородных атомов) приближении тепловых параметров атомно-молекулярная структура монокристаллов 11 новых комплексов пятивалентной сурьмы и 5 новых комплексов пятивалентного висмута: определены параметры элементарных ячеек и координаты атомов, геометрические параметры молекул, кристаллогеометрические характеристики молекулярной упаковки.

2) Разработана уникальная методика исследования геометрических особенностей координационного окружения комплексообразователя в кристаллических структурах на примере комплексов пятивалентных сурьмы и висмута. Количественная характеристика *степени подобия* рассчитывается на основе координат центра и вершин КП, принимает значения от 0 до 1. Данная методика позволяет классифицировать искаженные координационные многогранники по степени их близости к эталонным многогранникам с одинаковым количеством вершин.

3) Впервые для 466 атомных структур кристаллов комплексов пятивалентных сурьмы и висмута, содержащих 546 симметрично-неэквивалентных координационных полиэдров, рассчитана степень подобия КП правильным координационным пятивершинникам – тригональной бипирамиде и тетрагональной пирамиде.

4) Впервые для 466 атомных структур кристаллов комплексов пятивалентных сурьмы и висмута рассчитана степень инвариантности электронной плотности координационного полиэдра относительно электронной плотности эталонных координационных пятивершинников – тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды. Показано, что использование степени инвариантности электронной плотности эффективно в случае исследования КП с малыми искажениями геометрии относительно эталона.

5) Проведен анализ взаимосвязи *степени подобия* КП комплексообразователя эталонам: правильной тригональной бипирамиде и правильной тетрагональной пирамиде с частотами колебаний карбоксилатного фрагмента $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$, а также разностью этих частот $\Delta v(COO)$ в дикарбоксилатах триарилсурьмы и триарилвисмута. Подтверждено снижение величины $\Delta v(COO)$ с ростом степени подобия КП тетрагональной пирамиде.

Практическая значимость результатов

Полученная структурная информация для 11 новых комплексов пятивалентной сурьмы и 5 новых комплексов пятивалентного висмута подтверждает правильность проведенных химических синтезов И методик выращивания монокристаллов. Структурные атомные модели кристаллов, полученные в анизотропном (для приближении тепловых параметров, обладают неводородных атомов) удовлетворительными величинами факторов недостоверности и были депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД, ССDС). Информация об атомной структуре кристаллов может быть использована для расчета ряда их физических свойств.

Разработанные апробированные количественные И сравнения методы координационных полиэдров расширяют возможности классификации атомных структур. Безразмерная, ограниченная диапазоном от 0 до 1 величина степени подобия Ф позволяет классифицировать искаженные координационные многогранники по степени их близости к эталонным многогранникам с одинаковым количеством вершин, проводить сравнение КП между собой, может выступать в качестве параметра порядка в структурных фазовых переходах II рода и в качестве характеристики локального окружения примесных ионов. Проведенные расчеты для большой группы структурных данных позволяют классифицировать координационные пятивершинники сурьмы и висмута по степени подобия Ф.

Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при преподавании курсов «Рентгенография кристаллов», «Кристаллография» и «Кристаллохимия» на физических и химических факультетах высших учебных заведений.

5

Методология и методы исследования

Комплексные соединения пятивалентной сурьмы и висмута были синтезированы на кафедре органической химии химического факультета ННГУ и в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ. Образцы монокристаллов были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора и методом замены растворителя.

В качестве основного метода исследования атомной структуры кристаллов комплексов пятивалентной сурьмы и висмута применялся метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Эксперименты выполнялись на современном аналитическом оборудовании Oxford Diffraction Gemini S, Rigaku XTaLab Pro MM003, Bruker D8 QUEST. Для обработки результатов использовались стандартные математические и статистические методы, в том числе реализованные в коммерческом и свободно распространяемом программном обеспечении.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально определены атомные структуры 11 кристаллов новых комплексов пятивалентной сурьмы и 5 кристаллов новых комплексов пятивалентного висмута.

2. Количественный анализ степени подобия эталонам для 546 координационных полиэдров, первая координационная сфера которых содержит атомы кислорода и углерода, принадлежащих 466 комплексам Sb(V) и Bi(V), показал, что 493 (90%) рассмотренных координационных полиэдра относятся к искаженной тригональнобипирамидальной форме.

3. В кристаллах дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута повышение степени подобия координационного полиэдра комплексообразователя тетрагональной пирамиде соответствует уменьшению разности частот симметричной и асимметричной мод колебаний карбоксилатного фрагмента, регистрируемых на ИК-спектрах.

Апробация результатов работы

По теме диссертации опубликовано 11 статей в журналах, входящих в перечень ВАК (4 – в журнале «Кристаллография», 3 – в «Журнале неорганической химии», по две в журналах «Acta Crystallographica Section E» и «Координационная химия»).

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

Лауэ-100. Рентгеноструктурные исследования (Нижний Новгород, 2012), VII-VIII национальные кристаллохимические конференции (Суздаль, 2013, 2016 гг.), XVIII-я, XIX-я Нижегородские сессии молодых ученых (естественные, математические науки) (Н. Новгород 2013, 2014), Шестнадцатая, восемнадцатая конференции молодых ученых - химиков Нижегородской области (Нижний Новгород 2013, 2015), Всероссийские конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам Менделеев-2013, Менделеев-2015 (Санкт-Петербург, 2013, 2015), XXXIII научные чтения имени академика Н.В. Белова: (Нижний Новгород, 2014), VI Международная конференция молодых ученых «Органическая химия сегодня»

InterCYS-2014 (Санкт-Петербург, 2014), XI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 2014), Третья школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 2014), XX International conference on chemical thermodynamics in Russia (Нижний Новгород, 2015), Первый российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), 16-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2017), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds (Нижний Новгород, 2017).

Объем и структура работы

Работа состоит из введения и четырех глав, в том числе литературного обзора и трех оригинальных глав, заключения, списка цитируемых источников (150 наименований) и приложения. Общий объем – 165 страниц, включая 65 рисунков и 47 таблиц.

Диссертационная работа выполнена на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ.

Личный вклад автора:

• участие в постановке задачи;

• подготовка кристаллических образцов и проведение рентгендифракционных экспериментов на монокристальных дифрактометрах Oxford Diffraction Gemini S и Rigaku XTaLab Pro MM003, обработка экспериментальных данных с использованием программных комплексов CrysAlisPro, SHELX, подготовка и депонирование структурных данных;

• участие в разработке метода количественной оценки степени искажения функции электронной плотности координационного полиэдра по отношению к электронной плотности эталонного полиэдра;

• тестирование программного комплекса PseudoSymmetry/Polyhedron, в том числе создание базы данных эталонных КП и написание инструкций по работе с программным комплексом;

• анализ структурных данных из КБСД и расчет количественных характеристик кристаллических структур, рассматриваемых в работе.

Синтез новых соединений, экспериментальное исследование ИК-спектров поглощения, а также выращивание образцов монокристаллов для рентгеноструктурных исследований проводилось сотрудниками кафедры органической химии химического факультета ННГУ под руководством д.х.н., проф. А.В. Гущина и в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ под руководством д.х.н., проф. В.В. Шарутина.

Работа над диссертацией частично велась в рамках грантов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 14-03-31625 мол_а и

№16-33-00752 мол_а) и в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

благодарность профессору А.В. Гущину профессору Автор выражает И В.В. Шарутину предоставленные образцы монокристаллов; профессору за Е.В. Чупрунову, профессору В.Н. Чувильдееву, доценту М.А. Фаддееву, старшему преподавателю А.П. Гажулиной, старшему преподавателю А.А. Конакову, старшему преподавателю П.А. Юнину за ценные советы и обсуждение результатов.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель работы, показана научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме диссертации, включающий в себя основные результаты структурных исследований кристаллов комплексных соединений Sb(V) и Bi(V) с арильными, карбоксилатными, ароксильными, трифторметансульфонатными и галогенсодержащими лигандами, в том числе в многоядерных комплексах сурьмы с мостиковыми кислородными связями (§§1.1–1.2). В §1.3 на примере кристаллов пентафенилсурьмы [21, 22] и [23] было показано, что молекула пентафенилсурьмы в разных кристаллических структурах обладает разной геометрической формой координационного многогранника комплексообразователя. На соединений-изомеров (4-нитро-3,6-ди-терт-бутил-катехолато) примере кристаллов трифенилсурьмы и 6-нитро-3,5-ди-терт-бутил-катехолато) трифенилсурьмы, изученных в работе [24], было показано, что молекулы-изомеры в кристаллических структурах обладают разной геометрической формой координационного многогранника сурьмы. В §1.4 проведен обзор известных методов количественной оценки геометрической (или правильности) координационных искаженности полиэдров. Для КΠ с координационным числом (КЧ) равным пяти, в [7] был предложен критерий степени тригональности τ, которая рассчитывается на основе двух наибольших несмежных валентных углов α и β:

$$\tau = (\alpha - \beta) / 60^{\circ}. \tag{1}$$

В работах [9, 10] был предложен и реализован критерий, основанный на анализе двугранных углов КП. Предложено характеризовать степень искажения исследуемого КП среднеквадратическим отклонением соответствующих двухгранных углов от эталонных значений:

$$S(\delta, \theta) = \min\left[\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} (\delta_i - \theta_i)^2}\right],$$
(2)

где *m* – количество всевозможных двугранных углов в полиэдре, δ_i – двугранные углы в рассматриваемом полиэдре, θ_i – двугранные углы в эталонном полиэдре. Минимум функции рассматривается относительно перестановок [δ_i , θ_k].

Альтернативным подходом является метод расчета непрерывной симметрии (Continuous Symmetry Measures, CSM) [8], реализованный в компьютерной программе SHAPE [25]. В основе метода CSM лежит анализ разностей векторов вершин исследуемого и эталонного полиэдров, заданных в декартовой системе координат:

$$S(G) = \frac{\sum_{k=1}^{N} \left| \vec{Q}_{k} - \vec{P}_{k} \right|^{2}}{\sum_{k=1}^{N} \left| \vec{Q}_{k} - \vec{Q}_{0} \right|^{2}} \times 100,$$
(3)

где N – количество вершин КП, \vec{Q}_k – векторы вершин рассматриваемого КП, \vec{P}_k – векторы вершин эталонного КП, \vec{Q}_0 – вектор центра масс рассматриваемого КП:

$$\vec{Q}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \vec{Q}_k \,. \tag{4}$$

Еще один подход, основанный на расчете объемов рассматриваемого и эталонного КП, был предложен в работах [11] и [12]. Величина несоответствия объемов рассчитывается в виде:

$$v = (V_I - V_R) / V_I \times 100,$$
 (5)

где V_I – объем эталонного КП, V_R – объем рассматриваемого КП. В указанных работах попутно предлагается сравнивать объем эталонного полиэдра с объемом шара, ограниченного описывающей КП сферой.

Метод эллипсоидальных искажений [13] основан на предположении, что все вершины КП в неискаженном случае должны лежать на сфере. Искажения КП приводят к искажению сферы. В статье [13] рассмотрены случаи тетрагонального искажения кубического кристалла, которые описывались двумя параметрами – значениями полуосей эллипсоида вращения. Этот метод актуален для высокосимметричных кристаллов, например, для перехода кубического кристалла в тетрагональную и гексагональную фазу.

Метод, предложенный в работе [26], предполагает оценку степени искаженности КП, исходя из средних значений длин химических связей внутри КП.

Все рассмотренные методы обладают своими особенностями, позволившими применить их в различных задачах. На основании обзора известных методов для количественной характеристики искаженности или правильности координационных полиэдров, которую было бы удобно применять в качестве универсального критерия классификации степени искаженности координационных полиэдров, были сформированы следующие требования.

1. Расчет строится на основании координат атомов КП в элементарной ячейке.

2. В качестве численной характеристики выступает безразмерная величина, ограниченная в диапазоне от 0 до 1.

3. Метод может быть применен к любым типам координационных полиэдров независимо от количества вершин и симметрии.

4. Метод позволяет различать энантиомеры.

Сформулированный набор требований позволяет проводить анализ геометрического сходства КП с учетом положения центрального атома. Метод, удовлетворяющий перечисленному набору требований, будет применим для описания КП с произвольным числом вершин. Численная характеристика, описывающая геометрическое совершенство КП, может быть использована в качестве параметра порядка при описании структурных фазовых переходов второго рода.

В диссертационном исследовании был использован новый способ оценки степени подобия двух КП с одинаковыми КЧ, который впервые был применен для хелатных комплексов свинца Pb(II) с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой [15]. Координационный полиэдр задается в виде множества векторов, соединяющих центр полиэдра и его вершины. В качестве центра выбирается центральный атом рассматриваемого КП. Факт значимости положения центрального атома означает, что координационный полиэдр с точки зрения геометрии представляет собой многогранник с точкой.

Пусть множеством векторов $T = \{\mathbf{t}_i\}$ задан некоторый исследуемый КП, также задан некоторый эталонный полиэдр $S = \{\mathbf{s}_i\}$, изоморфный T. Центры полиэдров T и S совпадают, вращение T относительно общего центра описывается матрицей β , а масштаб и деформация S – матрицей α . Для численной оценки степени подобия двух полиэдров используется величина, определяемая максимальным значением функции:

$$\Phi(T,S) = \max_{\alpha,\beta} \left\{ \prod_{i=1}^{n} p_i \exp(-\lambda \cdot \vartheta_i) \right\},$$
(6)

где n – число векторов во множествах T и S,

$$p_{i} = \begin{cases} x, x > 0\\ 0, x \le 0 \end{cases}, \text{ rge } x = \frac{\left(\alpha \cdot \mathbf{s}_{i}, \beta \cdot \mathbf{t}_{i}\right)}{\max\left(\left|\alpha \cdot \mathbf{s}_{i}\right|, \left|\beta \cdot \mathbf{t}_{i}\right|\right)^{2}}.$$
(7)

Параметром ϑ_i в (6) обозначен угол между векторами \mathbf{s}_i и \mathbf{t}_i :

$$\boldsymbol{\vartheta}_{i} = \arccos\left(\frac{\left(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{s}_{i}, \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{t}_{i}\right)}{\left|\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{s}_{i}\right|, \left|\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{t}_{i}\right|}\right).$$
(8)

Параметр λ позволяет управлять «чувствительностью» $\Phi(T,S)$ к искажениям полиэдра T по отношению к S.

Величина $\Phi(T,S)$ принимает значения, лежащие в диапазоне от 0 до 1. Если $\Phi(T,S) = 1$, то полиэдры являются подобными. Чем ниже $\Phi(T,S)$, тем в меньшей степени полиэдр *T* подобен *S*. Величина $\Phi(T,S)$ будет равна нулю, если какой-либо угол ϑ_i достигнет $\pi/2$. Максимальное значение (6) называют *степенью подобия* двух полиэдров и обозначают Φ .

В §1.5 рассмотрено влияние координационного окружения атома на физические свойства кристаллов. В частности, известен экспериментально наблюдаемый эффект смещения линий ИК-спектра поглощения, соответствующих характерным валентным колебаниям карбоксилатного фрагмента вследствие изменения его типа связывания с катионом, что отмечалось в работах [19, 20, 27, 28]. Тип связывания карбоксилат-аниона с комплексообразователем оказывает влияние на геометрические параметры

координационного окружения комплексообразователя, а также на положение характерных полос поглощения в ИК-спектре. Поэтому целесообразным является оценки связи искаженности КΠ проведение количественной степени комплексообразователя, сурьмы или висмута, с характерными симметричной, деформационной частотами, соответствующими ИК-спектру асимметричной И поглощения кристаллов дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута.

Псевдосимметрия атомной структуры кристаллов органических И элементоорганических соединений является распространенным явлением. Основы и способ реализации метода количественного расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно операций симметрии изложены в работах профессора Е.В. Чупрунова [29–31]. В §1.6 приведено описание метода расчета степени инвариантности электронной плотности на основании обзора указанных выше работ:

$$\eta_h \left[\rho(\mathbf{r}) \right] = \frac{1}{K} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(h\mathbf{r}) dV.$$
(9)

Здесь $\rho(\mathbf{r})$ – исходная электронная плотность кристалла, $\rho(h\mathbf{r})$ – электронная плотность кристалла, преобразованная относительно оператора *h*, *K* – нормировочный коэффициент, определяемый следующим образом:

$$K = \int_{V} \rho(\mathbf{r})^2 dV \,. \tag{10}$$

Главы 2 и 3 диссертации посвящены обсуждению результатов рентгеноструктурного анализа и уточнения моделей атомных структур кристаллов новых комплексов пятивалентных сурьмы и висмута соответственно. В таблице 1 представлены данные о химическом составе кристаллов и номера депонирования структур в КБСД [32].

	Формула	CCDC		Формула	CCDC
Ι	$C_{44} H_{39} O_6 Sb$	935434	IX	$C_{24} H_{27} Cl_2 Sb$	1502963
II	$C_{38} H_{31} O_6 Sb$	1045776	Χ	$C_{24}H_{27}Br_2Sb$	1502962
III	$C_{38} H_{39} Br_2 O Sb$	1435300	XI	$C_{30} H_{29} O_4 Sb$	1055084
IV	$C_{30}H_{12}Cl_{10}F_3O_2Sb$	1473422	XII	C ₂₆ H ₂₅ Bi O ₄	954525
\mathbf{V}	$C_{34}H_{31}N_2O_5Sb$	1433797	XIII	C ₃₆ H ₂₉ Bi O ₄	990872
VI	$C_{124}H_{108}I_6O_4Sb_4$	1486690	XIV	C ₃₆ H ₃₃ Bi O ₇	1548598
VII	$C_{71}H_{68}F_6O_8S_2Sb_3$	1475061	XV	C ₄₄ H ₄₃ Bi N ₂ O ₁₀	1548599
VIII	$C_{40}H_{34}Cl_{5}OSb$	1473086	XVI	C ₃₀ H ₃₇ Bi O ₄	1845636

Таблица 1 – Перечень атомных структур кристаллов, обсуждаемых в главах 2–3 диссертации

Рентгенодифракционные эксперименты для образцов **I**, **II**, **IX–XI**, **XII**, **XIII**, **XVI** проводились на четырехкружном рентгеновском дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire III. В экспериментах использовалось излучение МоКа (λ =0.71073 Å), генерируемое рентгеновской трубкой с молибденовым анодом и графитовым монохроматором. Режим работы рентгеновской трубки задавался 50 кВ / 40 мА. Для выполнения экспериментов при низких температурах использовалась криоприставка OxfordInstruments CryoJetHT, способная поддерживать температуру исследуемого образца в диапазоне 90–490 К.

Рентгенодифракционные эксперименты для образцов XIV, XV проводились на четырехкружном рентгеновском дифрактометре Rigaku XTaLab Pro MM003 с каппагониометром и гибридным координатным детектором Pilatus200K. В экспериментах использовалось излучение МоКа (λ =0.71073 Å), генерируемое микрофокусной рентгеновской трубкой MicroMax 003 с молибденовым анодом. Режим работы рентгеновской трубки задавался стандартным 50 кВ / 0.6 мА. Для выполнения экспериментов при низких температурах использовалась приставка Oxford Cryosystem Cobra, способная поддерживать температуру исследуемого образца в диапазоне 80 – 400 К.

Для рентгеновских исследований образцы подготавливались преимущественно в виде призм или шариков, размером приблизительно 0.2 мм, в некоторых случаях использовались осколки кристаллов, обладающие наиболее изометричной формой. Перед началом измерений образец юстировался оптически с помощью цифровой видеокамеры по стандартной методике. Для сбора экспериментальных данных и их обработки использовалась программа CrysAlisPro [33].

Поглощение уточнялось эмпирически с использованием сферических гармоник по алгоритму SCALE3 ABSPACK, теоретически с применением описания сферической формы образца (для кристаллов, подготовленных с помощью обкатной машинки), а также с использованием полиэдрического описания формы образца в программе CrysAlisPro [33].

Рентгенодифракционные эксперименты для образцов III–VIII проводились в Южно-Уральском государственном университете на четырехкружном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 QUEST, оснащенном двумерным CCD-детектором Photon100. Использовалось излучение МоКа (λ =0.71073 Å), генерируемое рентгеновской трубкой с молибденовым анодом и графитовым монохроматором. В рамках диссертационной работы выполнено уточнение атомной структуры указанных кристаллов по предоставленным данным об элементарной ячейке и квадратов модулей структурных амплитуд F^2 (*hkl*-файл).

Поиск начального фрагмента атомных структур проводился прямыми методами или методом функции Паттерсона. Поиск остальных атомов выполнялся с помощью анализа карт разностного синтеза электронной плотности. Для уточнения параметров атомных структур применялся метод наименьших квадратов с использованием весовой схемы. Все перечисленные выше операции по решению обратной задачи рентгеноструктурного анализа монокристаллов проводились в программных комплексах SHELX97–2014 [34] с применением оболочек WinGX [35] и ShelxLe [36]. Для работы с CIF-файлами атомных структур, визуализации и т.д. были использованы компьютерные программы Mercury[37], EnCIFer [38], PublCIF [39].

Анализ координационного полиэдра висмута выполнялся с использованием тпараметра [7] и Ф-параметра, описанного в гл.1, §1.4. Исследование псевдосимметричных структур проводилось с использованием метода расчета степени инвариатности электронной плотности относительно операций симметрии, описанного в гл.1, §1.6.



Рисунок 1 – Диаграмма $\langle d \rangle - \Phi_{\Delta}$ для КП Sb(V) и Bi(V). Закрашенными треугольниками обозначены КП сурьмы, пустыми – КП висмута. Линиями изображены соответствующие линейные аппроксимации

Глава 4 диссертации посвящена обсуждению результатов исследования координационного окружения Sb(V) и Bi(V) в кристаллах комплексных соединений методом расчета степени подобия координационных полиэдров. В §4.1–4.2 рассмотрены модельные задачи, на примере которых исследованы свойства функции степени подобия и на основании аналитических вычислений выбрана величина чувствительности в выражении (6), используемая для анализа координационных пятивершинников:

$$\lambda_0 = \frac{6}{\pi} \ln \left[2\cos^2\left(\frac{\pi}{12}\right) \right] \approx 1.19139.$$
⁽¹¹⁾

Результаты исследований средней длины связи в КП сурьмы и висмута изложены в §4.3. Одна из закономерностей геометрии координационных полиэдров была описана



Рисунок 2 – Диаграмма v–Ф_□ для КП Sb(V). Линиями изображены соответствующие линейные аппроксимации. Выделенные точки соответствуют КП в структурах **I**, **II**, **XI**





академиком В.С. Урусовым: «Искажение КП приводит, при прочих равных условиях, к увеличению средней длины связи по сравнению с правильным полиэдром» [40].

По данным КБСД [32] была выборка кристаллов, сформирована содержащих координационные пятивершинники Sb(V) ИЛИ Bi(V). Первая координационная сфера комплексообразователей в отобранных кристаллах состоит из двух атомов кислорода и трех атомов углерода. Рентгеноструктурные эксперименты выполнены при температурах, близких к комнатной (280–310 К). Для всех КП комплексообразователей (Sb(V) или Bi(V)) в рассмотренных соединениях были рассчитаны степени подобия тригональной Φ_{Λ} бипирамиде И средняя длина связи в $\langle d \rangle$.

На рис. 1 приведена диаграмма распределения средних длин химических связей в 210 КП Sb(V) и Bi(V),описываемых тригональнобипирамидальной координацией. приведенная, Диаграмма, В целом согласуется с теоремой Урусова о дисторсии КП. Отметим, что три КП Bi(V) нарушают общий порядок (рис. 1, выделенная область 1). Содержащие такие КП кристаллы представляют собой двуядерные молекулы, в которых атомы металла соединены между собой «мостиковыми» атомами кислорода, расстояния Ві-О для которых не превышает 2 Å.

В §4.4 изложены результаты количественной оценки сопоставления степени искаженности КП комплексообразователя, сурьмы и висмута, с характерными симметричной и асимметричной частотами колебаний карбоксилатного фрагмента, соответствующими ИК-спектру поглощения кристаллов дикарбоксилатов триарилсурьмы и триарилвисмута.

По результатам исследований ИК-спектров поглощения, выполненных для исследованных нами соединений, а также опубликованных в литературе, были построены значения частот $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$, а также разности этих частот $\Delta v(COO)$ в зависимости от величин степени подобия КП эталонным пятивершинникам. На рис. 2–3 приведены зависимости частот $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$ и разности этих частот $\Delta v(COO)$ от величины степени подобия КП тетрагональной пирамиде (полуоктаэдру) Φ_{\Box} .

Для оценки наличия зависимости между значениями частот и степени подобия проводилось исследование значимости регрессионной модели в зависимостях, представленных на рис. 2–3, для этого проводился статистический анализ с применением статистического *t*-критерия Стьюдента [41, 42]:

$$T_R = R \sqrt{\frac{N-2}{1-R^2}},$$
 (12)

где *R* – коэффициент линейной корреляции зависимости, *N* – количество элементов выборки.

При выбранной доверительной вероятности α =0.95 рассчитанные значения статистики T_R для зависимостей $\Delta v(\Phi_{\Box})$ составляют –3.13 и –5.34, что превышает (по абсолютной величине) соответствующие коэффициенты Стьюдента $t_{0.95,N-2}$, равные 2.12 и 2.18 соответственно. Этот факт свидетельствует, в частности, что величины Δv и Φ_{\Box} являются зависимыми для сурьмы и висмута при выбранном уровне доверительной вероятности.



Рисунок 4 – Диаграмма Φ_{Δ} – Φ_{\Box} , сплошная линия соответствует прямой $\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Box}$

Таким образом, для кристаллов дикарбоксилатов триарилсурьмы И триарилвисмута с более высокими значениями степени подобия КΠ комплексообразователя тетрагональной пирамиде характерны меньшие значения разницы частот характерных асимметричного И симметричного колебания карбонильной группы. Указанные наблюдения не противоречат данным других исследований и подтверждают выводы, изложенные в известных работах [19, 20, 27, 28].

В §4.5 приведены результаты исследования степени подобия эталонам для 5-координационных полиэдров комплексов Sb(V) и Bi(V), в

первой координационной сфере которых содержатся только атомы кислорода и углерода.

Информация о 466 атомных структурах кристаллов, содержащих 546 уникальных 5-координационных полиэдров, была получена из Кембриджского банка структурных данных (КБСД, ССDС) [32].

Для определения типа КП предложено использовать диаграмму вида $\Phi_{\Delta}-\Phi_{\Box}$ (рис. 4). По осям диаграммы отложены значения степени подобия КП правильным тетрагональной пирамиде (Φ_{\Box}) и тригональной бипирамиде (Φ_{Δ}). Линия $\Phi_{\Box}/\Phi_{\Delta} = 1$ делит диаграмму на две части, точки, расположенные ниже этой линии, соответствуют КП, геометрия которых ближе к правильной тригональной бипирамиде, а те, что выше, – правильной тетрагональной пирамиде.



комплексов Sb(V) и Bi(V). Зелеными треугольниками обозначены КП, соответствующие тригональной бипирамиде; красными и пустыми квадратами – тетрагональной пирамиде с центральным атомом в основании и центре масс соответственно

Для каждого КП были рассчитаны степени подобия Φ относительно эталонных полиэдров: правильной тригональной бипирамиды (\blacktriangle), правильной тетрагональной пирамиды – полуоктаэдру (\Box), а также правильной тетрагональной пирамиды с центром описанной сферы в центре масс (\blacklozenge). На рис. 5 представлена диаграмма $\Phi - \tau$, каждый КП представлен в виде маркера с координатами (τ , Φ), вид маркера соответствует эталонному полиэдру с максимальным Φ . По диаграмме видно, что относительно метода расчета степени тригональности τ [7], метод степени подобия является более чувствительным к искажениям КП, при $\tau < 0.35$ и $\tau > 0.53$ оба метода определяют тип рассматриваемого КП одинаково: как тетрагональную пирамиду и тригональную

пирамиду, соответственно, однако, метод расчета степени подобия более чувствителен к искажениям КП. Это хорошо видно в правой области диаграммы, где КП с близкими значениями степени тригональности т имеют большую разницу степени подобия тригональной бипирамиде.



бипирамидам

В §4.6 предложен оригинальный метод расчета степени инвариантности электронной плотности координационного полиэдра атомной структуры относительно электронной плотности эталонного координационного полиэдра.

Этот метод базируется на методе расчета степени подобия (6), при этом каждому атому рассматриваемого и эталонного КП ставится в соответствие функция распределения электронной плотности в сферическом приближении.

В качестве количественной характеристики предлагается использовать степень инвариантности электронной плотности $\rho_T(\mathbf{r})$ координационного полиэдра атомной относительно электронной структуры плотности эталонного $\rho_{S}(\mathbf{r})$

координационного полиэдра, которая определяется в виде функционала:

$$\eta[\rho_T(\mathbf{r}),\rho_S(\mathbf{r})] = \max_{\alpha,\beta} \left(K^{-1} \int_V \rho_T(\mathbf{r}) \cdot \rho_S(\mathbf{r}) dV \right),$$
(13)

где матрицы α и β имеют тот же смысл, что и в выражении (6),

$$\mathbf{K} = \int_{V} \rho_{\mathrm{T}}^{2}(\mathbf{r}) dV = \int_{V} \rho_{\mathrm{S}}^{2}(\mathbf{r}) dV.$$
(14)

Для рассмотренных 466 структур из КБСД [32], содержащих 546 уникальных координационных 5-вершинников, были рассчитаны степени инвариантности электронной плотности относительно эталонных пятивершинников: тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды. На рис. 6 приведена диаграмма, каждая точка одному КП, осям отложены которой соответствует ПО количественные на характеристики: степень подобия тригональной бипирамиде и степень сходства электронной электронной плотности относительно плотности тригональной бипирамиды, рассчитанные для эквивалентных эталонов методами (6) и (13).

Диаграмма, представленная на рис. 6, демонстрируют наличие стохастической зависимости между параметрами степени подобия координационного полиэдра, рассчитанной двумя методами, отсутствие корреляции объясняется принципиальным

различием подходов. При достижении определенной степени искажения исследуемого КП электронная плотность некоторых его атомов смещается настолько, что вклад в интеграл (13) от ее перекрытия с электронной плотностью эталонного КП становится незначительным. Дальнейшее искажение исследуемого КП путем смещения электронных плотностей этих же атомов не будет существенно влиять на величину η.

Таким образом, область применения предложенного метода ограничивается сравнением КП с малыми искажениями геометрии относительно эталона.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1) Методами рентгеноструктурного анализа определена атомно-молекулярная структура 11 монокристаллов новых комплексов пятивалентной сурьмы и 5 монокристаллов новых комплексов пятивалентного висмута.

2) Исследованы свойства величины степени подобия Φ для модельных координационных трех- и пятивершинников. Обоснована оптимальная величина коэффициента «чувствительности» $\lambda \approx 1.19139$ рад⁻¹ для расчета степени подобия координационных пятивершинников.

3) Рассчитаны степени подобия эталонным пятивершинникам для 546 исследованных координационных полиэдров Sb(V) и Bi(V), содержащих только атомы кислорода и углерода в первой координационной сфере комплексообразователя. Установлено, что 493 (90%) из них характеризуются тригонально-бипирамидальной координацией ($\Phi_{\Delta}/\Phi_{\Box} > 1$).

4) Для атомных структур комплексов Bi(V) и Sb(V) исследована зависимость средней длины химической связи внутри КП комплексообразователя от степени его подобия тригональной бипирамиде $\langle d \rangle - \Phi$. Обнаружен рост средней длины химической связи со снижением степени подобия КП тригональной бипирамиде для кристаллов комплексов Bi(V) и Sb(V), для которых структурная информация получена в схожих температурных условиях, и в первой координационной сфере комплексообразователя содержатся три атома углерода и два атома кислорода. Полученный результат согласуется с теоремой Урусова о дисторсии КП.

5) Исследовано влияние *степени подобия* КП комплексообразователя правильной тригональной бипирамиде и правильной тетрагональной пирамиде на частоты колебаний карбоксилатного фрагмента $v_{as}(COO)$ и $v_s(COO)$ и разности этих частот $\Delta v(COO)$ в карбоксилатах и дикарбоксилатах пятивалентных сурьмы и висмута. Статистическими методами подтверждено снижение величины $\Delta v(COO)$ с ростом степени подобия КП тетрагональной пирамиде Φ_{\Box} , что согласуется с опубликованными ранее данными экспериментальных наблюдений и теоретических расчетов.

6) Предложен метод расчета степени сходства функций электронных плотностей двух КП с одинаковыми КЧ. Рассчитана степень инвариантности электронной плотности 546 исследованных координационных полиэдров комплексов Sb(V) и Bi(V) относительно электронной плотности эталонных координационных пятивершинников.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в изданиях из перечня ВАК РФ.

[A1] Andreev P.V. Bis [(E)-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-enoato] triphenylantimony (V) benzene monosolvate/ Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. // Acta Crystallogr. Sect. E – 2013. – Vol. 69 – N_{2} 3 – m167. DOI: 10.1107/S1600536813004674

[A2] Andreev P.V. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V) / Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. // Acta Crystallogr. Sect. E– 2013. – Vol. 69 – N $_{2}$ 6 – m333. – DOI: 10.1107/S1600536813013317

[А3] Андреев П.В. Синтез и структура бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилвисмута / Андреев П. В., Сомов Н. В., Калистратова О.С., Гущин А.В., Чупрунов Е.В.// Кристаллография – 2015. – Vol. 60 – № 4 – Р. 571–574.

Andreev P.V. Synthesis and structure of triphenylbismuth bis(3-phenylprop-2-enoate) / Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. // Crystallography Reports – 2015. – Vol. 60 – N_{2} 4 – P. 517–520. – DOI: 10.1134/S1063774515040057

[А4] Калистратова О.С. Синтез и строение бис[(2Е)-3-(2-фурил)проп-2-еноата] трифенилсурьмы Ph₃Sb[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂) / Калистратова О.С., Андреев П.В., Гущин А.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 396–399.

Kalistratova O.S. Synthesis and structure of bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2enoato]triphenylantimony Ph₃Sb[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ / Kalistratova O.S., **Andreev P.V.**, Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. // Crystallography Reports – 2016. – Vol. 61 – N_{2} 3 – P. 391–394. – DOI: 10.1134/S1063774516030135

[A5] Сомов Н.В. О количественной оценке степени подобия координационных полиэдров / Сомов Н.В., Андреев П.В. // Кристаллография – 2018 – Т. 63 – № 1 – С. 38–42.

Somov N.V. On Quantitative Estimation of the Degree of Similarity of Coordination Polyhedra / Somov N.V., Andreev P.V. // Crystallography Reports – 2018. – Vol. $63 - N_{\rm P} 1 - P. 32-36. – DOI: 10.1134/S1063774518010170$

[A6] Гусаковская А.А. Синтез и структура бис[3-(2-фурил)акрилата] трифенилвисмута Ph₃Bi[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ и ди-мета-нитроциннамата трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CCH=CH-C₆H₄NO₂-m)₂. /Гусаковская А.А., Калистратова О.С., Андреев П.В., Гущин А.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.// Кристаллография – 2018. – Т. 63 – № 2 – С. 203–207.

Gusakovskaya A.A. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $Ph_3Bi[O_2CCH=CH(C_4H_3O)]_2$ and Triphenylbismuth Di-meta-nitrocinnamate $Ph_3Bi(O_2CCH=CH-C_6H_4NO_2-m)_2$ / Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., **Andreev P.V.**, Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. // Crystallography Reports – 2018. – Vol. 63 – $N \ge 2 - P. 203-207. – DOI: 10.1134/S1063774518020062$

[A7] Шарутин В.В. Синтез и строение ароксидов тетра(пара-толил)сурьмы (4- MeC_6H_4)₄SbOAr, Ar = $C_6H_3Cl_2$ -2,6, $C_6H_3(NO_2)_2$ -2,4, $C_6H_2(NO_2)_3$ -2,4,6. / Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В. // Координационная химия. 2016. – Т. 42. – № 7 – С. 412–417.

Sharutin V.V. Tetra(para-Tolyl)antimony aroxides ((4-MeC₆H₄)₄SbOAr, Ar = C₆H₃Cl₂-2,6, C₆H₃(NO₂)₂-2,4, C₆H₂(NO₂)₃-2,4,6: Syntheses and structures / Sharutin V.V., Sharutina O.K., **Andreev P.V.** // Russian Journal of Coordination Chemistry – 2016. – Vol. 42 – N $^{\circ}$ 7 – P. 449–454. – DOI: 10.1134/S1070328416060075

[A8] Шарутин В.В. Синтез и строение сольвата трииодида [(μ 4-сукцинато)гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом [(Ph₄Sb)₂O₂CCH₂CH₂CO₂(Ph₄Sb)₂][I₃]₂ · 4PhH. / Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., **Андреев П.В.**, Сомов Н.В. // Координационная химия – 2017. – Т. 43. – N 7. – С. 444–448.

Sharutin V.V. Synthesis and structure of $[(\mu4\text{-succinato})\text{hexadecaphenyltetraantimony}]$ triiodide solvate with benzene $[(Ph_4Sb)_2O_2CCH_2CH_2CO_2(Ph_4Sb)_2][I_3]_2 \cdot 4PhH$ / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., **Andreev P.V.**, Somov N.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry – 2017. – Vol. 43 – No 7 – P. 453–456. – DOI: 10.1134/S1070328417060070

[A9] Шарутин В.В. Синтез и строение производных трис(3-фторфенил)сурьмы: (3- FC_6H_4)_3Sb(OC_6H_3Br_2-2,4)_2, (3- FC_6H_4)_3Sb(OC_6Cl_5-2,3,4,5,6)_2 и (3- FC_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6H_4=(NO_2-2)]_2 / Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журнал неорганической химии – 2018. – Т. 63 – № 2 – С. 164–169.

Sharutin V.V. Tris(3-Fluorophenyl)antimony Derivatives $(3-FC_6H_4)_3Sb(OC_6H_3Br_2-2,4)_2$, $(3-FC_6H_4)_3Sb(OC_6Cl_5-2,3,4,5,6)_2$, and $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)C_6H_4(NO_2-2)]_2$: Synthesis and Structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., **Andreev P.V.** // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2018. – Vol. 63 – No 2 – P. 174–179. – DOI: 10.1134/S0036023618020195

[А10] Шарутин В.В. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Карцева М.К., Андреев П.В. // Журнал неорганической химии – 2018 – Т. 63 – № 7 – С. 823–830.

Sharutin V.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., **Andreev P.V.** // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2018. – Vol. 63 – \mathbb{N}_{2} 7 – P. 867– 873. – DOI: 10.1134/S0036023618070185

[А11] Шарутин В.В. Синтез и строение пентафтор- и пентахлорфеноксидов тетра- и триарилсурьмы. / Шарутин В.В.,. Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. //Журнал неорганической химии – 2017 – Т. 62 – № 10 – С. 1330–1336.

Sharutin V.V. Tetra- and triarylantimony pentafluoroand pentachlorophenoxides: Synthesis and structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2017. – Vol 62 – N_{2} 10 – P. 1320–1326. – DOI: 10.1134/S0036023617100163

Публикации в других журналах.

[A12] **Andreev P.V.** Synthesis and structure of aroxy-tetra-p-tolylantimony (4- MeC_6H_4)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(t-Bu)-4 / Andreev P.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» – 2016. – Т. 8 – № 1. – С. 41–45. – DOI: 10.14529/chem160106

[A13] Андреев П.В. Синтез и строение дихлорида и дибромида трис(4этилфенил)сурьмы (4-EtC₆H₄)₃SbCl₂ и (4-EtC₆H₄)₃SbBr₂ /Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.// Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» – 2017. – Vol. 9 – № 3 - P. 59-64. - DOI: 10.14529/chem170307

Список цитируемой литературы

1. Yu L. Synthesis, characterization and cytotoxicity of some triarylbismuth(V) di(N-p-toluenesulfonyl) aminoacetates and the crystal structure of $(4-CH_3C_6H_4SO_2NHCH_2CO_2)_2Bi(C_6H_4Cl-4)_3 / Yu L., Ma Y., Wang G.-C., Song H., Wang H.-G., Li J., Cui J., Wang R. // Applied Organometallic Chemistry – 2004. – Vol. 18 – No 4 – P.187–190.$

2. Tiekink E.R.T. Gold derivatives for the treatment of cancer / Tiekink E.R.T. // Critical Reviews in Oncology/Hematology – $2002. - T. 42 - N_{\odot} 3 - P.225-248$.

3. Ozturk I.I. Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω -thiocaprolactam / Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Kourkoumelis N., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. // Journal of Inorganic Biochemistry – 2012. – Vol. 109 – P.57–65.

4. Ali M.I. Anti-leishmanial activity of heteroleptic organometallic Sb(v) compounds / Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Transactions – 2013. – Vol. $42 - N_{2} 48 - P.16733$.

5. Гущин А.В. Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы / Гущин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В., Додонов В.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2010. – Vol. 3 – № 1 – Р.95–99.

6. Гущин А.В. Синтез и строение диметакрилата трифенилсурьмы / Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Журнал Общей Химии – 2011. – Vol. 81 – № 3 – Р.397–400.

7. Addison A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Rijn J. van, Verschoor G.C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1984. – $N_{\rm P}$ 7 – P.1349–1356.

8. Pinsky M. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra / Pinsky M., Avnir D. // Inorganic Chemistry – 1998. – T. 37 – № 21 – C.5575–5582.

9. Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов / Асланов Л.А., Порай-Кошиц М.А. // Журнал структурной химии – 1972. – Т. 13 – № 2 – С.266.

10. Xu J. Plutonium(IV) Sequestration: Structural and Thermodynamic Evaluation of the Extraordinarily Stable Cerium(IV) Hydroxypyridinonate Complexes 1 / Xu J., Radkov E., Ziegler M., Raymond K.N. // Inorganic Chemistry – 2000. – Vol. $39 - N_{2} 18 - P.4156-4164$.

11. Balić Žunić T. Determination of the centroid or `the best centre' of a coordination polyhedron / Balić Žunić T., Makovicky E. // Acta Crystallographica Section B Structural

Science – 1996. – Vol. 52 – № 1 – P.78–81.

12. Makovicky E. New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra / Makovicky E., Balić-Žunić T. // Acta Crystallographica Section B Structural Science – 1998. – Vol. 54 – № 6 – P.766–773.

13. Cumby J. Ellipsoidal analysis of coordination polyhedra / Cumby J., Attfield J.P. // Nature Communications – 2017. – Vol. 8 – P.14235.

14. Somov N. V. On Quantitative Estimation of the Degree of Similarity of Coordination Polyhedra / Somov N. V., Andreev P. V. // Crystallography Reports -2018. - Vol. $63 - N \ge 1 - P.32-36$.

15. Somov N. V. Chelate complexes of lead(II) with nitrilotris(methylenephosphonic) acid $[Pb{\mu5-NH(CH_2PO_3H)_3}]$ and $Na_4[Pb_2(H2O)_2{\mu3-N(CH_2PO_3)_3H_2}_2] \cdot 10H_2O$: Synthesis, structure, and asymmetry of lone 6s pair / Somov N. V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Reshetnikov S.M., Shishkin A.S., Shumilova M.A., Aleksandrov V.A., Petrov V.G. // Crystallography Reports – 2017. – Vol. 62 – No 6 – P.857–867.

16. Egorova I. V. Structures of triphenylbismuth dicarboxylates / Egorova I. V., Sharutin V. V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A., Fukin G.K. // Russian Journal of Coordination Chemistry -2006. - Vol. $32 - N_{2} 9 - P.644-651$.

17. Kumar I. Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes / Kumar I., Bhattacharya P., Whitmire K.H. // Organometallics – 2014. – Vol. 33 – № 11 – P.2906–2909.

18. Шарутина О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы V / О.К. Шарутина, В. В. Шарутин – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012.– 398с.

19. Deacon G.B. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination / Deacon G.B., Phillips R.J. // Coordination Chemistry Reviews – 1980. – Vol. $33 - N_{\odot} 3 - P.227-250$.

20. Nara M. Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion: An ab Initio Molecular Orbital Study / Nara M., Torii H., Tasumi M. // The Journal of Physical Chemistry – 1996. – Vol. 100 – N_{2} 51 – P.19812–19817.

21. Daly J.J. The crystal and molecular structure of nitrilotrimethylene triphosphonic acid / Daly J.J., Wheatley P.J. // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical – 1967. – P.212–221.

22. Beauchamp A.L. Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylantimony / Beauchamp A.L., Cotton F.A. – 1968. – Vol. $231 - N_{2} 9$.

23. Brabant C. Structure cristalline du pentaphenylantimoine dans le solvate cyclohexanique (C6H5)5Sb·C6H12 / Brabant C., Blanck B., Beauchamp A.L. // Journal of Organometallic Chemistry – 1974. – Vol. 82 – № 2 – P.231–234.

24. Poddel'sky A.I. The nitro-substituted catecholates of triphenylantimony(V): Tetragonal pyramidal vs trigonal bipyramidal coordination / Poddel'Sky A.I., Baranov E. V., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Journal of Organometallic Chemistry – 2013. – Vol. 733 – P.44–48.

25. Alvarez S. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry / Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Llunell M., Avnir D. // Coordination Chemistry Reviews – 2005. – Vol. 249 – № 17–18 – P.1693–1708.

26. Brown I.D. On measuring the size of distortions in coordination polyhedra / Brown I.D. // Acta Crystallographica Section B Structural Science -2006. $-Vol. 62 - N_{2} 4 - P.692-694$.

27. Deacon G.B. Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbonoxygen stretching frequencies / Deacon G.B., Huber F., Phillips R.J. //

Inorganica Chimica Acta – 1985. – Vol. 104 – № 1 – P.41–45.

28. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry / K. Nakamoto / ed. P.R. Griffiths. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 415p.

29. Чупрунов Е.В. О количественных оценках симметричности кристаллических структур / Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. // Кристаллография – 1988. – Т. 33 – № 3 – С.759.

30. Chuprunov E. V. Fedorov pseudosymmetry of crystals: Review / Chuprunov E. V. // Crystallography Reports – 2007. – Vol. $52 - N_{2} 1 - P.1-11$.

31. Somov N. V. Pseudosymmetry software for studying the pseudosymmetry of crystal atomic structures / Somov N. V., Chuprunov E. V. // Crystallography Reports – 2014. – Vol. $59 - N \ge 1 - P.137 - 139$.

32. Groom C.R. The Cambridge structural database / Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials – 2016. – Vol. $72 - N \ge 2 - P.171 - 179$.

33. Agilent Technologies CrysAlisPro Software System / Agilent Technologies // Yarnton, Oxford, UK – 2014.

34. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / Sheldrick G.M. // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography – 2008. – Vol. $64 - N_{2} 1 - P.112-122$.

35. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An update / Farrugia L.J. // Journal of Applied Crystallography – 2012. – Vol. $45 - N_{2} 4 - P.849-854$.

36. Hübschle C.B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL / Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // Journal of Applied Crystallography – 2011. - Vol. 44 - N = 6 - P.1281-1284.

37. Macrae C.F. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures / Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Streek J. Van De // Journal of Applied Crystallography – 2006. – Vol. $39 - N_{2} 3 - P.453 - 457$.

38. Allen F.H. CIF applications. XV. enCIFer: A program for viewing, editing and visualizing CIFs / Allen F.H., Johnson O., Shields G.P., Smith B.R., Towler M. // Journal of Applied Crystallography -2004. - Vol. 37 - N 2 - P.335 - 338.

39. Westrip S.P. PublCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files / Westrip S.P. // Journal of Applied Crystallography – 2010. – Vol. 43 – N_{2} 4 – P.920–925.

40. Urusov V.S. Terms of parity and distortion of coordination polyhedra in inorganic crystal chemistry / Urusov V.S. // Journal of Structural Chemistry – 2014. – Vol. 55 – № 7 – P.1277– 1292.

41. Крамер Г. Математические методы статистики / Г. Крамер – Москва: Мир, 1975. – 648с.

42. Фаддеев М.А. Элементарная обработка результатов эксперимента / М. А. Фаддеев – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2004. Вып. 2 – 108с.